

Mößbauer- und Röntgenbeugungsuntersuchungen an frühgeschichtlichen Keramikscherben

Von Hans Kubsch, Eberhardt Fritzsich, Kurt Köhnke, Freiberg
und Dieter Kaufmann, Halle (Saale)

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

1. Einleitung

Bei der Erforschung der sozialökonomischen Verhältnisse des Menschen in ur- und frühgeschichtlichen Zeiten sind dem Archäologen mit seinen Methoden Grenzen gesetzt. In den letzten Jahren hat sich daher die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit anderen Gesellschaftswissenschaften und mit den verschiedensten Disziplinen der Naturwissenschaften immer stärker gefestigt, sind neue Bereiche für diese Kooperation erschlossen worden. Auch die Anwendung moderner physikalischer Verfahren hat der Archäologie viele Möglichkeiten eröffnet (vgl. hierzu beispielsweise Schlette 1975). Durch den Einsatz physikalischer Methoden der Altersbestimmung (^{14}C -Methode, Thermolumineszenz u. a. m.) und der Materialanalyse (optische, Röntgen- und γ -Spektroskopie, Massenspektroskopie) lassen sich archäologische Aussagen auf eine gesicherte Grundlage stellen (Staudt 1974, S. 137 ff.; Riederer 1981, S. 65 ff.). Diese Methoden gestatten nicht nur eine Datierung des archäologischen Materials, sondern sie ermöglichen auch Angaben zu seiner Provenienz und seinen Herstellungsbedingungen. Allerdings ist es beim gegenwärtigen Stand der Zusammenarbeit den Naturwissenschaften noch nicht in jedem Falle möglich, alle Fragen des Archäologen konkret zu beantworten. Sofern dies überhaupt möglich sein wird, fehlen in den meisten Fällen noch ausreichende Untersuchungsreihen, die zu Vergleichen herangezogen werden können. Wenn beispielsweise J. Schneider (1983, S. 168) in Verbindung mit einer schiebengedrehten Kanne aus Grab 14 des im folgenden zitierten völkerwanderungszeitlichen Gräberfeldes von Deersheim, Kr. Halberstadt, schreibt: „Bleibt noch die Frage nach einer einheitlichen Werkstatt, zu deren sicheren Beantwortung petrographische Untersuchungen notwendig sind“, so ist die Erwartungshaltung des Archäologen an den Naturwissenschaftler zweifellos zu groß. Zugleich macht diese Frage deutlich, daß die interdisziplinäre Kooperation zwischen Archäologie und Naturwissenschaften noch weiter zu festigen ist, auch um die Möglichkeiten beider Partner füreinander herauszustellen. Dazu gehört auch, daß neben die Klassifizierung eines Fundes nach archäologischen Kriterien in zunehmendem Maße die Charakterisierung eines Fundes nach seiner Materialzusammensetzung tritt, wobei zur Absicherung der erhaltenen Meßergebnisse meist der Einsatz mehrerer Analysenverfahren notwendig ist. Die Interpretation der Meßergebnisse erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen Archäologen und Naturwissenschaftlern.

In den letzten Jahren ist die erfolgreiche naturwissenschaftliche Bearbeitung ur- und frühgeschichtlicher Keramik sprunghaft angestiegen (stellvertretend seien hier Arbeiten von Hulthén 1977; Bareš/Lička/Růžičková 1981, S. 137–227; 1982, S. 121–240; Nungässer/Maggetti/Stöckli 1985, S. 7–39, genannt). Verstärkt wird dabei die Mößbauer-Spektroskopie in die Untersuchungen einbezogen, wobei diese Methode nicht allein auf die Keramik beschränkt bleibt (vgl. beispielsweise Longworth/Tennent/Tricher/Vaishnav 1982, S. 261–273; Literatur allgemein zur Mößbauer-Spektroskopie in: Art and Archaeology-technical abstracts).

In der vorliegenden Arbeit soll über Mößbauer- und Röntgenbeugungsuntersuchungen

an Tonscherben berichtet werden, die aus der Völkerwanderungszeit (Deersheim, Kr. Halberstadt) sowie aus der Römischen Kaiserzeit (Bornitz, Kr. Zeitz) stammen. Die Untersuchungen wurden zur Charakterisierung der Herstellungsbedingungen dieser frühgeschichtlichen Keramik durchgeführt.

Im folgenden werden zunächst kurz die Aussagemöglichkeiten und Grenzen von Mößbauer-Untersuchungen an Tonmineralen und an gebranntem Ton (Keramik) dargestellt und danach die Meßergebnisse an den untersuchten Proben mitgeteilt sowie im Hinblick auf ihre archäologischen Aussagemöglichkeiten diskutiert.

2. Mößbauerspektrometrische Charakterisierung von Tonmineralen und Keramikscherben

Die Untersuchung von alten Töpferwaren ist bisher das einzige Einsatzgebiet, das die Mößbauer-Spektrometrie in der Archäologie gefunden hat. Die ersten Untersuchungen stammen aus dem Jahre 1969 (Cousins/Dharmawardena 1969, S. 732 ff.). Das nach seinem Entdecker als Mößbauer-Effekt bezeichnete Resonanzphänomen stellt physikalisch die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung dar: Atomkerne im angeregten Zustand (Quelle) emittieren rückstoßfrei einen bestimmten Anteil von γ -Quanten, die von identischen, sich im Grundzustand befindlichen Atomkernen des Absorbers (Probe) resonant absorbiert werden. Infolge der extrem hohen Energieauflösung des Mößbauer-Effektes ist man in der Lage, sehr kleine Energieverschiebungen, wie sie durch die Hyperfeinwechselwirkungen der Absorberatome mit ihrer Umgebung zustandekommen, zu messen. Durch eine Relativbewegung der Quelle gegenüber dem Absorber kann man mit Hilfe des Dopplereffektes eine Energievariation der emittierten γ -Quanten erreichen und die Absorptionslinie mit der Emissionslinie abtasten. Dabei genügen bereits Relativgeschwindigkeiten zwischen Quelle und Absorber von einigen mm/s zur Energievariation. Trägt man in einem Diagramm die in einem γ -Strahlendetektor registrierte relative Transmission (Meßeffect) als Funktion der Relativgeschwindigkeit v auf, so erhält man ein Mößbauerspektrum. Von den Nukliden, an denen bisher der Mößbauereffekt gemessen wurde, spielt der 14,4 keV-Übergang des Nuklids ^{57}Fe eine dominierende Rolle. ^{57}Fe ist im natürlichen Isotopengemisch des Eisens zu 2,2 Prozent enthalten. Dieser Anteil reicht aus, um an eisenhaltigen Substanzen Mößbauer-Untersuchungen durchführen zu können.

Die Parameter, die man infolge der Hyperfeinwechselwirkungen der Mößbaueratome mit ihrer Umgebung aus den Mößbauer-Spektren erhalten kann, sind die Isomeriever-schiebung ΔE_{is} , die Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q} , das innere Magnetfeld H_{i} und die Linienbreite Γ .

Die Anwendung der Mößbauerspektrometrie auf die Untersuchung von Schichtsilikaten, zu denen die Tonminerale Kaolinit, Montmorillonit und Illit gehören, unterscheidet sich prinzipiell nicht von gleichartigen Untersuchungen an anderen eisenhaltigen Substanzen. Daher werden die Grundlagen der Mößbauerspektrometrie, die in vielen Monographien behandelt sind, hier nicht diskutiert, sondern es wird auf die vorhandene Literatur verwiesen (z. B. Barb 1980), speziell bei mineralogischen Anwendungen (Maddock 1972).

Tonscherben enthalten wie diejenigen Tonminerale, aus denen sie durch den Brennprozeß entstanden sind, Eisenatome in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen. Diese Eisenatome befinden sich wegen der unterschiedlichen kristallographischen Struktur der Tonbestandteile in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Mit Hilfe des Mößbauer-effektes werden die Hyperfeinwechselwirkungen der Eisenatome mit den benachbarten Atomen nachgewiesen und ermöglichen aus den Mößbauer-Parametern eine nähere strukturelle Charakterisierung von eisenhaltigen Tonbestandteilen.

Eisenatome, die in einem Schichtsilikat eine bestimmte Art von Gitterplätzen besetzen, ergeben als Mößbauerspektrum ein Dublett. Falls die Eisenatome unterschiedliche Gitter-

plätze besetzen, besteht das Mößbauerspektrum aus mehreren diskreten, sich überlagernden Dubletts, das man bei der Auswertung durch Rechneinsatz in seine Teilspektren zerlegen muß. In den Tonmineralen kommt Eisen durch Kationensubstitution von Al^{3+} bzw. Si^{4+} entweder als Fe^{3+} oder als Fe^{2+} auf Oktaeder- bzw. Tetraederplätzen vor. Da sich sowohl die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung von Fe^{3+} und Fe^{2+} signifikant unterscheiden, können der Wertigkeitszustand und die Koordination der Fe-Atome aus einem Mößbauer-Spektrum entnommen werden, woraus Aussagen über die Struktur der untersuchten Tonminerale und damit schließlich eine Analyse der eisenhaltigen Phasenbestandteile möglich wird. Aus den entsprechenden Intensitäten kann außerdem der relative Gehalt einer bestimmten Phase bestimmt werden.

Die natürlich vorkommenden Tone, die als Ausgangsmaterial für Töpferwaren Verwendung finden, sind jedoch mikrokristalline und in der Zusammensetzung nicht definierte Gemische von Tonmineralen. In den Tönen besitzen die Eisenatome wegen der schlechten Kristallinität bereits innerhalb einer bestimmten Mineralphase keine einheitliche kristallographische Umgebung mehr, so daß eine statistische Verteilung der Hyperfeinwechselwirkungen der Eisenatome vorliegt. Die Mößbauerspektren von Tönen bestehen daher aus breiten Dubletts. Das führt dazu, daß die sogenannte Fingerprint-Methode, d. h. die Zuordnung bestimmter Teilspektren zu gut kristallinen Tonmineralphasen, nicht mehr angewendet werden kann (Heller-Kallai/Rozenson 1981, S. 223 ff.).

Eine weitere Schwierigkeit bei der Interpretation von Mößbauer-Spektren gebrannter Tone bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung wird durch den Brennprozeß hervorgerufen. In Abhängigkeit von den Brennbedingungen kommt es mit zunehmender Temperatur zu Veränderungen der Mößbauer-Spektren, wie z. B. Mößbauer-Untersuchungen an thermisch behandelten phasenreinen Tonmineralen ergeben haben (Heller-Kallai/Rozenson 1981, S. 223 ff.; Coey 1975, S. 333 ff.). Dadurch wird es aber andererseits möglich, mit Hilfe des Mößbauereffektes Strukturänderungen in den Tonbestandteilen während des Brennprozesses zu verfolgen und Aussagen über die Herstellungsbedingungen der Keramik abzuleiten.

Was geschieht mikroskopisch bei einer Aufheizung von Tonproben bis zur Brenntemperatur? In dem für die Herstellung von Keramik in Frage kommenden Temperaturbereich, der sich bis etwa 1000 °C erstreckt, können verschiedene Prozesse nebeneinander oder auch einzeln ablaufen:

- Oxidation bzw. Reduktion des Eisens im Ton in Abhängigkeit von der Atmosphäre während des Brennvorganges,
- Abspaltung von OH-Gruppen aus dem Gitter (Dehydroxylierung), wobei die Schichtstruktur der Tonbestandteile erhalten bleibt. Das Gitter verbleibt in einem stark umgeordneten, teilweise sogar röntgenamorphen Zustand,
- Kationenwanderung von einem Gitterplatz zu einem anderen,
- teilweise oder völlige Zerstörung der zweidimensionalen Schichtsilikatstruktur.

Infolge zunehmender Unordnung im Tonmineralgitter und der nicht mehr einheitlichen Gitterplätze, die die Eisenatome einnehmen, vergrößern sich sowohl die Linienbreite als auch die Quadrupolaufspaltung der Mößbauer-Dubletts. Erst wenn bei Temperaturen über 1000 °C eine Rekristallisation der dehydroxylierten bzw. zerstörten Schichtsilikate zu dreidimensionalen Silikaten einsetzt (Mullit- und Cristobalitbildung), werden Linienbreite und Quadrupolaufspaltung wieder reduziert.

Aus den bisherigen Mößbauer-Untersuchungen, die über diese Problematik durchgeführt wurden, kann festgestellt werden, daß die Mößbauer-Spektrometrie wegen der Aussagemöglichkeiten über die Verteilung des Eisens in den verschiedenen Wertigkeitsstufen vor allem geeignet ist, Aussagen über die Atmosphäre während des Brennprozesses und damit über die Herstellungstechnologie zu treffen (Heller-Kallai/Rozenson 1981, S. 223 ff.).

Für diesen Zweck ist die Mößbauer-Spektrometrie in der archäologischen Forschung ein sehr zweckmäßiges Verfahren, wie Untersuchungen verschiedenster Keramik ergeben haben (Bouchez et al. 1974, S. 541 ff.; 1976, S. 861 ff.; Tominaga et al. 1977, S. 221 ff.; Kostikas et al. 1976, S. 241 ff.; Janot/Delcroix 1974, S. 557 ff.). Dagegen schließt die Ähnlichkeit der Mößbauer-Parameter von dehydroxylierten Tonproben ihren Einsatz zur Phasenanalyse des eingesetzten Rohmaterials (Fingerprint) und damit eine Bestimmung der Provenienz allein nach Mößbauer-Untersuchungen aus. Ohne die Kenntnis der Zusammensetzung des verwendeten Rohmaterials (Ausgangston) und seines Verhaltens beim Brennprozeß ist lediglich aus dem Vergleich der Mößbauer-Parameter von Tonscherben unterschiedlicher Proben aus den oben angeführten Gründen keine Aussage über deren phasenmäßige Zusammensetzung und damit Herkunft möglich. Wenn — wie das oft bei archäologischen Tonscherben der Fall ist — keine Möglichkeit besteht, auf ungebranntes Ausgangsmaterial zurückzugreifen und mittels Testbränden die Brennbedingungen im Labor nachzuvollziehen, um die Veränderungen der Mößbauer-Parameter verfolgen zu können, bleibt unseres Erachtens zur Klärung von Fragen der Provenienz nur der Einsatz weiterer, für diese Zwecke geeigneterer Analysenverfahren übrig. Aus diesem Grunde wurde von uns zur Charakterisierung des Probenmaterials neben der Mößbauer-Spektrometrie die Röntgenbeugung eingesetzt, die die Analyse aller kristallinen Bestandteile (Phasen) von Tonen bzw. Tonscherben ermöglicht und außerdem nicht nur auf eisenhaltige Bestandteile beschränkt ist. Sie gestattet damit auch die Bestimmung von Flußmittel- und Magerungsbestandteilen der Keramik, wie z. B. Feldspäte und Quarz. Allerdings hat die Röntgenbeugung auch einen entscheidenden Nachteil: nichtkristalline (d. h. röntgenamorphe) und sehr stark gestörte Phasen können nicht nachgewiesen werden, da sie im Untergrund des Röntgensignals verschwinden. Diese Einschränkung gibt es dagegen beim Mößbauer-Effekt nicht. Insofern ist sein Einsatz bei Untersuchungen von Tonscherben besonders günstig, denn beim Brennen von Keramik können durch die bereits oben erwähnten Prozesse röntgenamorphe Bestandteile und glasartige Phasen entstehen, deren Veränderungen durch Temperatur und Atmosphäre aus den Mößbauer-Parametern verfolgt werden können.

Wertvolle Informationen über den Herstellungsprozeß erhält man außerdem dadurch, daß vorhandene Scherben unter definierten Bedingungen im Labor nachgebrannt werden. Für ausgewählte Keramikproben wurde dieses Verfahren von uns eingesetzt, da wir keine Ausgangstone für Testbrände zur Verfügung hatten.

3. Untersuchungsergebnisse an frühgeschichtlichen Keramikscherben aus Bornitz und Deersheim

3.1. Die untersuchten Proben und deren archäologische Charakterisierung

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie sollen langfristig Tonscherben der Linienbandkeramik, der Stichbandkeramik, der Rössener, Bernburger und der Aunjetitzer Kultur aus dem Bereich einer neolithischen Siedlung und eines frühbronzezeitlichen Gräberfeldes auf der „Vosswehle“ bei Eilsleben, Kr. Wanzleben, Keramik der Bernburger und der Kugelamphorenkultur aus einer neolithischen Siedlung in der „Döhlauer Heide“ bei Halle (Saale), der Tiefstichkeramik aus dem Everstorfer Forst, Kr. Grevesmühlen, und von Stralendorf, Kr. Schwerin, Scherben aus der Römischen Kaiserzeit von Bornitz, Kr. Zeitz, von Beigabengefäßen aus einem völkerwanderungszeitlichen Gräberfeld von Deersheim, Kr. Halberstadt, und von einem völkerwanderungszeitlichen Drehscheibengefäß von Obermöllern, Kr. Naumburg, untersucht werden.

Zunächst werden hier erste Ergebnisse an Keramikproben von Bornitz und Deersheim

vorgelegt. Die Scherben von Bornitz stammen aus Lesefundkollektionen aus dem Bereich eines hermundurischen Urnengräberfeldes bei Bornitz, Kr. Zeitz (Fdpl. 1; Mbl. 2874 (4938), N 4,4—4,8; O 0,3—0,8 cm, Gemeindegiesgrube am Floßgraben; LM Halle 40:36 b; Datierung: frühe Römische Kaiserzeit), das T. Voigt (1976, S. 193, 320) in die Spätlatène- und augusteische Zeit bis in den Anfang des 2. Jh. datiert. Nach der Zusammensetzung der Grabbeigaben wurde hier die Beisetzung einer Adelsfamilie mit einer Gefolgschaft und „Zu- oder Untergeordneten“ erschlossen (Voigt 1976, S. 265). Vom Gräberfeld liegt nicht nur handgearbeitete, sondern auch scheibengedrehte Tonware vor.

Auf der Suche nach der zum Gräberfeld gehörenden Siedlung wurde ein zweiter Fundkomplex etwa 400 m südöstlich von Fdpl. 1 am südlichen Dorfrand von Bornitz im Bereich einer alten Gemeindegiesgrube (Fdpl. 2; Mbl. 2875 (4939), N 6,0—6,5; O 0,3 cm; LM Halle 40:45 b; Datierung: Römische Kaiserzeit) geborgen (Voigt 1976, S. 175; Blatt 51 der Ortsakte Bornitz im Landesmuseum Halle). Neben Scherben der frühen Römischen Kaiserzeit fanden sich offensichtlich auch solche der entwickelten Römischen Kaiserzeit und des Mittelalters. „Sie sagen jedoch für die Annahme eines ehemaligen Siedelplatzes des 1. und 2. Jh. daselbst zu wenig aus. Somit ist die zum kaiserzeitlichen Gräberfeld gehörende Siedlungsstelle noch unbekannt“ (Voigt 1976, S. 308).

Acht weitere Proben stammen von Beigabengefäßen eines kleinen völkerwanderungszeitlichen Gräberfeldes mit 59 Fundkomplexen des ausgehenden 5. bis zur zweiten Hälfte des 6. Jh., das in den Jahren 1964 bis 1971 auf dem Grandberg nördlich bis leicht nordwestlich von Deersheim, Kr. Halberstadt (Fdpl. 8; Mbl. 2232 (4030), N 4,4; O 13,8 cm), ausgegraben wurde. Neben 18 Brand- und 24 Körpergräbern konnten auch 6 Pferde- und 2 kombinierte Körpergräber mit Pferden erfaßt werden (Schneider 1983, S. 78 ff.). Zu den z. T. reich ausgestatteten Grabfunden gehören importierte Gegenstände wie Glasgefäße, Bronzebecken, Münzen, Silberlöffel und ein Terra-sigillata-Gefäß. Andere Grabbeigaben (Rechteckfibel, Trense, Kästchen u. a. m.) zeugen von den Fertigkeiten einheimischer Handwerker, wenn sie auch gegenüber Produkten aus den Handwerkszentren der Völkerwanderungszeit einen eher provinziellen Eindruck machen (Schneider 1983, S. 182 ff.). Unter den Beigabengefäßen befinden sich neben der Terra-sigillata-Schale provinziäl-römischer Provenienz scheibengedrehte und handgeformte Tonware aus einheimischer Produktion (Schneider 1983, S. 130 ff.). Diese Keramikvielfalt bietet sich geradezu für naturwissenschaftliche Untersuchungen an, um Angaben zur Herstellungs- und Brenntechnologie sowie möglicherweise auch Anhaltspunkte zu den Handelsbeziehungen zu erhalten. Im folgenden werden sämtliche untersuchten Keramikproben vorgestellt:

1. Bornitz, Kr. Zeitz, Probe B 13: Dunkelgraue Scherbe mit kleinen Quarzkörnern; außen schwarz. LM Halle 40:36 b. Lit.: Voigt 1976, S. 174 f.
2. Bornitz, Kr. Zeitz, Probe B 14: Graubraune Scherbe mit dünner hellbrauner Außenschicht mit groben Quarzkörnern. LM Halle 40:45b. Lit.: Voigt 1976, S. 175, 308.
3. Deersheim, Kr. Halberstadt, Probe D 5: Harte, dunkelgraue Scherbe mit dünner hellbrauner Außenschicht, durchsetzt mit kleinen Quarzkörnern. Die Scherbe stammt von einem eiförmigen Topf mit kurzem Trichterrand und abgesetztem Standboden. Oberfläche mit unregelmäßigen Kammstrichen, rau, gelblich bis grauschwarz, sehr hart gebrannt; vermutlich einheimische Produktion. Datierung: Letztes Viertel oder Ende des 5. Jh. Grab 1 (Brandgrab). LM Halle 70:155 b. Lit.: Schneider 1983, S. 148 f., 247 (Typ II 1), Abb. 68,6 und Taf. 6,3.
4. Deersheim, Kr. Halberstadt, Probe D 6: Schwarzglänzende Scherbe, im Bruch dunkelgrau, von einer kleinen Schale mit senkrechten Riefen, fragmentarisch geborgen. Oberfläche tief-schwarz, geglättet, gelblichgrau, fein, weich; einheimische Produktion. Datierung: etwa 500 bis Ende des 6. Jh. Grab 10 (Körpergrab). LM Halle 70:168 a. Lit.: Schneider 1983, S. 136 f., 255 (Typ I 4), Abb. 76,8.
5. Deersheim, Kr. Halberstadt, Probe D 7: Rotbraune Scherbe von einer Terra-sigillata-Schale mit Rädchenmuster, fragmentarisch geborgen. Oberfläche rot, glatt, fein, hart; provinziäl-römische Provenienz. Datierung: letztes Drittel bzw. Viertel des 4. Jh. bis frühes 5. Jh., als

- Altgegenstand in das Grab gelangt, das in die Zeit um 500 bzw. in den Beginn des 6. Jh. zu datieren ist. Grab 10 (Körpergrab). LM Halle 70:168 b. Lit.: Schneider 1983, S. 169, 255 (Typ III 6), Abb. 76,7.
6. Deersheim, Kr. Halberstadt. Probe D 8: Graue Scherbe, im Bruch hellgrau mit mittelgroßen Quarzkörnern, von einer schiebengedrehten Kanne mit Kleeblattmündung. Oberfläche grau, rau, grob, hart; Herkunft? Datierung: um 500 u. Z. Grab 14 (Körpergrab). LM Halle 70:172,3. Lit.: Schneider 1983, S. 166–168, 263 (Typ III 4), Abb. 81,2 und Taf. 7,4. Nach J. Schneider (1983, S. 166–168) ist die Kanne auf einer schnellrotierenden Töpferscheibe hergestellt und reduzierend gebrannt worden. J. Schneider spricht von einheimischer Produktion, für die Gefäßvorbilder im Rheinland existiert haben sollen, da einheimische Vorformen fehlen.
 7. Deersheim, Kr. Halberstadt. Probe D 9: Dunkelgraue, rauhe Scherbe mit dünner mittelbrauner Außenseite, gemagert mit mittelgroßen Quarzkörnern, hart gebrannt, von einem hohen Kumpf mit paarigen Dellen auf der Schulter. Oberfläche rötlich bis schwarz, rau, grob, sehr hart; vermutlich einheimische Produktion. Datierung: um 500 u. Z. Grab 14 (Körpergrab). LM Halle 70:172,5. Lit.: Schneider 1983, S. 155 f., 263 (Typ II 13), Abb. 80,3 und Taf. 7,5. J. Schneider (1983, S. 155/6) hebt die Widerstandsfähigkeit des Gefäßes hervor; für das handgearbeitete Gefäß gibt es seiner Meinung nach keine oder kaum Parallelen.
 8. Deersheim, Kr. Halberstadt. Probe D 10: Hellbraune Scherbe mit dunkelgrauem Kern, der grobe Quarzkörner enthält, von einem mittelgroßen Kumpf mit Rauhung und Kammschrauf. Oberfläche sehr rau, gelblich bis grauschwarz, grob, hart; einheimische Produktion. Datierung: um 500 u. Z. Grab 15 (Körpergrab). LM Halle 70:173,4. Lit.: Schneider 1983, S. 153 f., 268/9 (Typ II 10), Abb. 85,8 und Taf. 8,5. J. Schneider (1983, S. 153) hebt die Widerstandsfähigkeit des Gefäßes hervor, das im Gegensatz zu den übrigen Beigabengefäßen in Grab 15 keine Oberflächenverwitterung aufweist.
 9. Deersheim, Kr. Halberstadt. Probe D 11: Dunkelbraun durchgefärbte, feinkörnig gemagerte Scherbe von einem gedrehten Ringgefäß mit Vogel und Becher, Kopf- und Schwanzpartie des Vogels beschädigt. Oberfläche außen grauschwarz, glänzend, innen rötlich, fein hart; Herkunft? Datierung: um 500 u. Z. Grab 15 (Körpergrab). LM Halle 70:173,5. Lit.: Schneider 1983, S. 159–165, 269 (Typ III 2, auf S. 269 irrtümlich III 3), Abb. 87 und 88,11 sowie Taf. 8,6. J. Schneider (1983, S. 159 ff.; Abb. 15 auf S. 160) weist auf ein ähnliches, allerdings handgearbeitetes Ringgefäß von Oberröblingen, Kr. Eisleben, hin. Er bringt diese Gefäße mit dem „Frühlingskult“ in Verbindung. Der Becher des Ringgefäßes von Deersheim weist Glättmuster auf. Bei der Restaurierung dieses Gefäßes wurde festgestellt, daß alle drei Teile, Ring, Becher und Vogel, getrennt auf der Drehscheibe hergestellt worden sind.
 10. Deersheim, Kr. Halberstadt. Probe D 12: Dunkelgrau durchgefärbt, sehr feinkörnig gemagerte Scherbe einer thüringischen Drehscheibenschale mit Einglättmuster. Oberfläche grauschwarz, geglättet, Ornament stumpf, fein, weich; einheimische Produktion. Datierung: 1. Hälfte des 6. Jh. Grab 40 (Körpergrab). LM Halle 70:200 c. Lit.: Schneider 1983, S. 157 f., 285 (Typ III 1), Abb. 103,2 und Taf. 12,3.

Die Proben D 7, D 8, D 11 und D 12 stammen von schiebengedrehten Gefäßen, alle übrigen von handgeformter Tonware. Weitere Proben konnten Nachbränden der Drehscheibenware (= Probe D 8) und einer handgefertigten Ware (= Probe D 10) entnommen werden. Sie wurden in einem Elektroofen mit Luft oxidierend gebrannt¹ (Tab. 1). Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Scherben von rezenten Ziegelei-Erzeugnissen untersucht, die ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt sind.

¹ Für die Durchführung der Nachbrände sind wir L. Jackstell (Sektion Verfahrens- und Silikattechnik der Bergakademie Freiberg) zu Dank verpflichtet.

Tab. 1. Nachbrände und Vergleichsproben

Probenbezeichnung	Brennbedingungen	visuelle Beschreibung
D 8	6 h bei 800 °C	durchgängig dunkelgrau gefärbt
D 8	6 h bei 900 °C	rotbraun
D 10	6 h bei 800 °C	} hellbraun durchgefärbt
D 10	12,5 h bei 800 °C	
D 10	6 h bei 900 °C	rotbraun
Bl	Ziegeleierzeugnisse werden zwischen 800 °C und 1000 °C in Luft gebrannt	hellbraun durchgefärbter Blumentopf
Dz (h)		hellbrauner Dachziegel (dunkler als Blumentopf)
Oz (h)		rotbrauner Dachziegel beide Dachziegel stammen aus derselben Charge des VEB Cretzschwitzer Ziegelwerke (Kr. Gera)

3.2. Mößbauerspektrometrische Untersuchungen

3.2.1. Experimentelles und Auswertung

Die Mößbauer-Spektren wurden mit einem im KFKI Budapest gefertigten Spektrometer aufgenommen. Die Messungen der Proben erfolgten in Transmissionsanordnung bei konstanter Beschleunigung im time-mode-Verfahren. Als Quelle diente ^{57}Co in einer Cr-Matrix mit einer Aktivität von 10 mCi. Der γ -Strahlendetektor ist ein Xe-gefülltes Proportionalzählrohr, dem ein Vielkanalanalysator zur Speicherung der Meßdaten nachgeschaltet ist. Die Geschwindigkeitseichung der Mößbauer-Spektren erfolgt mit einer Armco-Fe-Folie.

Die Meßproben aus den vorhandenen Keramikscherben wurden für die Mößbauer-Absorptionsmessungen in folgender Weise präpariert: Ein visuell ausgewählter, für die Scherbe charakteristischer Teil wurde in einem Achatmörser zerkleinert. Die mit einem Sieb der Maschenweite 30 μm erhaltenen Proben wurden dann, um Textureffekte zu vermeiden, sorgfältig mit Polyäthylenpulver als Inertsubstanz gemischt und anschließend wegen der besseren Handhabung zu einer Tablette mit 1 cm Durchmesser verpreßt. Die für eine solche Tablette benötigte Probenmenge beträgt 314 mg. Es ist prinzipiell auch möglich, mit kleineren Substanzmengen auszukommen. Dadurch vergrößert sich die Meßzeit, die bei uns in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt unserer Proben zwischen 12 und 24 h lag.

Sämtliche Mößbauer-Spektren wurden mit einem modifizierten Rechnerprogramm nach W. Brückner und E. Wieser (1971, S. 31 ff.) in ihre Teilspektren zerlegt. Eine gute Anpassung der berechneten Teilspektren an jedes Meßspektrum wurde durch statistische Prüfverfahren (χ^2 -Test, Vorzeichenwechsel- und Vorzeichensummentest) sichergestellt.

3.2.2. Ergebnisse

Die Mößbauer-Spektren von Keramikscherben sind aus den bereits im Abschnitt 2 aufgeführten Gründen Überlagerungen aus breiten Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Dubletts, teilweise besitzen sie noch einen Sextettanteil (nur bei den Proben D 7 und D 11). Die nach der Teilspektrenzerlegung erhaltenen Mößbauer-Parameter der Keramikscherben aus Deersheim und Bornitz sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Mößbauer-Parameter der Originalscherben

Probe und Machart	Fe ³⁺ -Dublett			Fe ²⁺ -Dublett			Sextett		H _T kOe	Fe ³⁺ /Fe ges.	
	ΔE_{is} mm/s	ΔE_Q mm/s	Γ mm/s	ΔE_{is} mm/s	ΔE_Q mm/s	Γ mm/s	ΔE_{is} mm/s	ΔE_Q mm/s			
B 11 (H)	0,357 (15)	0,768 (13)	0,704 (29)	1,124 (24)	2,234 (49)	0,440 (49)				0,777 (51)	
B 12 (H)	0,359 (13)	0,752 (30)	0,664 (23)	1,097 (12)	2,250 (24)	0,644 (19)				0,457 (21)	
Mittelwert	0,358 (14)	0,760 (21)		1,111 (18)	2,292 (37)						
D 5 (H)	0,352 (16)	0,812 (29)	0,633 (33)	1,112 (30)	2,263 (42)	0,485 (40)				0,755 (48)	hand- geformte Ware
D 6	0,374 (13)	0,884 (23)	0,684 (16)	1,097 (30)	2,328 (35)	0,506 (39)				0,805 (25)	
D 9	0,358 (15)	0,822 (27)	0,648 (11)	1,101 (20)	2,291 (42)	0,475 (43)				0,843 (24)	
D 10	0,375 (10)	0,886 (17)	0,680 (19)	1,115 (18)	2,423 (26)	0,500 (20)				0,767 (25)	
Schale (D)	0,382 (4)	0,840 (7)	0,580 (10)	1,069 (10)	2,523 (20)	0,487 (26)				0,783 (21)	
Mittelwert	0,368 (11)	0,849 (31)		1,099 (16)	2,366 (95)						
Vogelgefäß (D)	0,350 (5)	0,749 (4)	0,550 (14)	1,000 (49)	2,602 (102)	1,183 (143)	0,765 (59)	-0,125 (59)	513 (5)	0,737 (76)	
D 8 (D)	0,260 (14)	0,597 (26)	0,477 (45)	0,747 (10)	1,127 (13)	1,591 (14)	0,518 (47)			0,153 (22)	Dreh- scheiben- ware
						1,838 (14)	0,798 (28)				
D 7											
RT	0,252 (15)	0,813 (15)	0,551 (15)				0,396 (6)	-0,095 (6)	507 (1)	0,641 (29)	Terra sigillata
NT	0,370 (3)	0,893 (6)	0,598 (9)				0,499 (4)	-0,078 (4)	528 (1)	0,631 (25)	

ΔE_{is} ist relativ zu \leftarrow -Fe angegeben (...)-bezeichnet Standardabweichung in Vielfachen der letzten Stelle (H)-Handgeformte Tonware, (D)-Drehscheiben-Keramik

Nach Auswertung der Messungen lassen sich 4 Kategorien von Mößbauer-Spektren feststellen:

- Die handgeformte Ware besteht aus einem Fe³⁺- und einem Fe²⁺-Dublett, wobei der Fe³⁺-Anteil dominiert.
- Bei der Drehscheibenware (D 8) überwiegt der Fe²⁺-Anteil. Erst unter der Annahme zweier Fe²⁺-Dubletts neben einem Fe³⁺-Dublett konnte das Spektrum vernünftig angepaßt werden.
- Die Terra sigillata zeigt nur noch ein Fe³⁺-Dublett sowie einen Sextettanteil.
- Das Vogelgefäß (D 11) besitzt neben einem dominierenden Fe³⁺- und einem schwachen Fe²⁺-Anteil auch eine sehr schwache Sextettandeutung.

In Abb. 1 sind typische Mößbauer-Spektren für eine handgeformte Scherbe (Probe D 9), die Drehscheibenware (Probe D 8), die Terra sigillata (Probe D 7) und das Vogelgefäß (Probe D 11) gezeigt. Die Balkendiagramme charakterisieren die entsprechenden Teilspektren, die durch die maschinelle Spektrenberechnung erhalten wurden. Sie geben die Linienlage der Fe²⁺- und Fe³⁺-Dubletts an. Ihre Höhe deutet die relative Intensität der entsprechenden Teilspektren an. Der Linienabstand der Dublettlinien ist ein Maß für die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , während aus dem Linienschwerpunkt eines Dubletts seine Isomeriewerschiebung ΔE_{is} berechnet wird. Diese Angaben sind für einen qualitativen Vergleich der verschiedenen Spektren gut geeignet. Die genauen Zahlenwerte der Mößbauer-Parameter sind jedoch aus Tab. 2 zu entnehmen. Durch die gewählten Aufnahmebedingungen erscheinen in der Terra-sigillata-Probe nur die beiden inneren Linien des Sextetts. Deshalb ist in Abb. 2 noch einmal das vollständige Spektrum dargestellt worden.

Außer bei der Terra sigillata und dem Vogelgefäß mit ihren Sextettanteilen sind bei allen anderen Keramikproben nur zentrale Fe²⁺- und Fe³⁺-Dubletts vorhanden, die das in die Silikatmatrix eingebaute Eisen charakterisieren. Die Zuordnung zur entsprechenden Wertigkeitsstufe des in die Silikate eingebauten Eisens (Fe³⁺ oder Fe²⁺) gewinnt man aus den Werten für die Isomeriewerschiebung ΔE_{is} und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q .

a) Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und Linienbreite der Dubletts

Für dreiwertiges Eisen mit einer Elektronenkonfiguration 3d⁵ liegen die Isomeriewerschiebungen in einem Bereich von 0,2 ... 0,6 mm/s relativ zu metallischem Eisen als Bezugssubstanz, während für zweiwertiges Eisen (3d⁶) die Isomeriewerschiebungen 0,7 ... 1,4 mm/s betragen (z. B. Gütlich 1975, S. 53).

Gleiche Isomeriewerschiebungen weisen auf gleiche Koordination der Fe-Atome im Untersuchungsmaterial hin. Im Rahmen der Fehlergrenzen besitzen die Proben der hand-

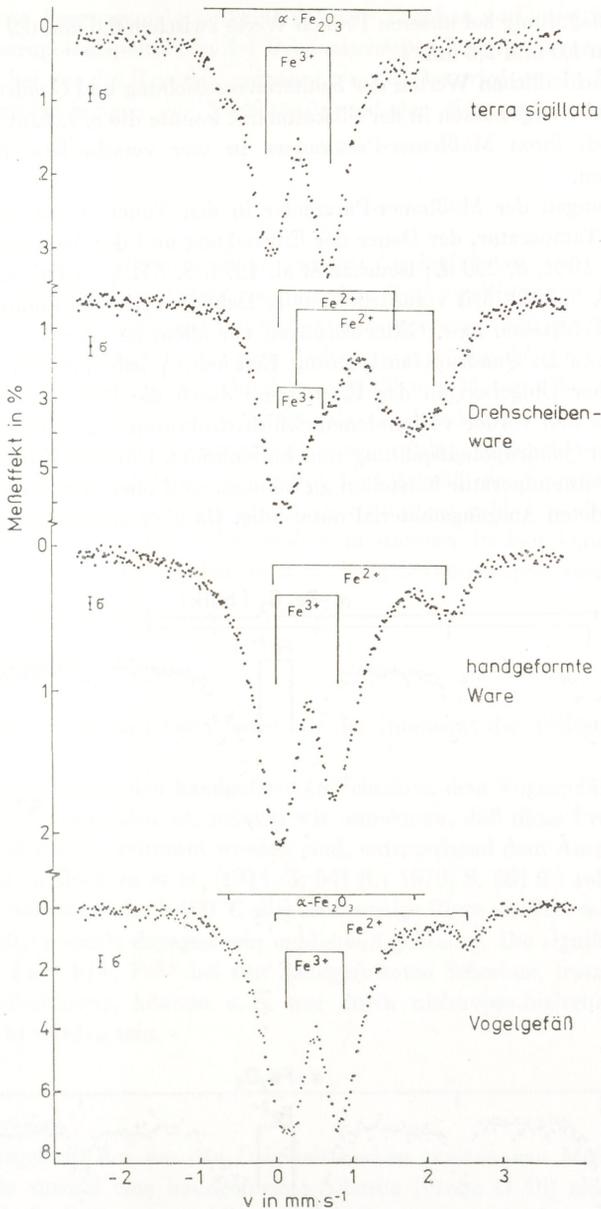


Abb. 1. Mößbauerspektren der Originalscherben. Oben: Terra sigillata (D 7); 2. von oben: Drehscheibenware (D 8); 2. von unten: handgeformte Ware (D 9); unten: Vogelgefäß (D 11)

geformten Ware und das Vogelgefäß gleiche Isomerieverschiebungen sowohl für den Fe³⁺- als auch für den Fe²⁺-Anteil in der Silikatmatrix. Dagegen zeigen die Drehscheibenware (D 8) und die Terra sigillata signifikante Unterschiede zur handgeformten Ware. Das äußert sich bei beiden Proben im Fe³⁺-Dublett. Bei der Terra sigillata fehlt das zweiwertige Eisen völlig, während Fe²⁺ in der Drehscheibenware (D 8) zwei Möglichkeiten der Besetzung von Gitterplätzen besitzt. In allen Proben unterschieden sich wiederum Fe³⁺ und Fe²⁺ in charakteristischer Weise durch ihre Quadrupolaufspaltung: Für dreiwertiges Eisen hat

die Quadrupolaufspaltung bei unseren Proben Werte zwischen 0,6 und 0,9 mm/s, bei Fe^{2+} dagegen zwischen 1,5 und 2,6 mm/s.

Aus den unterschiedlichen Werten der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung für zwei- und dreiwertiges Eisen in der Silikatmatrix konnte die o. g. Einteilung der Keramikscherben nach ihren Mößbauer-Parametern in vier verschiedene Kategorien vorgenommen werden.

Die Veränderungen der Mößbauer-Parameter in den Tonen durch den Brennprozeß hängen von der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und der Atmosphäre ab (Heller-Kallai/Rozenson 1981, S. 223 ff.; Bouchez et al. 1974, S. 541 ff.; 1976, S. 861 ff.; Janot/Delcroix 1974, S. 557 ff.). Mit voranschreitender Dehydroxylierung kommt es wegen des Auftretens von Fehlstellen bzw. Gitterstörungen vor allem zu einer Linienverbreiterung und einer Zunahme der Quadrupolaufspaltung. Erst beim Wiederauftreten wohldefinierter kristallographischer Umgebungen der Eisenatome durch die Bildung dreidimensionaler Silikatphasen aus den vorher vorhandenen Schichtstrukturen zeigt sich eine signifikante Erniedrigung von Quadrupolaufspaltung und Linienbreite. Um eine Korrelation zwischen ΔE_Q und der Brenntemperatur herstellen zu können, sind aber Brennversuche im Labor mit dem verwendeten Ausgangsmaterial notwendig. Da über das zur Herstellung unserer

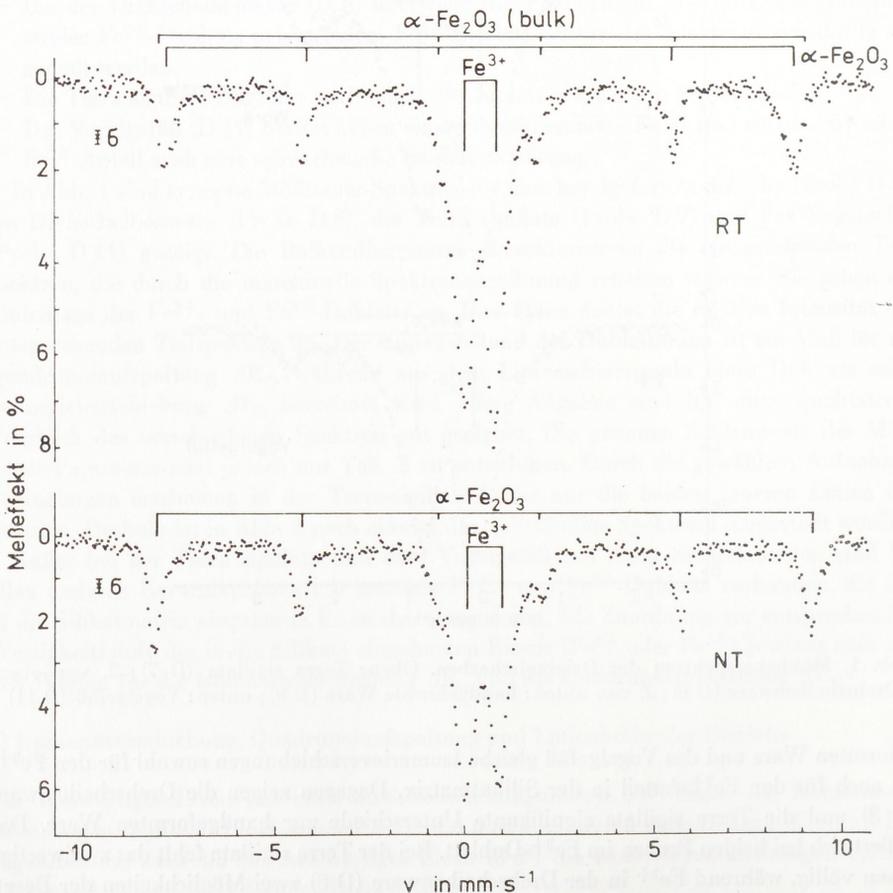


Abb. 2. Mößbauerspektren der Terra-sigillata-Scherbe bei Zimmertemperatur (RT) und bei Stickstofftemperatur (NT)

Proben verwendete Ausgangsmaterial keine näheren Angaben vorliegen, können wir vorerst aus den Quadrupolaufspaltungen der Originalscherben keine Aussagen über die Temperatur machen, bei der die Keramik gebrannt wurde. Das wird erst in Verbindung mit den Mößbaueruntersuchungen der Nachbrände und den Röntgenbeugungsuntersuchungen möglich.

b) Sextettanteil

Der Sextettanteil in der Terra sigillata und im Vogelgefäß konnte mößbauerspektrometrisch als $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) bestimmt werden. Gutkristallines $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (als bulk-Material in Abb. 2 bezeichnet) besitzt bei Zimmertemperatur (RT) ein inneres Magnetfeld von $H_i = 515$ kOe, dessen magnetische Aufspaltung größer als das in den Tonproben vorhandene, gestörte $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist. Durch eine Mößbauer-Messung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (NT = 77 K) konnte das Vorhandensein sehr kleiner Partikelgrößen, die zum sogenannten Superparamagnetismus führt, ausgeschlossen werden. Bei vorhandenem Superparamagnetismus hätte sich die Intensität des Sextettanteils bei Temperaturerniedrigung erhöhen müssen. Sie ist aber konstant geblieben. Das im Vergleich zu bulk-Material reduzierte innere Magnetfeld in unseren Proben kann beispielsweise durch Al-Substitution oder Leerstellen im $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ hervorgerufen worden sein (Janot/Delcroix 1974, S. 557 ff.).

c) Teilspektrenintensitäten

Der Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Gehalt kann leicht aus der Intensität der Teilspektren bestimmt werden.

Da zweiwertiges Eisen in den handgeformten Scherben, dem Vogelgefäß und der Drehscheibenware (D 8) vorhanden ist, müssen wir annehmen, daß diese Proben mehr oder weniger stark reduzierend gebrannt worden sind, entsprechend dem Anteil an zweiwertigem Eisen. Nach R. Bouchez et al. (1974, S. 541 ff.; 1976, S. 861 ff.) soll beim Brennen von Ton in Luft bereits oberhalb 400 °C alles zweiwertige Eisen oxidiert sein.

Die Terra sigillata wurde dagegen rein oxidierend gebrannt. Die signifikanten Gehaltsunterschiede an Fe^{3+} bzw. Fe^{2+} bei den handgeformten Scherben, trotz ansonsten gleicher Mößbauer-Parameter, können u. E. nur durch nichtreproduzierbare Brennbedingungen verursacht worden sein.

d) Nachbrände

Um die Aussagekraft der aus den Originalscherben gewonnenen Mößbauer-Daten zu erhöhen, wurden sowohl eine handgeformte Scherbe (Probe D 10) als auch die Drehscheibenware (Probe D 8) unter oxidierenden Bedingungen nachgebrannt (siehe Tab. 1). Die Veränderungen der entsprechenden Originalscherben sind aus der Abb. 3 deutlich zu erkennen. Die Mößbauer-Parameter dieser Proben sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Bei der handgeformten Ware liegt durch die oxidierende Atmosphäre das gesamte Eisen nach 6 h Brenndauer bei 800 °C in dreiwertiger Form vor, ohne daß eine Steigerung der Brenndauer noch Veränderungen der Mößbauer-Parameter hervorruft. Die Quadrupolaufspaltung des Fe^{3+} -Dubletts erreicht, wie auch von R. Bouchez et al. (1974, S. 541 ff.; 1976, S. 861 ff.) sowie C. Janot und P. Delcroix (1974, S. 557 ff.) beschrieben, einen Wert von 1,3 mm/s infolge der starken Dehydroxylierung der Tonminerale. Das Tongitter ist sehr stark gestört mit einer Vielzahl von Defekten. Die Linienbreite hat aus den gleichen Gründen ebenfalls zugenommen. Der bei weiterer Temperaturerhöhung auf 900 °C

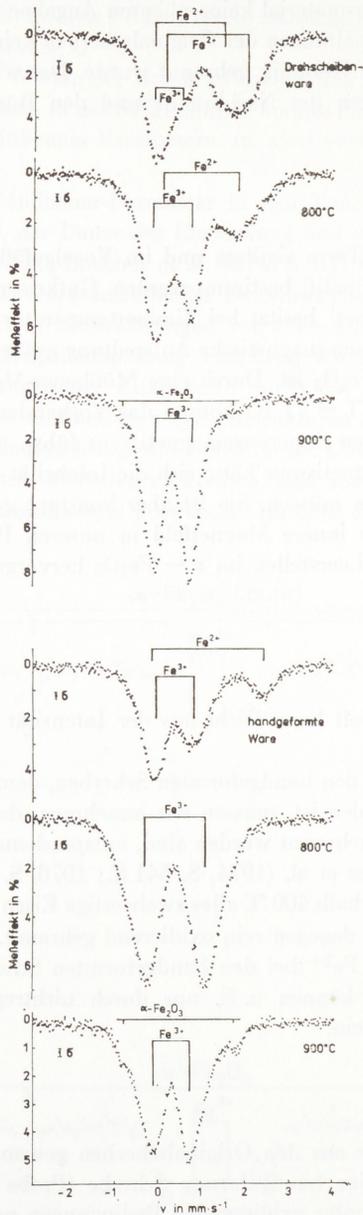


Abb. 3. Mößbauerspektren der Nachbrände. Oben: Drehscheibenware (D 8); unten: handgeformte Ware (D 10)

Tab. 3. MöBbauer-Parameter der Nachbrände und Vergleichsproben

Probe	Fe ³⁺ -Dublett		Fe ²⁺ -Dublett		Γ mm/s	Sextett Hi kOe	Fe ³⁺ /Fe _{egs}
	ΔE_{is} mm/s	ΔE_Q mm/s	ΔE_{is} mm/s	ΔE_Q mm/s			
D 10/800 °C	0,367 (3)	1,344 (5)	0,763 (8)	—	—	—	1
D 10/900 °C	0,297 (3)	0,902 (2)	0,627 (8)	—	—	488 (5) *	0,943 (22) **
D 8/800 °C	0,296 (4)	0,825 (8)	0,512 (10)	1,696 (17)	0,922 (30)	—	0,517 (22)
D 8/900 °C	0,270 (2)	0,815 (4)	0,489 (6)	—	—	485 (5) *	0,998 (15)
Bl	0,257 (7)	0,894 (7)	0,551 (12)	—	—	—	1
Dz (h)	0,311 (8)	0,874 (29)	0,583 (22)	—	—	494 (5) *	0,979 (56) **
Dz (d)	0,293 (14)	0,805 (14)	0,598 (25)	—	—	506 (5) *	0,837 (66) **

* aus den beiden zentralen Sextettlinien bestimmt

** Intensität des Fe³⁺-Dubletts im Vergleich zur Intensität der beiden zentralen Sextettlinien

deutliche Abfall von ΔE_Q auf 0,9 mm/s und von I auf 0,63 mm/s ist ein Anzeichen für eine beginnende Rekristallisation. Außerdem bildet sich bei dieser Temperatur bereits $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Die bei 800 °C an Luft nachgebrannte Drehscheibenware zeigt ein deutliches Absinken des Fe^{2+} -Gehaltes. Indirekt bestätigt dieses Verhalten damit auch das Brennen der Originalscherbe unter stark reduzierenden Bedingungen. Allerdings reichten Brenntemperatur und -dauer des Nachbrandes nicht aus, um eine vollständige Oxidation des Eisens zu erreichen. Beim Fe^{3+} -Dublett ist in Abhängigkeit von der Brenntemperatur ein analoger, aber bei weitem nicht so deutlicher Verlauf hinsichtlich der Quadrupolaufspaltung und Linienbreite wie an der nachgebrannten handgeformten Scherbe festzustellen. Nach 6 h Brenndauer bei 900 °C ist alles zweiwertige Eisen oxidiert, ohne daß die Quadrupolaufspaltung des Fe^{3+} -Dubletts Werte über 1 mm/s angenommen hat. Eine beginnende Bildung von $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ deutet sich bei dieser Temperatur im Mößbauerspektrum durch die intensitätsschwachen mittleren Sextettlinien an.

e) Proben aus rezentem Ton (Ziegeleierzeugnisse)

Proben, die aus rezentem Ton gebrannt wurden (Blumentopfscherbe, Dachziegel), zeigen in den Mößbauer-Spektren (siehe Abb. 4) einen analogen Verlauf wie die Nachbrände des handgeformten Scherbens D 10. Die Spektrenparameter sind in Tab. 3 enthalten.

Das Eisen ist in der Silikatmatrix nur noch in dreiwertiger Form vorhanden, weil Ziegeleierzeugnisse oxidierend gebrannt werden. Eine Spektrenformänderung vom Fe^{3+} -Dublett zum Fe^{2+} -Dublett mit zunehmendem Sextettanteil ist somit allein durch zunehmende Brenntemperatur bedingt, die bei Ziegeleierzeugnissen zwischen 800 °C und 1000 °C liegen. Rein makroskopisch ist dieses Verhalten mit einer Farbänderung der Scherben von einem sehr hellen Braun über eine dunklere Zwischenstufe zu tiefem Rotbraun (Ziegelrot) verbunden. Dabei entspricht die hellbraune Färbung des gebrannten Tones der niedrigeren Brenntemperatur. Mit der Verfärbung zum Ziegelrot, d. h. mit der Erhöhung der Brenntemperatur, ist eine deutliche Zunahme des $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteils festzustellen. Die beiden Dachziegel aus der gleichen HerstellungschARGE waren also beim Brennen nur unterschiedlich hohen Temperaturen ausgesetzt, die lediglich durch eine inhomogene Temperaturverteilung im Brennofen bedingt sind.

Die Form der Mößbauerspektren gebrannter Tone ist nicht in erster Linie durch die Zusammensetzung des Scherbens bestimmt, sondern hängt in charakteristischer Weise von Brennatmosphäre und -temperatur ab. Das konnte von uns unter oxidierenden Bedingungen durch die Nachbrände und den Vergleich mit den Ziegelei-Erzeugnissen abgesichert werden. Testbrände unter reduzierenden Bedingungen wurden bisher von uns noch nicht durchgeführt.

Um die aus den Mößbauer-Untersuchungen gewonnenen Aussagen über die Herstellungsbedingungen zu erweitern, wurden die Originalscherben und deren Nachbrände mit der Röntgenbeugung untersucht.

3.3. Röntgenographische Untersuchungen

Für die qualitative röntgenographische Phasenanalyse stand ein Vertikalgoniometer Philips PW 1050/70 mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator zur Verfügung.

Die in allen Röntgenbeugungsdiagrammen (siehe Abb. 5) dominierenden Reflexe stammen vom Quarz, der in dem für die Herstellung der Scherben verwendeten Ausgangston bereits vorhanden ist bzw. der Ausgangsmischung als Magerungsbestandteil zugesetzt

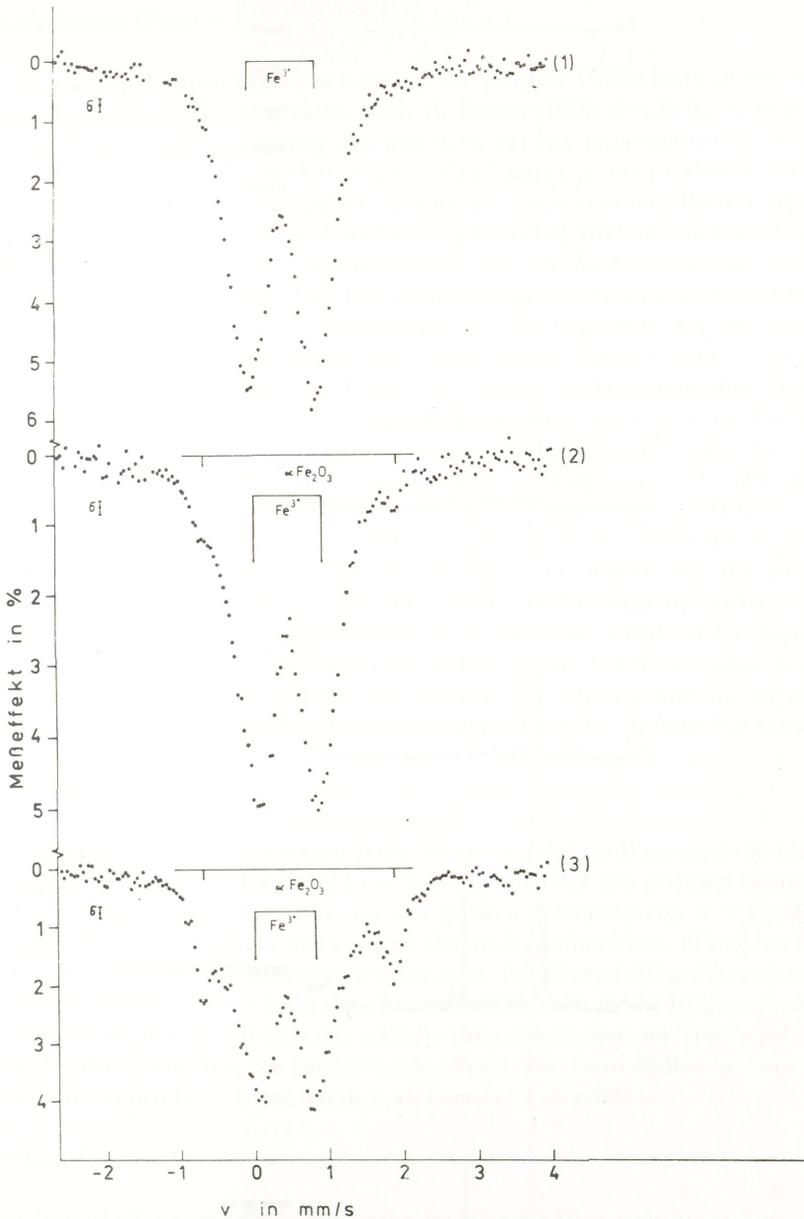


Abb. 4. Mößbauerspektren der Vergleichsproben (rezykl. Ton). Oben: Blumentopfscherbe; Mitte: heller Dachziegel; unten: dunkler Dachziegel

wurde. Deutlich sind auch die Feldspatreflexe zu identifizieren. Von den Tonmineralen ist Illit nachweisbar, dessen Peaks wegen der schlechten Kristallität infolge der Dehydroxylierung verbreitert sind. Außer beim Vogelgefäß (D 11) zeigte sich in keiner Scherbe Kaolinit.

Die aus den Mößbauer-Untersuchungen vorgenommene Einteilung der Tonscherben in vier verschiedene Kategorien wird auch durch die Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme bestätigt (Abb. 5).

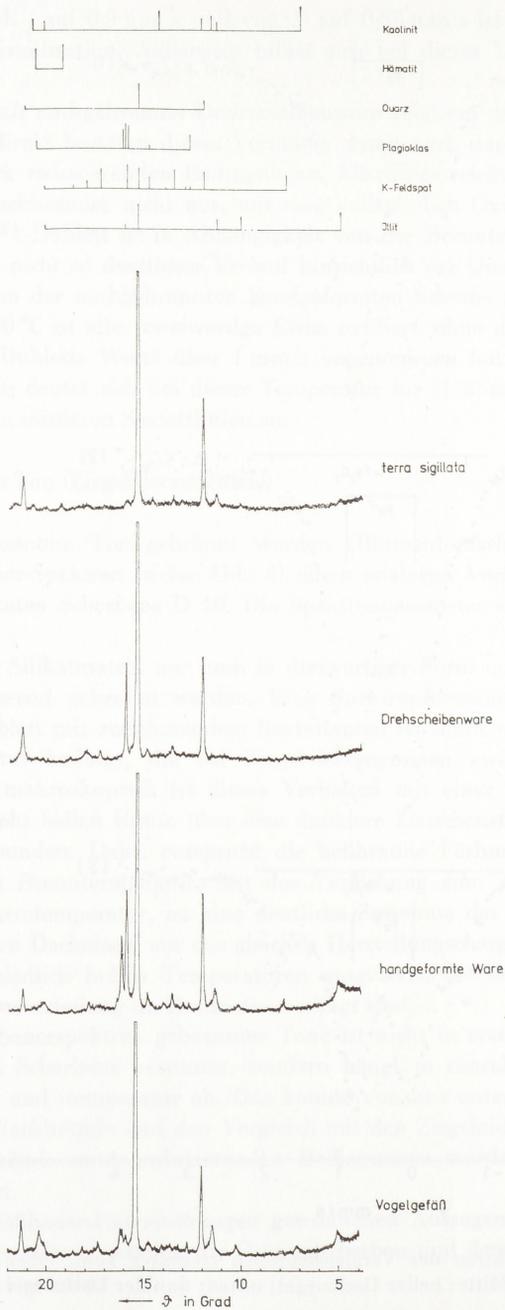


Abb. 5. Röntgenbeugungsdiagramme der Originalscherben. Oben: Terra sigillata (D 7); 2. von oben: Drehscheibenware (D 8); 2. von unten: handgeformte Ware (D 6); unten: Vogelgefäß (D 11)

a) Handgeformte Ware

In allen handgeformten Scherben kommen die gleichen Phasenbestandteile vor: Illit, α -Quarz, Kalifeldspat und Plagioklas. Nach R. Starke (1970, S. 135 ff.) handelt es sich bei dieser Phasenzusammensetzung um Scherben, die aus pleistozänem Geschiebelehm gebrannt wurden. Durch die Wirkungen der Inlandvergletscherung während des Pleistozäns, von denen auch beide Ausgrabungsgebiete um Deersheim und Bornitz erfaßt wurden, kam es durch mechanisches Zerreiben magmatischer Gesteine und anschließender Verwitterung zur Bildung von Geschiebemergel, der sich durch Auslaugung des Kalkes in Geschiebelehm umgewandelt hat. Die Hauptbestandteile magmatischer Gesteine sind Quarz, Feldspäte und Glimmer. In Abhängigkeit von der Lagerstätte können dabei natürlich Schwankungen der Mengenanteile der verschiedenen Phasen auftreten, die andererseits auch bei der Herstellung der Töpferware durch Zugabe zusätzlicher Magerungsbestandteile (Quarz) und Flußmittel (Feldspäte) entstehen, wie wir es bei den verschiedenen handgeformten Scherben festgestellt haben. Durch die Verwitterung des Glimmers bildet sich als Haupttonmaterial Illit, untergeordnet tritt Kaolinit auf. Röntgenographisch wurde in den Scherben nur Illit nachgewiesen. Nach R. Bouchez et al. (1974, S. 541 ff.; 1976, S. 861 ff.) sowie C. Janot und P. Delcroix (1974, S. 557 ff.) bricht das Kaolinitgitter infolge Dehydroxylation zwischen 550 °C und 650 °C zusammen, was das Fehlen der Kaolinitreflexe in den gebrannten Scherben erklärt und gleichzeitig beweist, daß die Brenntemperatur über 650 °C gelegen haben muß. Illit-Peaks verschwinden dagegen erst zwischen 950 °C und 1 000 °C auf Grund der Zerstörung des Gitters (Bouchez et al. 1974, S. 541 ff.; 1976, S. 861 ff.; Coey/Dang 1979, S. 7772 ff.). Damit konnte die obere Grenze der Brenntemperatur der handgeformten Ware vorerst auf 950 °C festgelegt werden.

b) Terra sigillata

Im Unterschied zur handgeformten Ware fehlen im Röntgen-Diagramm die Linien von Plagioklas, dafür sind die für K-Feldspat typischen Reflexe mit geringer Intensität vorhanden. Außerdem sind die Peaks mit der größten Intensität von α -Fe₂O₃ gerade erkennbar. Die Terra sigillata kann wegen der noch vorhandenen Illitreflexe nicht bei Temperaturen über 950 °C gebrannt worden sein. Im Röntgen-Diagramm dieser Probe besitzen die Illitreflexe aber bedeutend geringere Intensität als im Diagramm der handgeformten Ware, was darauf hinweist, daß die Brenntemperatur der Terra sigillata höher war als bei der Herstellung der handgeformten Ware. Die Terra sigillata stammt aus dem provinziäl-römischen Bereich und wurde nach Deersheim eingeführt.

c) Drehscheibenware

Die Drehscheibenware (Probe D 8) zeigt im Röntgen-Diagramm keine Illit-, Kaolinit- und Plagioklasreflexe. Beim Ausgangsmaterial (Rohton) für diese Scherben hat es sich höchstwahrscheinlich um einen kaolinitreichen Ton gehandelt. Diese Tone sind im Tertiär durch Verwitterung von Porphyrr entstanden, denn Porphyrr enthält keinen Glimmer, aus dem sich durch Verwitterung Illit bilden könnte (Starke 1970, S. 135 ff.; 1976, S. 213 ff.; Rösler/Starke 1978, S. 759 ff.). Da es im Harzvorland keine Kaolinitlagerstätten gibt, ist auch die Drehscheibenware (D 8) nicht Deersheimer Ursprungs, sondern wurde eingeführt. Kaolinitische Tone dieser Phasenzusammensetzung gibt es um Halle (Petersberg) und im nordwestsächsischen Raum um Rochlitz (Störr 1983, S. 52 ff.).

d) Vogelgefäß

Das Vogelgefäß (D 11) enthält neben Illit, Quarz, K-Feldspat und Plagioklas noch Kaolinit und sehr geringe Anteile von $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Von der Phasenzusammensetzung her handelt es sich also um einen pleistozänen Geschiebelehm. Wegen des Vorhandenseins von Kaolinit muß diese Probe noch unter der Umwandlungstemperatur von Kaolinit gebrannt worden sein. Das $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ kann sich wegen der niedrigen Brenntemperatur (noch unterhalb 650 °C) nicht während des Brandes gebildet haben, denn die Bildung von $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ setzt erst bei Temperaturen um 900 °C ein (siehe Abschn. 3.2.2.). Es ist entweder als Begleitmineral in der Ausgangsmischung vorhanden oder möglicherweise als Pigment dem Scherben zugesetzt worden.

e) Nachbrände

Durch Vergleich der Röntgen-Diagramme der Originalscherben und nachgebrannter Scherben kann man aus den zu beobachtenden Phasenumwandlungen der Tonminerale und Feldspäte Rückschlüsse auf die Brenntemperatur bei der Herstellung der Scherben ziehen.

Vergleicht man die Röntgenbeugungsdiagramme der bei 900 °C nachgebrannten handgeformten Scherbe mit der Originalscherbe D 10, so stellt man eine Verringerung der Illit- und Plagioklasreflexe fest, gleichzeitig beginnt die Ausbildung von $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexen. Der Rückgang der Intensität der Plagioklasreflexe steht im Einklang mit Röntgenuntersuchungen über das thermische Verhalten von Feldspäten (Berger 1980, S. 32 ff.). Danach verschwinden oberhalb 900 °C die Plagioklasreflexe. Während bei niedrigen Brenntemperaturen (< 800 °C) Plagioklas und Kalifeldspäte getrennt vorliegen, das ist in den handgeformten Scherben der Fall, beginnt sich oberhalb 900 °C eine einheitliche Mischkristallphase aller Feldspäte auszubilden, die dann oberhalb 1150 °C, der Zersetzungstemperatur von K-Feldspat, allein vorkommt. Der geringe Feldspatanteil und das Fehlen des Plagioklas in der Terra sigillata lassen nach H. Berger (1980, S. 32 ff.) den Schluß zu, daß die Brenntemperatur über 900 °C gelegen haben muß.

Aus den Phasenumwandlungen der Tonminerale und Feldspäte, die man aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen der Originalscherben und ihrer Nachbrände gewinnt, erhält man Angaben über die Brenntemperatur der Scherben.

Darüber hinaus werden durch die röntgenographischen Untersuchungen in Verbindung mit der Tonmineralogie Aussagen über Lagerstätten der Ausgangsstoffe und damit der Herkunft der Keramik möglich.

4. Zusammenfassende Aussagen über die Herstellungsbedingungen der untersuchten Scherben

Durch den Einsatz der Mößbauer-Spektrometrie in Kombination mit der Röntgenanalyse können vor allem die Herstellungsbedingungen der Tonwaren näher beschrieben werden. Beide Methoden sind nur bedingt aussagekräftig zu Fragen der Provenienz.

Die Aussagen bezüglich der Herstellungsbedingungen sollen im folgenden noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

1. Die Form der Mößbauer-Spektren von Tonscherben hängt in charakteristischer Weise von Brenntemperatur und -atmosphäre ab. Aus dem Röntgenbeugungsdiagramm läßt sich der Phasenbestand ermitteln, und dieser erlaubt Rückschlüsse auf die Brenntemperatur, weil die Umwandlungstemperaturen der Tonminerale und Feldspäte bekannt sind.

2. Die Terra-sigillata-Scherbe ist unter oxidierenden Bedingungen gebrannt worden. Außerdem haben Einwirkungsdauer der Brenn-atmosphäre und Brenntemperatur ausgereicht, um den Scherben gleichmäßig durchzubrennen und ihm seine rotbraune Farbe zu verleihen. Die Herstellung von Sigillaten erfordert einen Brennofen. — Neben einem zentralen Fe^{3+} -Dublett, welches das in die Silikatmatrix eingebaute Eisen charakterisiert, erscheint erst bei Brenntemperaturen um 900°C ein $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Sextett. Dieses Ergebnis konnte durch Nachbrände der handgeformten Probe D 10 bei 800°C bzw. 900°C und durch den Vergleich mit den Ergebnissen der beiden Dachziegelproben abgesichert werden. — Die fehlenden Plagioklasreflexe und die noch schwach vorhandenen Illitreflexe in den Röntgenbeugungsdiagrammen engen die Brenntemperatur auf ein Intervall von ca. 800°C bis etwa 950°C ein.
3. Bedingt durch den hohen Fe^{2+} -Gehalt der Originalscherbe und die beim oxidierenden Nachbrand vor sich gehende starke Abnahme des zweiwertigen Eisens ergab sich aus den Möbbauser-Untersuchungen der Drehscheibenware (Probe D 8), daß diese unter stark reduzierenden Bedingungen gebrannt worden ist. — Die Einwirkungsdauer der reduzierenden Atmosphäre und die Brenntemperatur haben ausgereicht, um den Scherben gleichmäßig durchzubrennen und ihn hellgrau zu färben. — Brände unter reduzierenden Bedingungen, die von alten Töpfern z. B. durch Zugabe von Holzkohle oder Sägespänen in die Brennkammer erzeugt wurden (Gangas et al. 1976, S. 867 ff.), erfordern ebenfalls einen Brennofen. — Testbrände unter reduzierenden Bedingungen konnten bisher von uns noch nicht durchgeführt werden. Daher ist auch noch keine Aussage über die Brenntemperatur der Drehscheibenware möglich. — Aus den Röntgenuntersuchungen läßt sich wegen des Fehlens der Kaolinitreflexe lediglich eine Brenntemperatur oberhalb von 650°C angeben. — Um die Verhältnisse bei reduzierenden Bedingungen besser charakterisieren zu können, sind daher noch Möbbauser- und Röntgenbeugungsuntersuchungen an Testbränden mit unterschiedlichen Brenntemperaturen und -atmosphären erforderlich.
4. Im Gegensatz zur Terra sigillata und zur Drehscheibenware (D 8) zeigen die handgeformten Scherben einen inhomogenen Aufbau mit einer dünnen hellbraunen Außenschicht und einem dunklen Kern. Die hellbraune Färbung entsteht durch oxidierende Bedingungen, wobei die Temperaturen noch unterhalb 800°C liegen, da die Quadrupolspaltung des Fe^{3+} -Dubletts noch nicht die entsprechenden hohen Werte des Nachbrandes der Probe D 10 bei 800°C erreicht hat. — Durch den Brennprozeß werden die in den Tonen enthaltenen organischen Bestandteile (Huminate, Lignite) zu Kohlenstoff umgewandelt, der die dunkle Färbung des Kerns hervorruft. Das Luftangebot sowie Höhe und Einwirkungsdauer der Brenntemperatur reichten bei den handgeformten Scherben nicht aus, um den Kohlenstoff völlig auszubrennen. Sowohl der Luftmangel als auch der Kohlenstoff wirkten im Inneren der Scherbe reduzierend auf die Tonminerale, so daß noch zweiwertiges Eisen in den Scherben vorkommt. — Die handgeformte Ware wurde möglicherweise in primitiven Feldbrandöfen hergestellt, wo Brenngut und Brennmaterial zusammengeschichtet waren, ohne daß eine ausreichende Luftzufuhr wie in richtigen Brennöfen bestand. — Auf Grund der relativ starken Illitreflexe, dem getrennten Vorliegen von K-Feldspat und Plagioklas und dem Verschwinden von Kaolinit läßt sich aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen eine Brenntemperatur abschätzen, die nicht sehr weit oberhalb von 650°C liegt. — Bei dem Vogelgefäß (D 11) treten neben den auch in der handgeformten Ware gefundenen Phasen noch schwache Kaolinitreflexe auf. Daher muß das Vogelgefäß noch unterhalb von 650°C , der Dehydroxylationstemperatur des Kaolinites, gebrannt worden sein.
5. Aus der Sicht des Keramikers handelt es sich sowohl bei der handgeformten Ware als auch beim Vogelgefäß um sogenannte Schwachbrandscherben (Matson 1962, S. 592).

Die Farbe des Scherbens wird in charakteristischer Weise vom Sauerstoffangebot beim Brennprozeß beeinflußt. Hellbraune Farbtöne, die die Außenseiten der Scherben besitzen, weisen auf oxidierende Bedingungen hin. Der dunkle Kern kommt durch den bei der thermischen Zersetzung organischer Tonbestandteile infolge Sauerstoffmangels entstehenden Kohlenstoff zustande. Beim Schwachbrand reichten Luftangebot sowie Höhe und Einwirkungsdauer der Brenntemperatur nicht aus, um die dunkle Zone im Kern zu beseitigen.

6. Aus den Schwachbrandscherben, die ja von einheimischer Keramik stammen, läßt sich außerdem noch ableiten, daß es keine wesentlichen Unterschiede in der Brenntechnologie in den beiden Siedlungsgebieten Deersheim und Bornitz gegeben hat, obwohl sie zeitlich verschiedenen Perioden entstammen.
7. Auffallend ist, daß nicht in jedem Falle scheibengedrehte Ware sehr hart gebrannt worden ist. Während die Probe D 8 von einer Kanne mit kleblattförmiger Mündung relativ hart gebrannt wurde, ist die Probe D 12 von einer thüringischen Drehscheibenschale zu den Schwachbrandscherben zu rechnen. Das trifft ebenso für Probe D 11 vom Ringgefäß mit Vogel- und Becheraufsatz zu. Hier könnte — zumal die Kleeblattkanne aus einem kaolinitreichen Ton geformt worden ist, der auch nicht in der weiteren Umgebung von Deersheim ansteht — zunächst mit großer Vorsicht in Betracht gezogen werden, daß die Kleeblattkanne von einem weiter entfernten Töpferzentrum durch Handel oder Austausch nach Deersheim gelangt ist, während die schwachgebrannten handgeformten (Proben D 5—D 6, D 9—D 10) und Drehscheibengefäße (Probe D 12, evtl. auch D 11?) durchaus bei Deersheim oder in der näheren Umgebung hergestellt worden sein können. Hier sollten jedoch noch weitere entsprechende Untersuchungsergebnisse abgewartet werden, um diese Überlegung verifizieren zu können.

Literaturverzeichnis

- Barb, D., Grundlagen und Anwendungen der Mößbauerspektroskopie. Berlin 1980.
- Bareš, M., M. Lička und M. Růžičková, K technologii neolitické keramiky I und II. Sb. Národního Muz. Praze, R. A, 35, 1981, S. 137—227, und 36, 1982, S. 121—240.
- Berger, H., Beziehungen zwischen dem Bau und den keramisch-technologischen Eigenschaften der Alkalifeldspäte. Freiburger Forsch.-H. A 624, 1980, S. 32—43.
- Bouchez, R. et al., Mössbauer study of firing conditions used in the manufacture of the grey and red ware of Tureng-Tepe. J. Phys. 35, 1974, C 6, S. 541—546.
- Bouchez, R. et al., A study of iron in fired clay: Mössbauer effect and magnetic measurements. J. Phys. 37, 1976, C 6, S. 861—865.
- Brückner, W. und E. Wieser, Ein Algol-60-Programm zur Auswertung von Mößbauerspektren. Exp. Technik Physik 19, 1971, S. 31—37.
- Coey, J. M. D., The clay minerals; use of the Mössbauer effect to characterize them and study their transformations. In: Proc. Internat. Conf. on Mössbauer spectroscopy, Vol. 2, Cracow 1975, S. 333—353.
- Coey, J. M. D. und N. V. Dang, Ancient techniques. J. Appl. Phys. 50, 1979, S. 7772—7777.
- Cousins, D. R. und K. G. Dharmawardena, Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery. Nature 223, 1969, S. 732—733.
- Gangas, N. H. J. et al., Is the history of ancient pottery ware correlated with its Mössbauer spectrum? J. Phys. 37, 1976, C 6, S. 867—871.
- Gütlich, P., Mössbauer spectroscopy in chemistry. In: U. Gonser, Mössbauer spectroscopy. New York — Heidelberg — Berlin 1975, S. 53.
- Heller-Kallai, L. und I. Rozenson, The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. Phys. Chem. Minerals 7, 1981, S. 223—238.
- Hulthén, B., On ceramic technology during the scanian neolithic and bronze age. Stockholm 1977.
- Janot, C. und P. Delcroix, Mössbauer study of ancient french ceramics. J. Phys. 35, 1974, C 6, S. 557—561.

- Kostikas, A. et al., Analysis of archaeological artifacts. In: R. L. Cohen, Applications of Mössbauer spectroscopy. London — New York 1976, S. 241—261.
- Longworth, G., N. H. Tennent, M. J. Tricher und P. P. Vaishnava, Iron — 57 Mössbauer spectral studies of Medieval Stained Glass. *J. Archaeol. Sc.* 9, 1982, S. 261—273.
- Maddock, A. G., Mössbauer spectroscopy in mineralogy. Wien 1972.
- Matson, F. R., Some aspects in ceramic technology. In: Science in Archaeology. Bristol 1962, S. 592.
- Nungässer, W., M. Maggetti und W. E. Stöckli, Neolithische Keramik von Twann — Mineralogische und petrographische Untersuchungen. *Jb. Schweiz. Ges. Ur- und Frühgesch.* 68, 1985, S. 7—39.
- Riederer, J., Kunstwerke chemisch betrachtet. Berlin 1981, S. 65—78.
- Rösler, H. J., und R. Starke, Tonmineralverteilung in tertiären Sedimenten der DDR in Abhängigkeit von der Fazies. *Z. geol. Wiss.* 6, 1978, S. 759—766.
- Schlette, F. (Hrsg.), Wege zur Datierung und Chronologie der Urgeschichte. Berlin 1975.
- Schneider, J., Deersheim. Ein völkerwanderungszeitliches Gräberfeld im Nordharzvorland. *Jdschr. mitteldt. Vorgesch.* 66, 1983, S. 75—358.
- Starke, R., Verteilung und Faziesabhängigkeit der Tonminerale in den geologischen Systemen. *Freiberger Forsch.-H. C 254*, 1970, S. 135—149.
- Starke, R., Verteilung, Bildung und Umwandlung der Tonminerale in Sedimentgesteinen. *Schriftenr. geol. Wiss.* 6, 1976, S. 213—222.
- Staudt, G., Physikalische Methoden in der Archäologie. *Physik in unserer Zeit* 5, 1974, S. 137 bis 146.
- Störr, M., Die Kaolinlagerstätten der DDR. *Schriftenr. geol. Wiss.* 18, 1983, S. 52—80.
- Tominaga, T. et al., A Mössbauer study of ancient Japanese artifacts. *Radiochem. Radioanal. Letters* 28, 1977, S. 221—230.
- Voigt, T., Das hermundurische Urnengräberfeld bei Bornitz, Kreis Zeitz. *Jdschr. mitteldt. Vorgesch.* 59, 1976, S. 173—342.

Anschriften: Dr. rer. nat. H. Kubsch und Dr. rer. nat. E. Fritsch, Bergakademie Freiberg, Sektion Physik, Wissenschaftsbereich Angewandte Physik, DDR — 9200 Freiberg, Cottastr. 4; Dr. rer. nat. K. Köhnke, Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie, Wissenschaftsbereich Analytische und Physikalische Chemie, DDR — 9200 Freiberg, Leipziger Str.; Dr. phil. D. Kaufmann, Landesmuseum für Vorgeschichte, DDR — 4020 Halle (Saale), Richard-Wagner-Str. 9/10.