

Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte	81	S. 7 - 38	Halle (Saale)	1999
--	----	-----------	---------------	------

## Untersuchung der mittelpaläolithischen „Harzreste“ von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt

von Judith M. Grünberg, Halle (Saale), Heribert Graetsch, Bochum,  
Ursula Baumer, München, und Johann Koller, München

### Einleitung

Harz, Pech, Teer und Asphalt dienten seit der Steinzeit u. a. als Räucherwerk, Klebstoff, Füllmasse, Dichtungsmaterial, Mal- und Inkrustationsmittel sowie als Grabbeigabe und als Opfertgabe.<sup>1</sup> In den spätrömischen Brandgräbern im freien Germanien aus dem 3. und frühen 4. Jh. wurden häufig sogenannte Urnenharze gefunden, von denen einige Stücke menschliche Zahnabdrücke aufwiesen. Zahnabdrücke befinden sich auch an Harzklumpen, die in steinzeitlichen Pfahlbauten in Süddeutschland gefunden wurden.<sup>2</sup> Ab der zweiten Hälfte des 19. Jh. versuchte man, die prähistorischen „Harzreste“ genauer zu untersuchen. So sollen nach dem Stockholmer Chemiker Berlin<sup>3</sup> die durchbohrten, in den dänischen Torfmooren gefundenen Scheiben, sogenannte Harzkuchen („harpixkager“), aus Birkenrinde und Harz sowie vielleicht einer Beimischung von Bernstein hergestellt worden sein. Weitere Untersuchungen wurden von C. Heintzel<sup>4</sup> u. a. an Urnenharz der Brandgräberfelder bei Borstel, nördlich von Stendal (Sachsen-Anhalt) und aus der Nähe von Boltersen bei Lüneburg (Niedersachsen) durchgeführt. Er stellte fest, daß bei trockener Destillation der Urnenharze mit Kalkhydrat zunächst ein süßer, lieblicher Geruch (sogeannter Juften- oder Juchtengeruch) und später Dämpfe eines unvollständig verbrennenden Wachses entstanden. Heintzel schloß daraus, daß die Urnenharze aus einer Mischung von zwei Teilen „Birkenharz“ und einem Teil Bienenwachs bestanden. Anfang des 20. Jh. untersuchte Keller<sup>5</sup> Urnenharz vom spätlatènezeitlichen bis frühkaiserzeitlichen Gräberfeld von Großbromstedt (Thüringen). Er identifizierte außer Birkenteer u. a. noch aldehyd- und cholesterinartige Stoffe. Bis in die Mitte unseres Jahrhunderts reichten die technischen Möglichkeiten nicht aus, die prähistorischen Harzreste genauer zu analysieren.<sup>6</sup> Das Hauptinteresse richtete sich deshalb auf die Funktion und den Zweck des Harzes.<sup>7</sup> Etwa seit den 80er Jahren besteht bei Archäologen und Naturwissenschaftlern dank verbesserter Untersuchungsmethoden - insbesondere der Gaschromatographie - und den Fragestellungen der experimentellen Archäologie wieder vermehrt ein Interesse an der Zusammensetzung und an der Herstellung dieser Stoffe durch prähistorische Menschen.

Anfang der 60er Jahre wurden im Braunkohletagebau bei Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, zwei „Harzreste“ aus der Zeit des Neandertalers gefunden, deren Analyse neue Einblicke in die technischen Möglichkeiten der Jäger und Sammler der letzten Eiszeit gewähren könnten.<sup>8</sup> Seit langem hatte man bereits Vermutungen zu diesen organischen Resten geäußert.<sup>9</sup> Im folgenden werden die Ergebnisse von naturwissenschaftlichen Untersuchungen an beiden mittelpaläolithischen Stücken dargelegt.

## Lage des Fundplatzes

Der mittelpaläolithische Lagerplatz von Königsau (HW 5742800, RW 4458300; TK 25- 4134 Cochstedt) lag am ehemaligen Ascherslebener See, im nordöstlichen Harzvorland, südlich der alten namengebenden Ortschaft. Der mit den Flüssen Eine und Selke verbundene See war rinnenförmig mit einer Länge von etwa 12 km. Als der See im 15. Jh. zu verlanden drohte, wurde er durch Dammbau an seinem Abfluß zur Selke künstlich aufgestaut. Zu Beginn des 18. Jh. wurde er schließlich trockengelegt. Im Jahr 1851 entdeckte man im Untergrund und in der Umgebung des ehemaligen Seebeckens größere Braunkohlevorkommen, die seitdem (vgl. Tagebau Nachterstedt, Grube Georg, Tagebau Königsau) abgebaut wurden. Ab 1918 wurde unmittelbar am Ort Königsau der Tagebau 1 Königsau aufgeschlossen. Die Stadt Königsau lag am Nordufer des Sees und ist 1964 abgebaggert worden. Etwa 1 km nördlich der alten Siedlungsstelle entstand der jetzige Ort Neu-Königsau. Im Jahr 1977 wurde der Gewinnungsbetrieb im Tagebau Königsau eingestellt. Im Jahr 1991 folgte die Stilllegung der Kohleförderung aus dem Zusatzfeld Schadeleben im Tagebau Nachterstedt. Am 20. Mai 1996 wurde der Braunkohleabbau in der Region Nachterstedt vollständig beendet.

## Forschungsgeschichte

Im Jahr 1962 hatten V. Toepfer und D. Mania im Auftrag des Landesmuseums für Vorgeschichte in Halle quartärgeologische Untersuchungen der Tagebaue am ehemaligen Ascherslebener See begonnen, um eine Stratigraphie der pleistozänen und holozänen Ablagerungen im Nordharzvorland zu erhalten. Das Seebecken enthielt Ablagerungen von 20 bis 25 m Mächtigkeit mit einer Wechsellagerung von fluviatilen, limnischen und periglazialen Bildungen. Insgesamt wurden 11 Sedimentationszyklen von ebenso vielen Klimaschwankungen innerhalb des letzten eiszeitlichen Klimazyklus' von der Eem-Warmzeit über die Weichsel-Kaltzeit bis zum Holozän erfaßt. Von den meisten Horizonten haben V. Toepfer und D. Mania in Bern, Freiberg, Groningen und Heidelberg <sup>14</sup>C-Datierungen anfertigen lassen.<sup>10</sup>

Bei diesen Geländearbeiten entdeckte D. Mania an der nordwestlichen Abbauwand des Tagebaus Königsau am 19. Juli 1963 mittelpaläolithische Feuersteinartefakte. Sie lagen in einer Torfschicht, 17 m unter den rezenten Seeablagerungen. Es handelte sich um die ehemalige, pleistozäne Uferzone am Fuß des Bruchsberges.<sup>11</sup> Das Fundmaterial wurde von Juli 1963 bis Juli 1964 in Tageseinsätzen geborgen, bei denen die Baggerschnitte auf ihren Fundinhalt geprüft wurden. Eine großflächige Ausgrabung war nicht möglich. Insgesamt wurden drei übereinander angeordnete Fundhorizonte (A, B und C) mit mittelpaläolithischen Artefakten unterschieden. Typologisch wurden die Inventare der Schichten A und C dem „mitteleuropäischen Micoquien“ (Keilmessergruppen) und die der Schicht B dem „Mousterien“ zugeordnet. Außer Steinartefakten wurden u. a. zahlreiche Tierknochen als Reste der Jagdbeute, bearbeitete Holzstücke und zwei als Harzreste bezeichnete Stücke gefunden. Der Bruchsberg ist zusammen mit den möglicherweise noch vorhanden gewesen und nicht untersuchten Resten des mittelpaläolithischen Lagerplatzes im September 1964 durch den Braunkohleabbau zerstört worden. Zuletzt waren Funde jedoch nur noch sporadisch aufgetreten.

## Morphologische Beschreibung der beiden „Harzreste“

Die beiden mittelpaläolithischen „Harzstücke“ von Königsau haben äußerlich eine stumpfe schwarze Farbe, eine harte Konsistenz und das Aussehen von gealtertem Teer. Der Bruch ist

bräunlich. Sie waren - deutlich erkennbar - durch Kneten in eine länglich-ovale Form gebracht worden. Das kleinere Fragment (HK-Nr. 63:150/0) hat eine Größe von 2,3 cm x 1,4 cm und eine Dicke von 0,6 cm (Abb. 1 und 2). Das Gewicht beträgt 0,87 g. Es wurde in der Fundschicht Königsau B gefunden. Das größere Stück (HK-Nr. 64:1/0) mißt 2,7 cm x 2,0 cm und hat eine Dicke von 1,2 cm (Abb. 3 bis 5). Das Gewicht beträgt 1,38 g. Es lag in der Fundschicht Königsau A. Am größeren Stück sind einzelne Partien weggebrochen. An der aufgebrochenen Seite ist der Negativabdruck eines flächig retuschierten Artefaktes sichtbar. Es handelt sich um die Negative von vier flachmuscheligen Retuschen. Nach der Breite des Abdruckes war die Kante des vermutlich rückengestumpften Steingerätes mindestens 3 mm dick. Auf der gewölbten Außenseite zeigt der „Harzrest“ nach der Maserung einen 1,1 cm breiten, eingetieften Abdruck eines gespaltenen Holzstückes. Wahrscheinlich war mit der Harz- oder Pechmasse ein bifazial bearbeitetes Feuersteinwerkzeug in ein hölzernes Griffstück eingeklebt. Ferner befinden sich auf dem breitgedrückten Ende und auf der Außenfläche schwache Abdrücke von Papillarleisten eines Fingers.<sup>12</sup>

Der Fingerabdruck wurde 1995 vom Landeskriminalamt Sachsen-Anhalt in Magdeburg untersucht. Es handelt sich um den Abdruck einer seitlichen Kante eines Fingers (vielleicht des Daumens). Aussagen über das Fingerbeerenmuster können nicht gemacht werden.

#### Das Alter der „Harzreste“

Um das Alter der „Harzstücke“ zu überprüfen, wurden im Jahr 1997 je 20 mg Probenmaterial an das „Oxford Radiocarbon Accelerator Unit“ des „Research Laboratory for Archaeo-

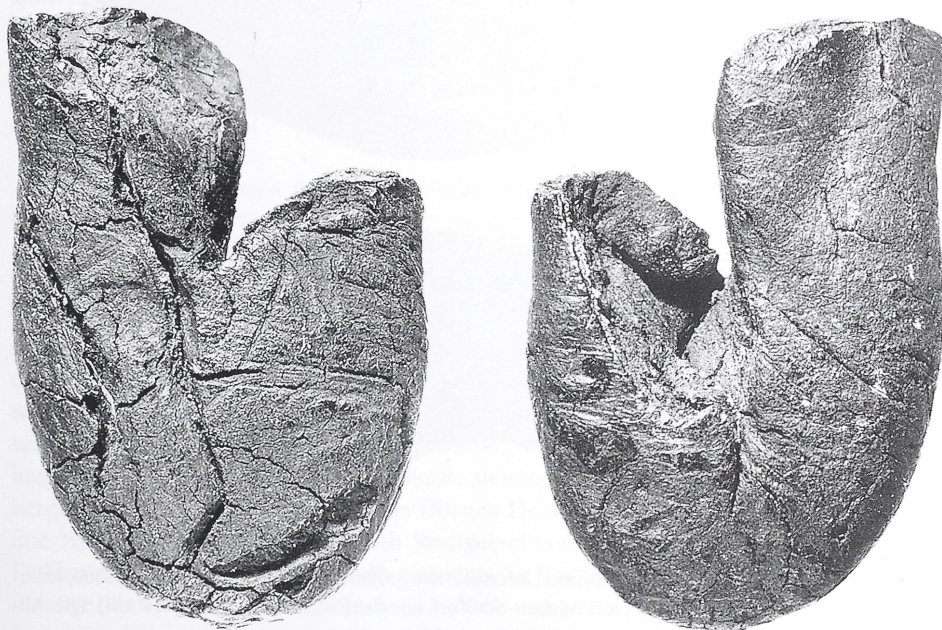


Abb. 1 (links) und 2 (rechts): Ober- und Unterseite des kleineren Pechstücks von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht B (HK-Nr. 63:150/0). Die Abmessungen betragen 2,3 cm x 1,4 cm.

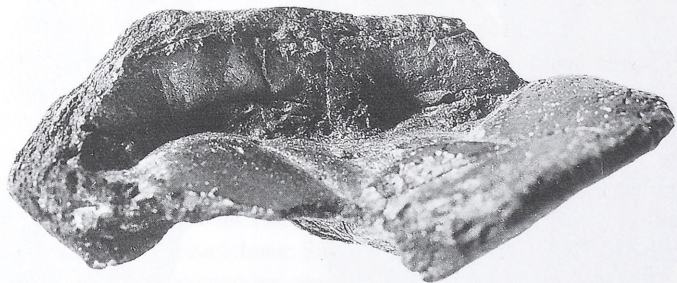


Abb. 3 und 4 (oben und Mitte): Ober- und Unterseite des größeren Pechstücks von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0). Die Abmessungen betragen 2,7 cm x 2,0 cm.

Abb. 5 (unten): Blick auf den Abdruck eines rückenretuschierten Feuersteingerätes im größeren Pechstück von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0)

logy and the History of Art“ der Universität Oxford zur Datierung nach der  $^{14}\text{C}$ -Methode geschickt. Die Ergebnisse der Datierungen ergaben folgendes Alter für die „Harzstücke“:<sup>13</sup>

OxA-7124 Königsau A (HK-Nr. 64:1/0), $\delta^{13}\text{C} = -26.5$ per mil	43 800 $\pm$ 2 100 Jahre B. P. unkal.
OxA-7125 Königsau B (HK-Nr. 63:150/0), $\delta^{13}\text{C} = -27.4$ per mil	48 400 $\pm$ 3 700 Jahre B. P. unkal.

Obwohl beide Stücke in unterschiedlichen Kulturschichten gefunden wurden, ist das  $^{14}\text{C}$ -Alter im Rahmen der einfachen Standardabweichungen nicht signifikant verschieden. Anzu merken ist, daß Sedimentproben aus dem Horizont Ib („holzreicher Bruchwaldtorf“) in den 60er Jahren in Groningen auf ein  $^{14}\text{C}$ -Alter von älter als 49800 und 55800 (GrN-5424 und GrN-5698) und in Bern (B-626) älter als 45 000 Jahre B. P. datiert worden waren.<sup>14</sup> Durch die neuen Datierungen ist das mittelpaläolithische Alter der beiden „Harzreste“ bestätigt. Auch die neueren naturwissenschaftlichen Datierungen von anderen Kulturschichten mit lithischen Inventaren der Keilmessergruppen (Micoquien) bestätigen das spätmittelpaläolithische Alter dieser Industrien. So wurden von der Kůlna Höhle (Tschechische Republik) Zähne von Pferd (*Equus sp.*), Ren (*Rangifer tarandus*), Nashorn (*Tichorhinus antiquitatus*) und Elch (*Alces alces*) aus der jüngsten Schicht des „Micoquien“ (Schicht 7a) mit der Elektronenspinresonanz-Methode (ESR) auf ein Alter von 50 000  $\pm$  5 000 Jahren B. P. datiert. Mit der  $^{14}\text{C}$ -Methode wurde für die gleiche Schicht ein Alter von 45 000 Jahren B. P. konventioneller Datierung ermittelt. Nach dem interstadialen Charakter der Fauna wird der Horizont mit der Sauerstoffisotopenstufe (OIS) 3 nach der marinen Gliederung parallelisiert. Die älteste Micoquien-Schicht in der Kůlna Höhle (Schicht 9b) wurde mit der ESR-Methode auf ein Alter von ca. 69 000  $\pm$  8 000 Jahren B. P. datiert (OIS 5a/4).<sup>15</sup>

### Das Vergleichsmaterial

Als Vergleichssubstanzen für die chemischen Untersuchungen wurden neolithische und kaiserzeitliche „Harz-“ bzw. „Pechfunde“ aus der Sammlung des Landesamtes für Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte - in Halle verwendet. Aus dem Neolithikum wurden Pechreste von Eilsleben, Ldkr. Bördekreis, (HK-Nr. 79:1241c) ausgewählt. Sie befanden sich in der Ritzverzierung eines Gefäßes der jüngsten Linienbandkeramik und dienten vermutlich als Inkrustationsmittel.<sup>16</sup> Die Keramik wurde bei Grabungen des Landesmuseums für Vorgeschichte in Halle unter der Leitung von D. Kaufmann zwischen Juli und September 1978 in einer Siedlung der jüngsten linienbandkeramischen Kultur gefunden.<sup>17</sup> Der Klebstoff wurde etwa um 4 000 v. Chr. konventioneller Datierung hergestellt.<sup>18</sup> Weitere verwendete Pechreste stammen aus den Gräbern II und III der Baalberger Kultur vom Langen Berg in der Dölauer Heide (HK-Nr. 70:115m, HK-Nr. 70:115o und HK-Nr. 70:116h), im westlichen Stadtgebiet von Halle. Die Grabungen wurden von D. Kaufmann im Auftrag des Landesmuseums für Vorgeschichte in Halle im August 1969 durchgeführt. Die kleinen Pechbruchstücke hatte man in der Nähe von dreieckigen Pfeilspitzen gefunden. Auf der Ventralseite einer der Pfeilspitzen klebten ebenfalls noch Pechreste.<sup>19</sup> Vermutlich handelt es sich um Reste des Schäftungsklebstoffs. Die Kittreste wurden in der zweiten Hälfte des 4. Jahrtausends v. Chr. konventioneller Datierung hergestellt.<sup>20</sup>

Bei den Proben aus der späten römischen Kaiserzeit handelt es sich um sogenanntes „Urnenharz“. Die verwendeten Proben wurden im Urnengrab 180 (HK-Nr. 90:946d) und an der Stelle 257 (HK-Nr. 90:1021c) auf dem am westlichen Ortsrand gelegenen Gräberfeld von Haldensleben II (Althaldensleben), Ldkr. Ohrekreis, gefunden. Das Urnengräberfeld wurde von J. Schneider im Auftrag des Landesmuseums für Vorgeschichte in Halle zwischen Oktober 1978 und August 1980 archäologisch untersucht.<sup>21</sup> Weitere Proben von „Urnenharz“ stammen aus den Gräbern 89 (HK-Nr. 77:772c), 105 (HK-Nr. 77:788c) und 224 (HK-Nr. 79:572c) des Urnengräberfeldes auf dem Roten Berg nördlich des Dorfes Loitsche, Ldkr. Ohrekreis. Die Bestattungen wurden von H. Stahlhofen zwischen 1972 und 1975 bei Notbergungen freigelegt.<sup>22</sup> Auf beiden vom 3. bis 4. Jh. n. Chr. genutzten Gräberfeldern enthielten etwa 80 % der Urnen „Harz“. Im Unterschied zu den mittelpaläolithischen „Harzstücken“ waren die kaiserzeitlichen Proben bräunlich, weich und porös. Ferner wurde Bernstein aus Bitterfeld, rezent hergestelltes Birkenpech und rezentes Kiefernharz in die Analysen einbezogen. Fossiles Harz kommt in vielen Braunkohlevorkommen Mitteldeutschlands vor, so auch in den Rinnen im Tagebau Königsau. Hier handelt es sich um Krantzit aus dem Obererozän.<sup>23</sup> Möglicherweise war Bernstein in der frühen Weichsel-Kaltzeit an manchen Stellen aufgeschlossen und könnte aufgeschmolzen als Klebstoff verwendet worden sein. Das Birkenpech wurde durch trockene Destillation bei 450 °C im Museumsdorf Düppel bei Berlin gewonnen. Es wurde von A. Kurzweil (Berlin) für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Eine weitere rezente Birkenpechprobe, die bei niedriger Temperatur (unter 350 °C) im Labor in einem zugedeckten Gefäß hergestellt wurde, stammte von E. M. Aveling und C. Heron (Bradford).<sup>24</sup> Das Kiefernharz wurde selbst aufgesammelt und einen Tag bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt, um die flüchtigen Bestandteile zu entfernen.

J. M. G.

## Naturwissenschaftliche Untersuchungen

### Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die lichtmikroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Proben von Königsau im Unterschied zum Urnenharz - z. B. von Loitsche, Ldkr. Ohrekreis (HK-Nr. 79:572c) - eine relativ glatte Oberfläche haben (Abb. 6 und 7). Einzelne Rußpartikel und Poren weisen auf eine Behandlung im Feuer hin (Abb. 8 und 9). Die runde, tropfenartige Form deutet auf ein zumindest teilweises Aufschmelzen oder Erweichen durch die Einwirkung von Feuer hin. Ferner wurden Vergrößerungen von dem Abdruck der Papillarleisten eines Fingers, vom Abdruck des Holzschafes und den Negativen des rückenretuschierten Feuersteingerätes am größeren Stück (HK-Nr. 64:1/0) sowie von horizontalen Riefen am kleineren Stück (HK-Nr. 63:150/0) angefertigt (Abb. 9 bis 13).

### Röntgenbeugung

Die beiden paläolithischen „Harzstücke“ und die kaiserzeitlichen „Urnenharze“ wurden zunächst mittels Röntgenbeugung nach der Guinier-Methode untersucht.<sup>25</sup> Die Analysen ergaben, daß die Substanzen keine kristallinen Bestandteile oder Verunreinigungen enthalten.

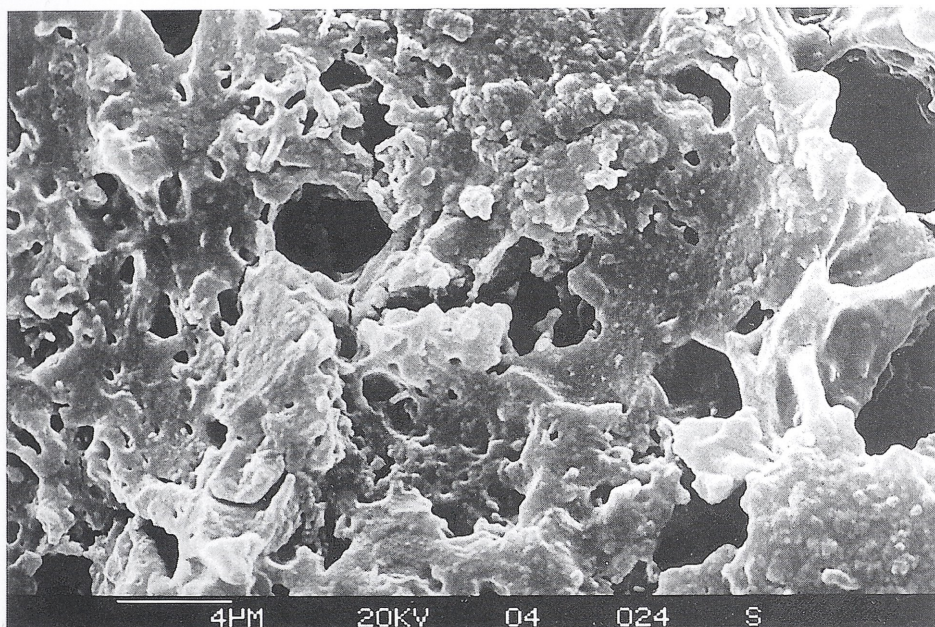


Abb. 6: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des größeren Pechstücks von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0). Der weiße Strich unten links entspricht vier Mikrometern.

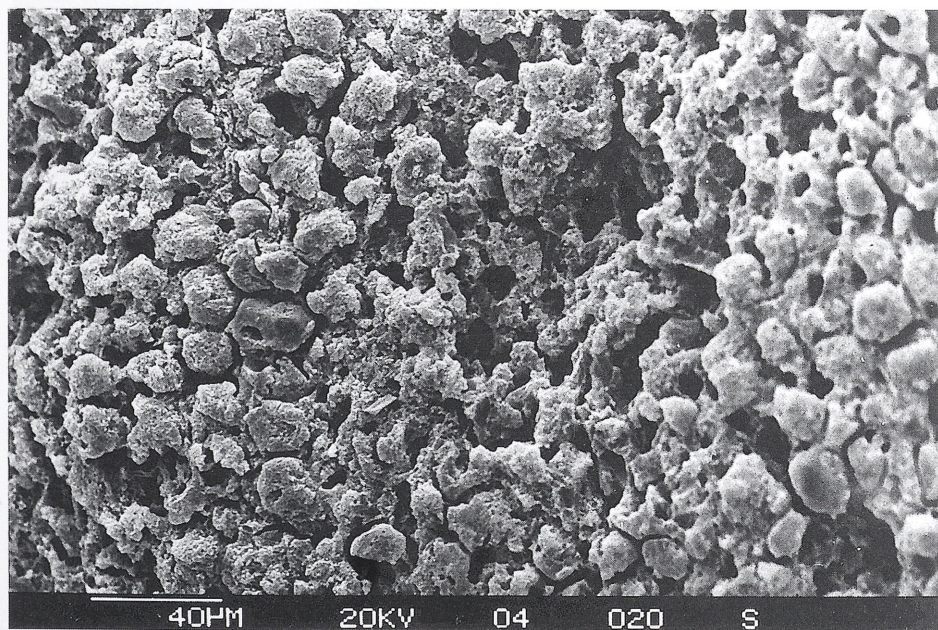


Abb. 7: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des spätkaiserzeitlichen Urnenharzes von Loitsche, Ldkr. Ohrekreis (HK-Nr. 79:572c). Der weiße Strich unten links entspricht 40 Mikrometern.

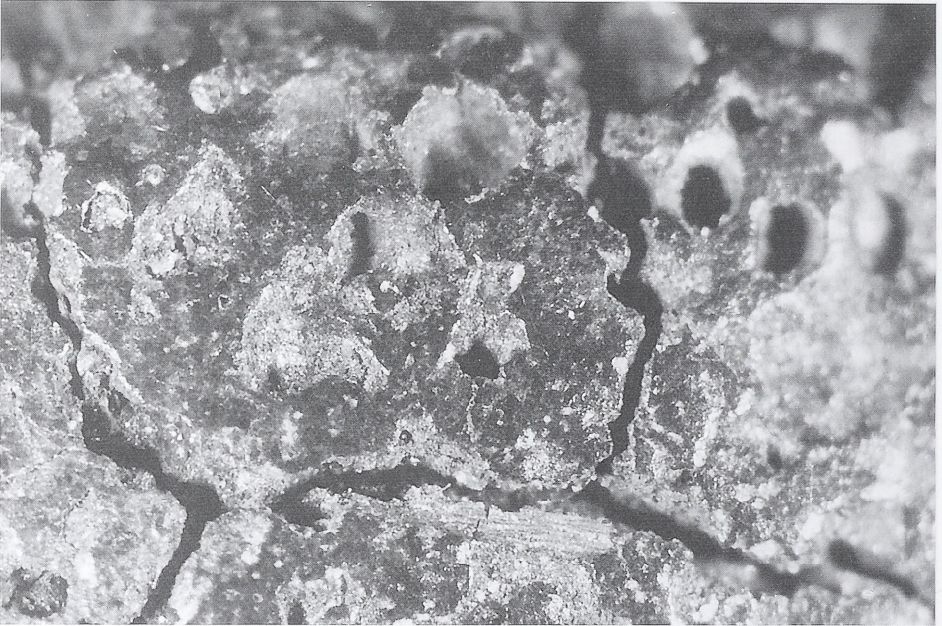


Abb. 8: Mikroskopische Aufnahme von Poren im größeren Pechstück von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0). Die lange Bildkante entspricht 3,2 mm.

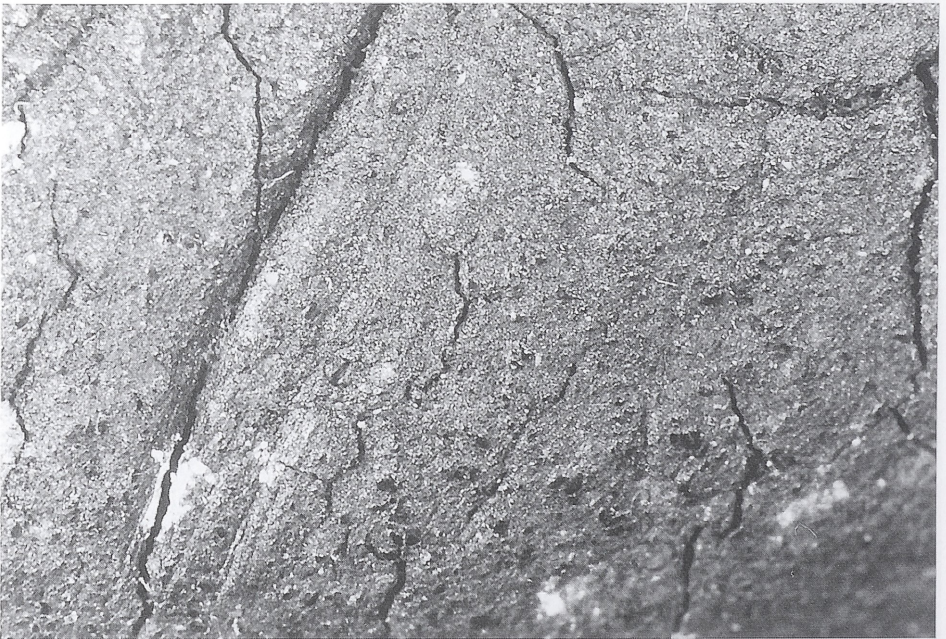


Abb. 9: Mikroskopische Aufnahme von schwarzen Partikeln am kleineren Pechstück von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht B (HK-Nr. 63:150/0). Die lange Bildkante entspricht 6,4 mm.



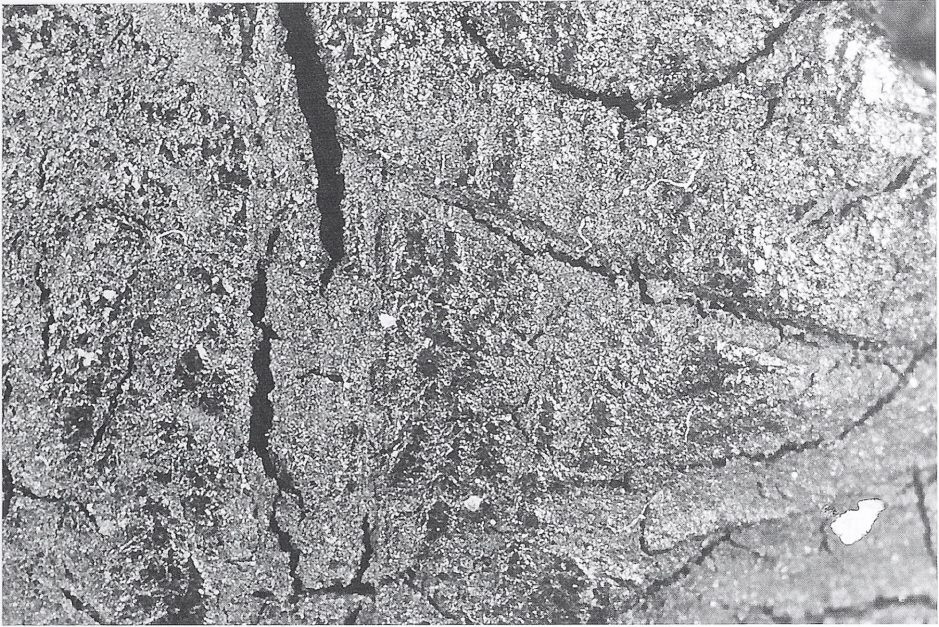


Abb. 10: Mikroskopische Aufnahme von horizontalen Riefen am kleineren Pechstück von Königs-  
aue, Ldkr. Ascherleben-Staßfurt, aus der Schicht B (HK-Nr. 63:150/0). Die lange Bild-  
kante entspricht 6,4 mm.

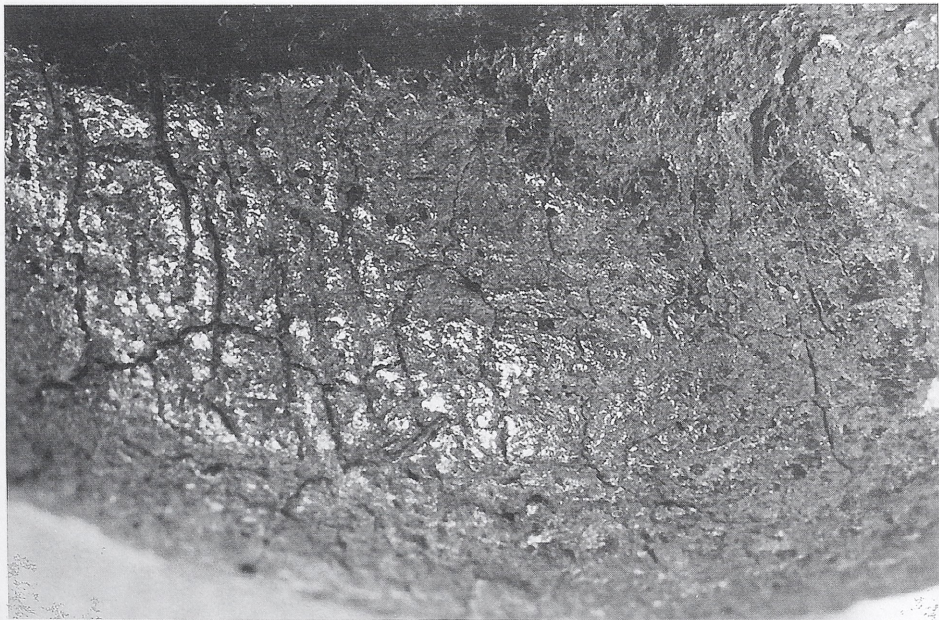


Abb. 11: Mikroskopische Aufnahme des Fingerabdrucks auf dem größeren Pechstück von Königs-  
aue, Ldkr. Ascherleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0). Die lange Bildkante  
entspricht 11,3 mm.



Abb. 12: Mikroskopische Aufnahme des Holzabdrucks auf dem größeren Pechrest von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0). Die lange Bildkante entspricht 6,4 mm.



Abb. 13: Mikroskopische Aufnahme der Negative eines rückenretuschierten Feuersteingerätes im größeren Pechrest von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, aus der Schicht A (HK-Nr. 64:1/0). Die lange Bildkante entspricht 11,3 mm.

## Infrarotabsorptionsspektroskopie

Zur Charakterisierung von Harz, Teer, Pech und ähnlichen Substanzen wird häufig die Infrarotspektroskopie (IR) angewandt.<sup>26</sup> Vorteile dieser Methode sind, daß nur etwa 1 mg Probenmaterial und keine besondere Vorbehandlung der Proben erforderlich sind. Die Zuordnung der Absorptionsbanden ermöglicht eine sichere Identifikation der Substanzen, sofern es sich um reine Stoffe handelt. Besonders im Bereich von etwa 500 bis 1 400  $\text{cm}^{-1}$  (sog. „Fingerprintbereich“) treten charakteristische Absorptionsbanden auf. Mischungen aus mehreren Substanzen hingegen, wie z. B. Harze, können mittels IR-Spektroskopie allein nicht eindeutig identifiziert werden, weil nicht ausgeschlossen werden kann, daß verschiedene Mischungen ähnliche Spektren ergeben.<sup>27</sup> Immerhin können aber Unterschiede zwischen verschiedenen Spektren erkannt werden, die auf unterschiedliche Mischungen zurückzuführen sind. Quantitative Analysen können an Pulverproben nicht durchgeführt werden.

### Probenmaterial

IR-Spektren wurden von folgenden Proben aufgenommen:

- Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt: mittelpaläolithischer „Harzrest“ (HK-Nr. 63:150/0) aus der Schicht Königsau B
- Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt: mittelpaläolithischer „Harzrest“ (HK-Nr. 64:1/0) aus der Schicht Königsau A
- Eilsleben, Ldkr. Bördekreis: neolithische Pechreste (HK-Nr. 79:1241c) von Gefäß der jüngeren Linienbandkeramik
- Halle-Heide, kreisfreie Stadt Halle: neolithische Pechreste (HK-Nr. 70:115m) aus der näheren Umgebung einer Pfeilspitze (Nr. 1) in Grab II der Baalberger Kultur
- Halle-Heide, kreisfreie Stadt Halle: neolithische Pechreste (HK-Nr. 70:115o) aus der näheren Umgebung einer Pfeilspitze (Nr. 2) in Grab II der Baalberger Kultur
- Halle-Heide, kreisfreie Stadt Halle: neolithische Pechreste (HK-Nr. 70:116h) aus der näheren Umgebung einer dreieckigen Pfeilspitze in Grab III der Baalberger Kultur
- Haldensleben II, Ldkr. Ohrekreis: „Urnenharz“ (HK-Nr. 90:946d) aus Grab 180 der späten römischen Kaiserzeit
- Loitsche, Ldkr. Ohrekreis: „Urnenharz“ (HK-Nr. 77:772c) aus Grab 89 der späten römischen Kaiserzeit
- Loitsche, Ldkr. Ohrekreis: „Urnenharz“ (HK-Nr. 77:788c) aus Grab 105 der späten römischen Kaiserzeit
- Loitsche, Ldkr. Ohrekreis: „Urnenharz“ (HK-Nr. 79:572c) aus Grab 224 der späten römischen Kaiserzeit
- Bernstein aus Bitterfeld
- rezent hergestelltes Birkenpech aus dem Museumsdorf Düppel (Berlin)

### Probenbehandlung

Für die Untersuchungen wurden ca. 2 mg Harzsubstanz von den beiden mittelpaläolithischen Stücken mit einem Skalpell entnommen und die alte Oberfläche entfernt. Die Pro-

bensubstanz wird bei der konventionellen Kaliumbromid (KBr)-Technik bei einer Konzentration von 1 mg Probe auf 400 mg KBr in einer kleinen Achatschale vermischt und anschließend mit einer hydraulischen Presse unter Vakuum komprimiert. Dabei sintert das Material unter kaltem Fluß zu einer durchsichtigen, einkristallähnlichen Tablette.

### Untersuchungsmethode

Für die Untersuchungen wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) der Fa. Bruker verwendet.<sup>28</sup> Die Fourier-Transform-Technik ist eine computergestützte Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie, durch die alle Frequenzen des IR-Spektrums simultan im Detektor erfaßt werden können. Die Transmission (Durchlässigkeit) wird in Prozent gegen die Wellenzahl (reziproke Wellenlänge) in  $\text{cm}^{-1}$  digital aufgezeichnet.

### Ergebnisse

Die Übersichtsspektren von rezentem Birkenpech, rezentem Kiefernharz, Bernstein und den „Harzresten“ aus Königsau sind sehr ähnlich, weisen aber auch Unterschiede auf (Abb. 14). Die starken Absorptionsbanden stammen von C-H Streckschwingungen (bei ungefähr  $2900\text{ cm}^{-1}$ ), C=O Schwingungen (bei ungefähr  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) und O-H Schwingungen (bei  $3500\text{ cm}^{-1}$ ). Eine große Anzahl an schwächeren Absorptionsbanden befindet sich im Bereich zwischen  $1800$  und  $500\text{ cm}^{-1}$ . Es handelt sich bei der Probe von Königs-

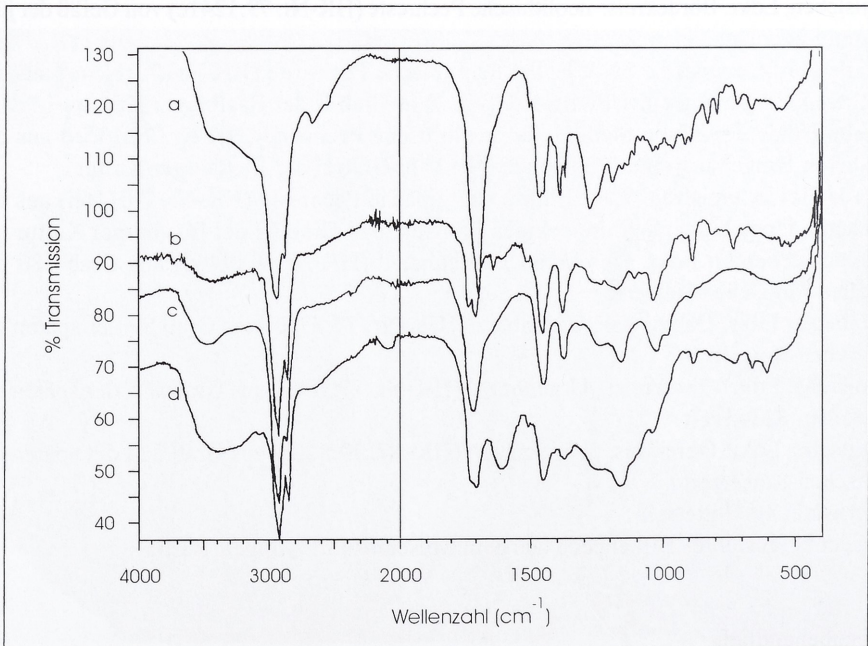


Abb. 14: Infrarotabsorptionsspektren (Übersichtsaufnahmen) von a) rezentem Kiefernharz, b) rezentem Birkenpech, c) Bernstein aus Bitterfeld und d) mittelpaläolithischem Pech von Königsau A (HK-Nr. 64:1/0). Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

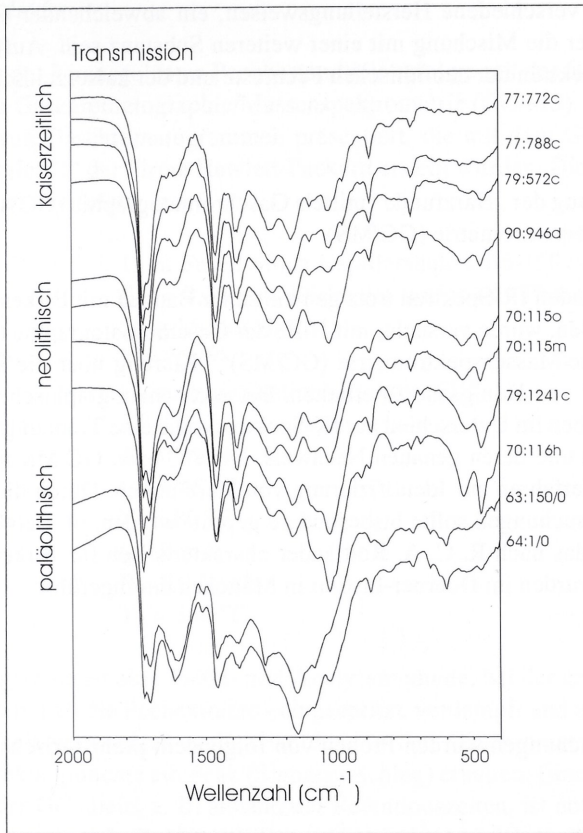


Abb. 15: Infrarotabsorptionsspektren (Detailaufnahmen) von paläolithischen, neolithischen und kaiserzeitlichen Proben (Beschreibung im Text). Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

Wie bei den Vergleichsproben um ein Gemisch organischer Substanzen mit etwas Wasser. Der Vergleich mit rezentem Kiefernharz zeigt schon wesentliche Unterschiede bei den starken Absorptionsbanden (z. B. bei  $1750\text{ cm}^{-1}$ ). Weniger deutliche Unterschiede sind bei den Spektren vom Bernstein aus Bitterfeld und dem rezent hergestellten Birkenpech im Vergleich zu den mittelpaläolithischen Stücken zu erkennen. Bernstein (fossiles Harz) scheidet als Ausgangsmaterial für die Stücke von Königsau schon wegen des  $^{14}\text{C}$ -Alters von ca. 45 000 Jahren aus. Wegen der Ähnlichkeit mit Birkenpech wurde eine Serie von IR-Spektren von Pechproben unterschiedlichen Alters im Detail aufgenommen (Abb. 15).

Die beiden mittelpaläolithischen Proben weisen untereinander einige Unterschiede auf. Der Grund für diese Abweichungen könnten Inhomogenitäten in den Proben oder unterschiedliche Herstellungsverfahren sein. Die Spektren von den neolithischen und kaiserzeitlichen Proben zeigen Ähnlichkeiten mit denen der mittelpaläolithischen Stücke von Königsau, aber auch einige Unterschiede in Form von zusätzlichen Absorptionsbanden z. B. bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  sowie anderen Intensitätsverhältnissen der Absorptionsbanden z. B. bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Die Ursachen für die Unterschiede könnten ein verschiedenes Aus-

gangsmaterial, verschiedene Herstellungsweisen, ein abweichender Grad der Alterung (Oxidation) oder die Mischung mit einer weiteren Substanz sein. Auffällig ähnlich sind dagegen die Spektren der neolithischen Pechreste und der kaiserzeitlichen Urnenharze.

H. G.

Die Identifizierung der „Harzfunde“ mittels Gaschromatographie (GC) und Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Da die vorliegenden IR-Spektren trotz gemeinsamer Banden mit Birkenpech keine Identifizierung zuließen, wurde versucht, mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) und der Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)<sup>29</sup> Klärung über die Zusammensetzung der „Harzreste“ von Königsau zu erhalten. Diese chromatographischen Untersuchungsmethoden erlauben im Unterschied zur IR-Spektroskopie eine Trennung der Komponenten eines Gemischs und deren genauen Nachweis. Die GC bzw. GC/MS sind bislang die erfolgreichsten Verfahren zur Identifizierung von Harzfunden. Durch die gaschromatographischen Untersuchungen sollte insbesondere geprüft werden, ob Betulin in den Stücken vorhanden ist, das nach R. C. A. Rottländer charakteristisch für Birkenrindenpech ist.<sup>30</sup> Die Analysen wurden im Doerner-Institut in München durchgeführt.

#### Probenmaterial

Für die Untersuchungen wurden Proben von folgendem prähistorischen Material herangezogen:

- Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt: mittelpaläolithischer „Harzrest“ (HK-Nr. 63:150/0) aus der Schicht Königsau B
- Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt: mittelpaläolithischer „Harzrest“ (HK-Nr. 64:1/0) aus der Schicht Königsau A
- Halle-Heide, kreisfreie Stadt Halle: neolithische Pechreste (HK-Nr. 70:115 m) aus der näheren Umgebung einer Pfeilspitze (Nr. 1) in Grab II der Baalberger Kultur
- Halle-Heide, kreisfreie Stadt Halle: neolithische Pechreste (HK-Nr. 70:116h) aus der näheren Umgebung einer dreieckigen Pfeilspitze in Grab III der Baalberger Kultur
- Haldensleben II, Ldkr. Ohrekreis: „Urnenharz“ (HK-Nr. 90:1021c) aus Stelle 257 der späten römischen Kaiserzeit
- Loitsche, Ldkr. Ohrekreis: „Urnenharz“ (HK-Nr. 79:572c) aus Grab 224 der späten römischen Kaiserzeit

#### Probenbehandlung

Die Proben wurden in der angegebenen Reihenfolge nacheinander mit Isooctan, Methanol und Chloroform extrahiert. Die erhaltenen Extrakte wurden direkt, d. h. ohne vorherige Derivatisierung, zur Analyse herangezogen.

## Untersuchungsmethoden

Die Untersuchung der herausgelösten Pechbestandteile erfolgte mit der Gaschromatographie (GC) und der Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS). Die Ergebnisse werden in Form von Gaschromatogrammen präsentiert, die mit dem Gaschromatographen „HP 5890 Series II“ der Firma Hewlett-Packard erstellt wurden. Die Analysebedingungen waren dabei wie folgt:

Trennsäule	15 m Fused Silica Kapillarsäule DB5-HT der Firma J & W (ID = 0,32 mm, Dicke der stationären Phase = 0,1 $\mu$ m)
Einspritzung:	Split-Modus, 1-4 $\mu$ l
Einspritztemperatur:	260 °C
Detektortyp:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur:	370 °C
Trägergasgesamtfluß:	45 ml/min.
Säulenvordruck:	CP = 48 kPa
Anfangstemperatur:	T <sub>1</sub> = 80 °C
Haltezeit:	t <sub>1</sub> = 2 min
Heizrate:	R = 10 K/min
Endtemperatur:	T <sub>2</sub> = 360 °C

Die Gaschromatographie ist eine Trenn- und Analysemethode, bei der gelöste Substanzgemische - in diesem Fall die Pechextrakte - eingespritzt, verdampft und auf der Kapillarsäule in ihre Einzelkomponenten zerlegt werden. In den Gaschromatogrammen wird dabei für jede Pechkomponente ein Peak (Signalaussschlag) erhalten. Eine Identifizierung dieser Peaks mit der GC allein, z. B. anhand der Retentionszeiten, ist nur in stark eingeschränktem Umfang möglich. Bei komplizierten Gemischen wird deshalb als zusätzliche Analysemethode die GC/MS herangezogen. Bei dieser wird für jeden GC-Peak ein zugehöriges charakteristisches Massenspektrum erhalten, das zur genauen Identifizierung mittels Vergleichsspektren, z. B. einer Spektrenbibliothek (NIST), benutzt wird.

Die GC/MS-Messungen erfolgten ebenfalls mit einem „HP 5890 Series II“-Gaschromatographen, der an ein Massenspektrometer vom Typ „5989B“ (MS Engine) der Firma Hewlett-Packard gekoppelt ist.

## Durchführung der Analysen

An allen Extrakten wurden GC-Analysen durchgeführt. GC/MS-Messungen erfolgten dagegen nur, wenn eine Zuordnung der bei den vorangegangenen GC-Läufen erhaltenen Peaks zu bestimmten Substanzen nicht möglich war.

Mit Isooctan ließen sich nur geringe Mengen des prähistorischen Materials herauslösen. Sehr gut wurden damit aber moderne Produkte erfaßt, die aus Kunststoffverpackungen und -behältern sowie aus konservierenden Überzügen in die originalen „Harzreste“ nachträglich eingedrungen waren. Mit Methanol konnten zwar größere Mengen, aber letztlich auch nur Teile des originalen Materials herausgelöst werden. In Chloroform zerfielen die Pechklumpen zwar vollständig, dabei wurden jedoch auch unlösliche Bestandteile wie z. B. Ruß dispergiert und aufgrund ihres geringen spezifischen Gewichts als Schwebstoff-

fe in Lösung gehalten. Da diese bei geringen Probenmengen wegen zu hoher Materialverluste nicht durch Filtration abgetrennt werden dürfen, bleiben sie als unerwünschte und störende Verunreinigungen in den eingespritzten Lösungen erhalten.

Bereits aus dem beschriebenen Löslichkeitsverhalten kann geschlossen werden, daß keine Naturharze (Balsamharze, d. h. Harze von Nadelholzgewächsen wie z. B. Kiefernharz) im engeren Sinn vorliegen, da diese in Methanol vollständig löslich wären. Es handelt sich vielmehr um spezielle teerartige Produkte, die sich im Unterschied zu den Naturharzen erst in Chloroform auflösen. Aufgrund der beschriebenen Löslichkeitseigenschaften kamen praktisch nur noch Bitumen und Laubholzteere in Frage. In den hier erhaltenen Chloroformlösungen wurden aber bei den GC-Analysen - im Vergleich zu den Methanolextrakten - weder zusätzliche Komponenten, noch gravierend veränderte relative Anteile festgestellt. Deshalb konnte bei den nachfolgenden Untersuchungen auf eine vollständige Auflösung verzichtet und die Identifizierung der Pechfunde bereits anhand der Methanolextrakte durchgeführt werden. Da diese keine Schwebstoffe enthielten, verursachten sie auch deutlich geringere Verunreinigungen im Einspritzblock des Gaschromatographen.

## Ergebnisse

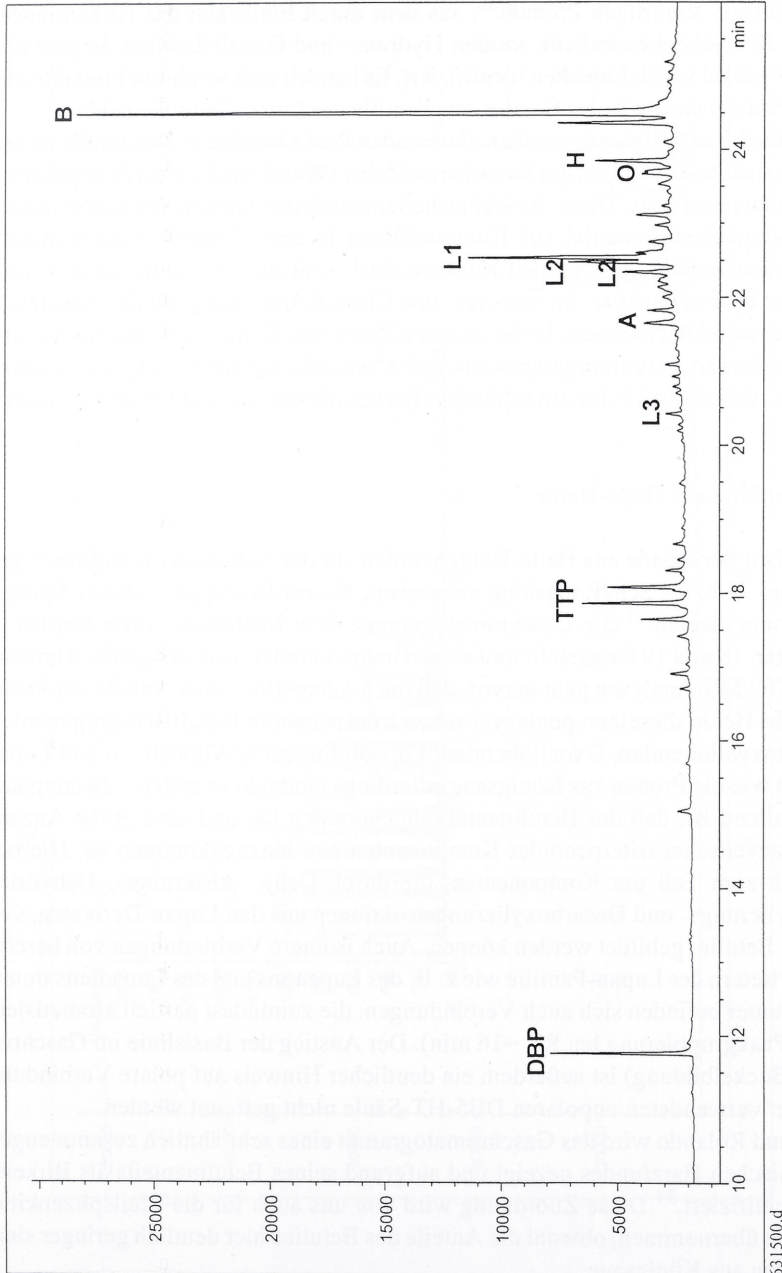
Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 16 bis 21 dargestellt. Gezeigt werden die Gaschromatogramme der methanolischen Extrakte der untersuchten Pechfunde: Königsau (HK-Nr. 63:150/0 und HK-Nr. 64:1/0), Halle-Heide (HK-Nr. 70:115m und HK-Nr. 70:116h), Haldensleben II (HK-Nr. 90:1021c) und Loitsche (HK-Nr. 79:572c). Rein optisch lassen sich bereits anhand der Peak-Profile in den Gaschromatogrammen drei verschiedene Grundtypen unterscheiden: mittelpaläolithische Pechklumpen (Königsau), mitteneolithische Harze oder Pech (Halle-Heide) sowie spätkaiserzeitliche Urnenharze (Haldensleben II und Loitsche).

### Die Pechfunde von Königsau

Die löslichen Komponenten der Pechfunde von Königsau sind in den Abbildungen 16 und 17 dargestellt. Gezeigt wird hier jeweils ein Teil des Gesamtchromatogramms zwischen den Retentionszeiten (RT) von 10 bis 26 Minuten. Unter den bei den Untersuchungsmethoden angegebenen Versuchsbedingungen repräsentiert dieser Ausschnitt die Bereiche der diterpenoiden (RT = 11 bis 19) und triterpenoiden Naturharzkomponenten (RT = 19 bis 26 min). Im Diterpenbereich eluieren sonst - sofern vorhanden - die bi- und tricyclischen, diterpenoiden Komponenten der Balsamharze der Nadelhölzer (Kiefer, Fichte, Tanne u. a.) sowie die Komponenten der daraus herstellbaren Nadelholzteere. Außerdem erscheinen hier auch die löslichen Bestandteile des Bernsteins. Im Triterpenbereich eluieren dagegen die Harze exotischer Laubhölzer (Mastix, Elemi, Weihrauch, Myrrhe usw.) und die Laubholzteere.

Im Bereich zwischen RT = 11 und 19 min wurden keine Peaks festgestellt. Damit scheiden alle in Frage kommenden Balsamharze, wie z. B. Kiefernharz, Fichtenharz und Tannenharz sowie die daraus herstellbaren Holzteere, als Bestandteile aus. Auch fossile Diterpenharze, wie z. B. Bernstein, können ausgeschlossen werden. Der „Harzanteil“ setzt





631500.d

Abb. 16: Pechfund „Königsau B“, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt (HK-Nr. 63:150/0). Gaschromatogramm des Methanolextraks (Abkürzungen:

DBP = Dibutylphthalat [= Weichmacher], TTP = Tritolylphosphat [mehrere Isomere], B = Betulin, H = Hydroxyallobetulan, O = Oxallobetulan, L 1 = Lupeol, L 2 = Lupenon [mehrere Isomere], A = Allobetulen, L 3 = Lupadien).

Aufgetragen ist die relative Intensität gegen die Retentionszeit (in Minuten).

sich ausschließlich aus pentacyclischen, triterpenoiden Komponenten zusammen, die zwischen RT = 19 und 26 Minuten eluieren. Das Peakmuster dieser Triterpenfraktion, mit dem Betulin als größtem Peak, läßt sich mühelos dem Birkenrindenpech zuordnen.<sup>31</sup> Es entspricht einem durch Verschwelen von Birkenrinde bei „niedrigen“ Temperaturen (unter 350°C) gewonnenen teerartigen Produkt<sup>32</sup>, aus dem durch Eindicken das Birkenrindenpech entsteht. Als Nebenbestandteile wurden Hydroxo- und Oxoallobetulan, Lupeol und Lupenon, Allobetulen sowie Lupadien identifiziert. Es handelt sich somit um Produkte, die chemisch gesehen, ebenso wie das Betulin, zur Familie der Lupan-Derivate gehören.

Bei den bei niedrigeren Retentionszeiten eluierenden Peaks handelt es sich um keine originalen Pechbestandteile, sondern um Kunstharzadditive (Weichmacher) auf Phthalatester- und Phosphorsäureesterbasis. Diese Weichmacherkomponenten können aus Kunststoffbehältern oder Verpackungsmaterial auf Kunststoffbasis in den Harzrest „eingewandert“ sein. Auch konservierende Überzüge auf Kunstharzbasis sind als Ursache für diese Verunreinigungen der Proben denkbar. Im Isooctan- und Chloroformextrakt läßt sich zusätzlich elementarer Schwefel nachweisen. In der zweiten Probe aus Königsau (HK-Nr. 64:1/0) fehlen diese modernen Verunreinigungen sowie die Schwefelanteile, so daß das Gaschromatogramm in Abbildung 17 das unverfälschte Peakprofil des Birkenrindenpechs zeigt.

#### Die Pfeilspitzenkette aus Halle-Heide

Die neolithischen Pechfunde aus Halle-Heide wurden „in der Nähe von Pfeilspitzen“ gefunden und sind wohl als Schäftungskette anzusehen, die zur Befestigung dieser Spitzen in ihrer Halterung dienten.<sup>33</sup> Die Gaschromatogramme ihrer Methanolextrakte werden in den Abbildungen 18 und 19 dargestellt und zeigen untereinander eine sehr große Ähnlichkeit. Aus den GC/MS-Analysen geht hervor, daß die methanollöslichen Anteile der Pechfunde aus Halle-Heide dieselben pentacyclischen triterpenoiden Naturharzkomponenten (Betulin, Hydroxyallobetulan, Oxoallobetulan, Lupeol, Lupenon, Allobetulen und Lupadien) enthalten wie die Proben aus Königsau, allerdings nunmehr in anderer Zusammensetzung. Auffallend ist, daß der Betulinanteil abgenommen hat und eine große Anzahl ebenfalls pentacyclischer triterpenoider Komponenten neu hinzugekommen ist. Hierbei handelt es sich zum Teil um Komponenten, die durch Dehydratisierungs-, Dehydrierungs-, Dealkylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen aus den Lupan-Derivaten, vor allem aus dem Betulin, gebildet werden können. Auch isomere Verbindungen von bereits bekannten Vertretern der Lupan-Familie wie z. B. des Lupenons und des Lupadiens treten daher auf. Darunter befinden sich auch Verbindungen, die zumindest partiell aromatisiert worden sind (Peakgruppierung bei RT ~16 min). Der Anstieg der Basislinie im Gaschromatogramm (Buckelbildung) ist außerdem ein deutlicher Hinweis auf polare Verbindungen, die auf der verwendeten unpolaren DB5-HT-Säule nicht getrennt werden.

Bei Regert und Rolando wird das Gaschromatogramm eines sehr ähnlich zusammengesetzten neolithischen Harzfundes gezeigt und aufgrund seines Betulinanteils als Birkenrindenpech identifiziert.<sup>34</sup> Diese Zuordnung wird von uns auch für die Pfeilspitzenkette aus Halle-Heide übernommen, obwohl die Anteile des Betulins hier deutlich geringer sind als in den Proben aus Königsau.

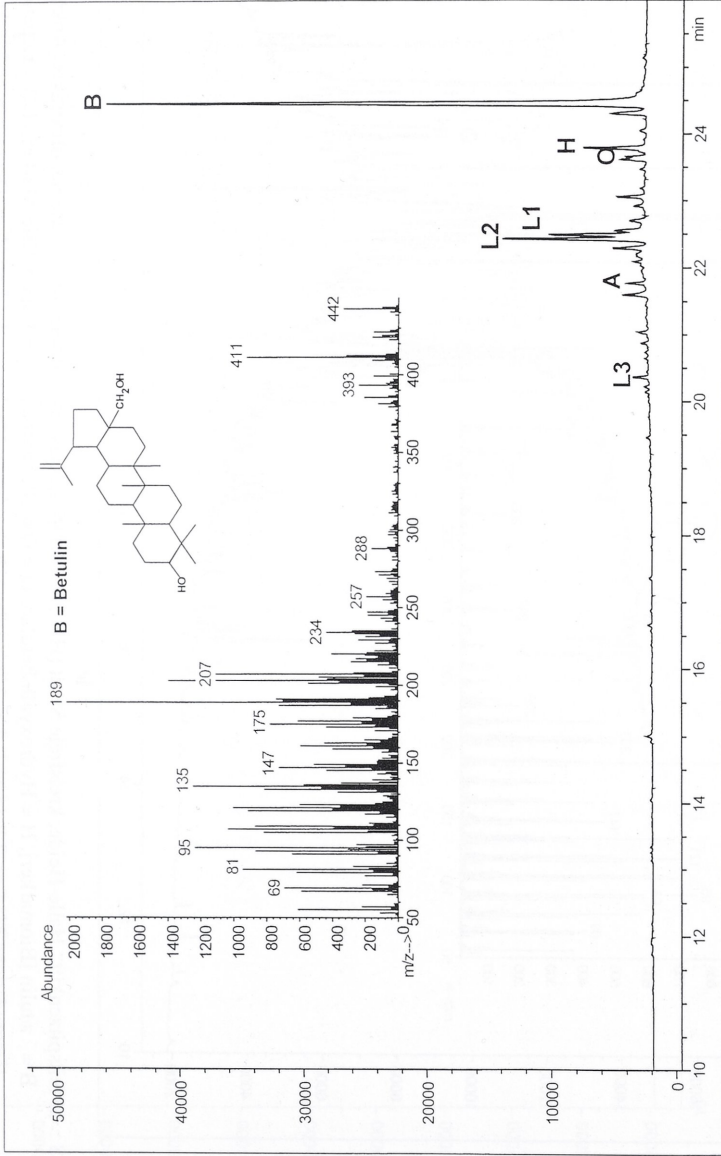


Abb. 17: Pechfund „Königsau A“, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt (HK-Nr. 64:1/0). Gaschromatogramm des Methanolextrakts und Massenspektrum des Biomarkers Betulin (Abkürzungen: B = Betulin [Bio-Marker], H = Hydroxyallobetulan, O = Oxoallobetulan, L 1 = Lupeol [Bio-Marker], L 2 = Lupenon [Degradations-Marker], A = Allobetulen [Degradations-Marker], L 3 = Lupadien [Degradations-Marker]). Aufgetragen ist die relative Intensität gegen die Retentionszeit (in Minuten).

70115M.d

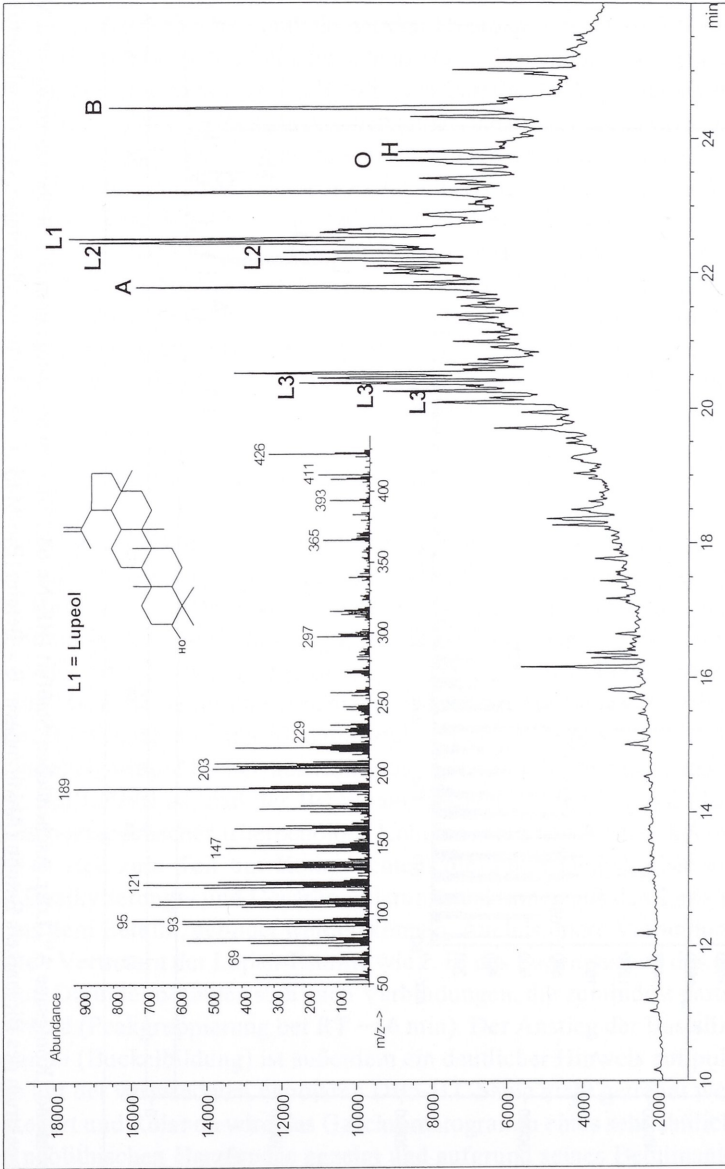


Abb. 18 : „Pfeilspitzenkitt“ Halle-Heide, kreisfreie Stadt (HK-Nr. 70:115m). Gaschromatogramm des Methanolextrakts (Abkürzungen: B = Betulin [Biomarker], H = Hydroxyallobetulan, O = Oxoallobetulan, L 1 = Lupeol [Bio-Marker], L 2 = Lupenon [Degradations-Marker, 2 Isomere], A = Allobetulen [Degradations-Marker], L 3 = Lupadien [Degradations-Marker, mehrere Isomere]). Aufgetragen ist die relative Intensität gegen die Retentionszeit (in Minuten).

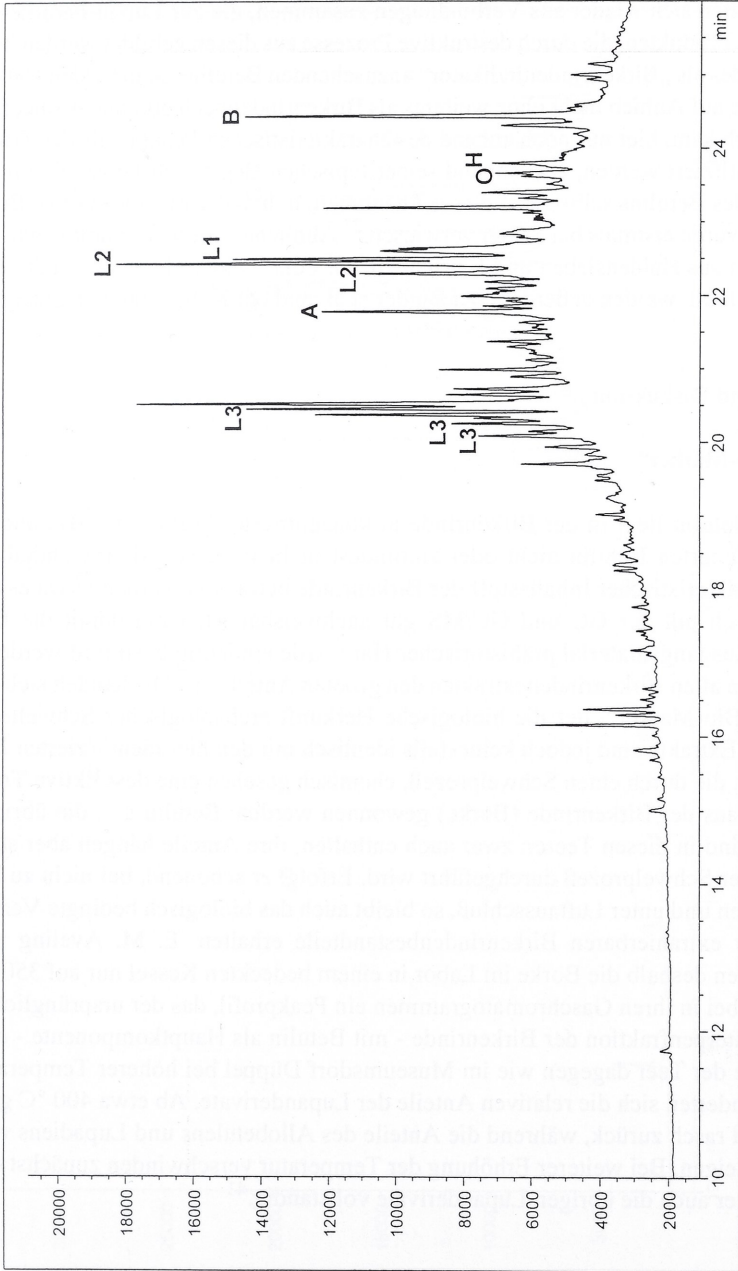


Abb. 19 : „Pfeilsitzenkitt“ Halle-Heide, kreisfreie Stadt (HK-Nr. 70:116h). Gaschromatogramm des Methanolextrakts (Abkürzungen: B = Betulin [Biomarker], H = Hydroxyallobetulan, O = Oxoallobetulan, L 1 = Lupeol [Bio-Marker], L 2 = Lupenon [Degradations-Marker, 2 Isomere], A = Allobetulen [Degradations-Marker], L 3 = Lupadien [Degradations-Marker, mehrere Isomere]). Aufgetragen ist die relative Intensität gegen die Retentionszeit (in Minuten).

## Urnenharze aus Haldensleben und Loitsche

Die Gaschromatogramme der Urnenharze werden in den Abbildungen 20 und 21 gezeigt. Beide Harze setzten sich wieder aus Verbindungen zusammen, die zur Lupan-Familie gehören, sowie aus Produkten, die durch destruktive Prozesse aus diesen gebildet werden können. Der Anteil des als „Birkenrindenindikator“ anzusehenden Betulins ist in beiden Harzen so gering, daß sie auf Anhieb nicht ohne weiteres als Birkenrindenpech erkennbar sind. Das Birkenrindenpech kann hier nur noch anhand des charakteristischen Peakprofils der Triterpenfraktion identifiziert werden, also anhand seiner typischen Begleitsubstanzen und nicht mehr aufgrund des Betulins selbst. Auf dieses Phänomen, d. h. auf Birkenpech ohne Betulinbestandteile, wurde erstmals bei Sauter verwiesen.<sup>35</sup> Ähnliche Chromatogramme wie bei den Urnenharzen aus Haldensleben und Loitsche, beide Ldkr. Ohrekreis, in denen das Betulin sogar ganz fehlt, werden außerdem bei Binder et al. und bei Koller/Baumer gezeigt.<sup>36</sup>

## Interpretation und Diskussion

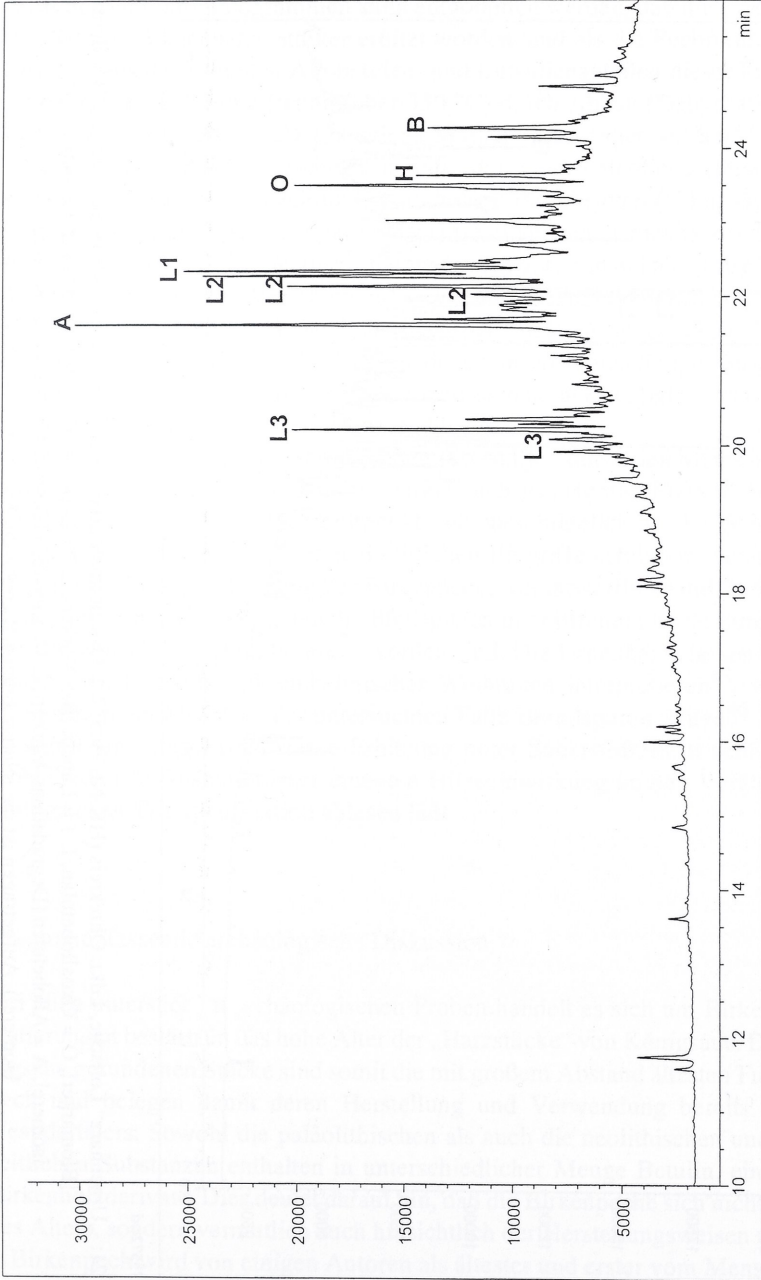
### Betulin als „Bio-Marker“

Das Triterpen Betulin liegt in der Birkenrinde in konzentrierter Form vor.<sup>37</sup> Da andere Holz- und Rindenarten Betulin nicht oder zumindest nicht in dieser Menge enthalten, kann es als charakteristischer Inhaltsstoff der Birkenrinde betrachtet werden.<sup>38</sup> Da es außerdem analytisch mit der GC und GC/MS gut nachweisbar ist, kann damit die Birke(nrinde) als Ausgangsmaterial prähistorischer Harzfunde eindeutig bestimmt werden.

Betulin stellt in allen Birkenrindenextrakten den größten Anteil dar.<sup>39</sup> Es handelt sich somit um einen „Bio-Marker“, der die biologische Herkunft archäologischer Schwelteere preisgibt. Diese Extrakte sind jedoch keinesfalls identisch mit den hier identifizierten Birkenrindenteeeren, die durch einen Schwelprozeß, chemisch gesehen eine destruktive Trokkenaldehyddestillation, aus der Birkenrinde (Borke) gewonnen werden. Betulin und die übrigen Lupanderivate sind in diesen Teeeren zwar auch enthalten, ihre Anteile hängen aber stark davon ab, wie der Schwelprozeß durchgeführt wird. Erfolgt er schonend, bei nicht zu hohen Temperaturen und unter Luftausschluß, so bleibt auch das biologisch bedingte Verteilungsmuster der extrahierbaren Birkenrindenbestandteile erhalten. E. M. Aveling und C. Heron erhitzen deshalb die Borke im Labor in einem bedeckten Kessel nur auf 350 °C und erhielten dabei in ihren Gaschromatogrammen ein Peakprofil, das der ursprünglichen biologischen Triterpenfraktion der Birkenrinde - mit Betulin als Hauptkomponente - entsprach.<sup>40</sup> Wurde der Teer dagegen wie im Museumsdorf Düppel bei höherer Temperatur hergestellt, so änderten sich die relativen Anteile der Lupanderivate. Ab etwa 400 °C geht der Betulinanteil rasch zurück, während die Anteile des Allobetulens und Lupadiens vorübergehend ansteigen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur verschwinden zunächst das Betulin und später auch die übrigen Lupanderivate vollständig.<sup>41</sup>

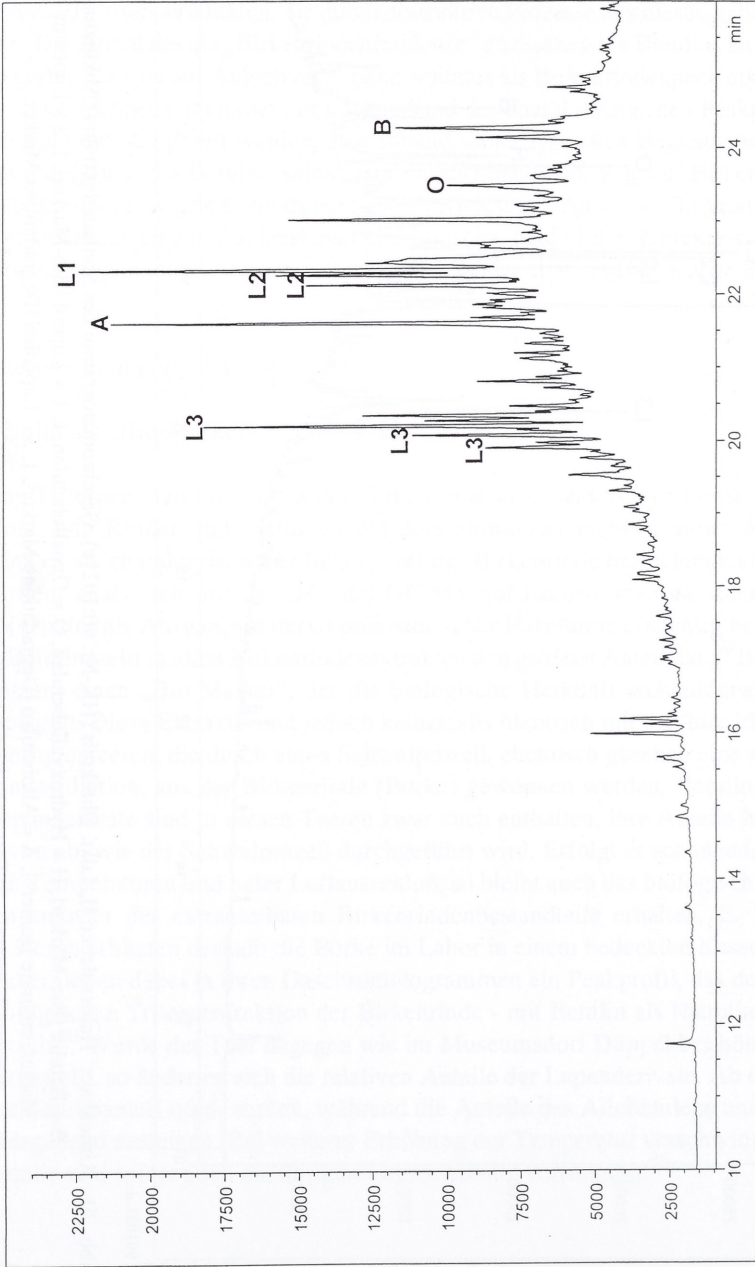
### „Degradations-Marker“

Bei der Untersuchung der Pechfunde aus dem Besitz des Landesamtes für Archäologie Sachsen-Anhalt in Halle wurden drei Typen von prähistorischem Birkenrindenpech fest-



901021.d

Abb. 20: „Urnenharz“ Haldensleben II, Ldkr. Ohrekreis (HK-Nr. 90:1021c). Gaschromatogramm des Methanolextraks (Abkürzungen: B = Betulin [Bio-Marker], H = Hydroxyallobetulan, O = Oxoallobetulan, L 1 = Lupeol [Bio-Marker], L 2 = Lupenon [Bio-Marker, mehrere Isomere], A = Allobetulan [Degradations-Marker], L 3 = Lupadien [Degradations-Marker, mehrere Isomere]). Aufgetragen ist die relative Intensität gegen die Retentionszeit (in Minuten).



79572c.d

Abb. 21: „Urnenharz“ Loitsche, Ldkr. Ohrekreis (HK-Nr. 79:572c). Gaschromatogramm des Methanolextraks (Abkürzungen: B = Betulin [Biomarker], O = Oxallobetulan, L 1 = Lupeol [Bio-Marker], L 2 = Lupenon [Degradations-Marker, mehrere Isomere], A = Allobetulen [Degradations-Marker], L 3 = Lupadien [Degradations-Marker, mehrere Isomere]). Aufgetragen ist die relative Intensität gegen die Retentionszeit (in Minuten).



gestellt, die sich vor allem im Betulingehalt unterscheiden: Er ist in den Proben aus Königsau bei weitem am größten, in den Kitten zur Pfeilspitzenschäftung deutlich kleiner und bei den Urnenharzen kaum noch nachzuweisen.

Aus den Gaschromatogrammen kann entnommen werden, daß die Pfeilspitzenkitte und vor allem die Urnenharze stärker erhitzt worden sind als die Pechfunde aus Königsau. Dies geht aus den erhöhten Allobetulen- und Lupadienanteilen dieser Proben hervor, die erst bei großer Hitzeeinwirkung (über 350 °C) durch Abbau (Dehydration) des Betulins entstehen und deshalb als „Degradations-Marker“ bezeichnet werden.<sup>42</sup>

Als Ursache dieser Unterschiede könnte man unterschiedliche Herstellungsverfahren vermuten: schonende bei Pechfunden mit hohem Betulinanteil (Königsau) und grobe bei Pechfunden mit kleinem (oder gar keinem) Betulingehalt (Urnenharze). Diese Annahmen wären jedoch voreilig. J. Weiner<sup>43</sup> hat in diesem Zusammenhang zutreffend festgestellt, daß über prähistorische Verfahren zur Gewinnung von Birkenpech so gut wie nichts bekannt ist und daß diese Herstellung sicherlich nicht in abgedeckten Retorten wie bei W. Sandermann<sup>44</sup> stattgefunden hat, von denen unsere Vorstellungen ausgehen. Insbesondere muß bei der Beurteilung der Pechproben auch berücksichtigt werden, daß die Qualität des Birkenteers nicht vom Betulinanteil abhängt.

Da die Veränderung der ursprünglichen Bio-Marker durch den Menschen erfolgte, werden in diesem Fall die Degradations-Marker auch als „Human-Marker“ bezeichnet. Offen bleibt dabei aber, zu welchem Zeitpunkt - ob ausschließlich bei der Gewinnung des Birkenteers oder erst später - jene menschlichen Eingriffe erfolgten, welche für die unterschiedliche Zusammensetzung der Birkenpeche verantwortlich sind. Bei den Proben aus Halle-Heide ist es denkbar, daß die Pfeilspitzen über offenem Feuer durch Einschmelzen mit Birkenpech im Schaft befestigt worden sind. Die Urnenharze lassen sich z. B. in Anlehnung an F. Sauter als einheimischer Weihrauch interpretieren<sup>45</sup>, wengleich nach H. Funke in der Mehrzahl der untersuchten Fälle Brandspuren fehlen<sup>46</sup>. In beiden Fällen ist somit eine abermalige starke Erhitzung unter Sauerstoffzutritt sehr wahrscheinlich, wobei sich das Ausmaß dieser erneuten Hitzeeinwirkung an den Veränderungen in der biologischen Triterpenfraktion ablesen läßt.

J. K. und U. B.

## Zusammenfassende archäologische Diskussion

Bei allen untersuchten archäologischen Proben handelt es sich um Birkenpech. Die <sup>14</sup>C-Datierungen bestätigen das hohe Alter der „Harzstücke“ von Königsau. Die beiden in Königsau gefundenen Stücke sind somit die mit großem Abstand ältesten Funde von Birkenpech und belegen damit deren Herstellung und Verwendung bereits in der Zeit des Neandertalers. Sowohl die paläolithischen als auch die neolithischen und die spätkaiserzeitlichen Substanzen enthalten in unterschiedlicher Menge Betulin, einen Indikator für Birkenholzderivate. Dies deutet darauf hin, daß die Birkenpeche sich nicht nur hinsichtlich des Alters, sondern vermutlich auch hinsichtlich der Herstellungsweisen unterscheiden.

Birkenpech wird von einigen Autoren als ältester und erster vom Menschen entwickelter „Kunststoff“ bezeichnet.<sup>47</sup> Pechfunde aus dem Paläolithikum sind sehr selten. Das bisher einzige und älteste bekannte Beispiel stammt aus dem Jungpaläolithikum: Es wurden Reste eines pechartigen Klebemittels an mehreren Rückenmessern in der Höhle von Lascaux bei Montignac (Département Dordogne, Frankreich) gefunden.<sup>48</sup> Aus dem Mesoli-

thikum ist bereits eine größere Zahl an Belegen bekannt.<sup>49</sup> So wurden beispielsweise auf dem mesolithischen Moorfundplatz bei Friesack im Kreis Nauen (Brandenburg) drei einfache Knochenspitzen aus dem mittleren Präboreal gefunden, die mittels Bastbindung und Pech jeweils noch mit dem abgebrochenen Holzschaft verbunden sind.<sup>50</sup> Weitere Knochenspitzen mit „Harzspuren“ am Schaftende sowie ein Werkzeug, bestehend aus zwei mit Harz zusammengeklebten Biberzähnen, wurden auf dem mesolithischen Siedlungsplatz bei Hohen Viecheln, Kreis Wismar (Mecklenburg-Vorpommern) gefunden.<sup>51</sup> Aus dem Moor bei Duvensee und aus dem Heidmoor im Kreis Segeberg (Schleswig-Holstein) sind frühboreale Mikrolithen mit anhaftenden Resten des Schäftungspechs bekannt.<sup>52</sup> Belege für die Herstellung von Birkenrindenpech hat man auch in einer der beiden mesolithischen Kinderbestattungen und in der spätmesolithischen Schicht 4-6 unter dem Abri Bettenroder Berg IX bei Reinhausen (Niedersachsen) ausgegraben.<sup>53</sup> Weitere ähnliche Klebstoffreste sind auch auf mesolithischen Fundplätzen in Großbritannien (Star Carr), Dänemark (Barmose) und Schweden (Ageröd, Huseby Klev, Lilla-Loshult) gefunden worden.<sup>54</sup> Pech wurde jedoch im Mesolithikum nicht nur als Schäftungskitt, sondern auch als Inkrustationsmittel verwendet. So sind u. a. ein Lochstab von Hohen Viecheln (Mecklenburg) und einige in Mittel- und Nordeuropa gefundene Geweihhacken mit einer Harzornamentik verziert.<sup>55</sup> Eine genaue chemische Analyse steht für die meisten genannten Beispiele jedoch noch aus.

Das Birkenrindenpech (auch „Birkenbastpech“) konnte nur durch Verschmelzung („trockene Destillation“) hergestellt werden.<sup>56</sup> Da hierbei unter zumindest teilweise Luftabschluß gearbeitet werden mußte, bleibt die Herstellung von Birkenpech im Paläolithikum und Mesolithikum ohne Verwendung von Keramik und feuerfesten Gefäßen eine noch von der experimentellen Archäologie zu klärende Frage.<sup>57</sup>

## Danksagung

Dr. S. Veil (Niedersächsisches Landesmuseum Hannover) hat die Untersuchung der „Harzreste“ von Königsau angeregt. Dr. D. Kaufmann (Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt, Halle/Saale) danke ich für den Hinweis auf die neolithischen und kaiserzeitlichen Proben in der Sammlung des LfA. Für die Anfertigung der ersten IR-Spektren und die Untersuchung des Fingerabdrucks an den Pechresten von Königsau danke ich Dr. W. Lichtenberg und Dr. D. Hirschfelder von der Abteilung 6 des Landeskriminalamtes Sachsen-Anhalt in Magdeburg. Die FTIR-Spektren hat Dr. K. Röller (Institut für Geologie der Ruhr-Universität Bochum) aufgenommen. Die mikroskopischen Untersuchungen und Röntgenbeugungsexperimente wurden am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Schließlich danke ich dem Landesarchäologen von Sachsen-Anhalt, Dr. habil. S. Fröhlich, für die Finanzierung der Reisekosten und der <sup>14</sup>C-Datierungen.

J. M. G.

## Summary

Investigation of the Middle Palaeolithic “resin“ pieces from Königsau

The Middle Palaeolithic site at Königsau was discovered through the industrial exploitation of a lignite open-cast mine. Two small “resin“ pieces of different sizes were found

by D. Mania und V. Toepfer (Landesmuseum für Vorgeschichte, Halle/Saale) during the rescue excavations in 1963 and 1964. The larger piece shows negatives of a backed bifacial tool and in addition probably the imprint of a wooden haft and a finger-print.

In this paper, the results of recent analyses concerning the age and the composition of the two "resin" pieces are summarized. The Middle Palaeolithic age is now confirmed by new <sup>14</sup>C-dates (OxA-7124: 43 800 ± 2 100 years B.P.; OxA-7125: 48 400 ± 3 700 years B. P., uncal.). In addition, they were studied using light and scanning electron microscopy, x-ray diffraction, infrared spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry. For comparison, similar organic matter of Neolithic and Late Roman Imperial Age as well as recent pitch of known origin, fresh pine resin and eocene amber from Bitterfeld were included in the analyses. All archaeological samples were identified as birch bark pitch, however, of different extraction processes. The two pieces from Königsau represent by far the oldest examples of birch bark pitch known in the world. They prove that in the time of Neandertal Man, people were already able to produce "artificial glue".

### Anmerkungen

- 1 Stimming 1919/1920 - Thomsen 1926
- 2 Laser 1962 - Rottländer 1981 - Heron et al. 1991
- 3 Herbst 1866, S. 130
- 4 Heintzel 1880 - Heintzel 1881
- 5 Eichhorn 1927, S. 233 ff.
- 6 von Stokar 1935
- 7 Behm 1948 - Szydłowski 1968 - Stahlhofen 1980a
- 8 Mania/Toepfer 1973, S. 119 f., Taf. 11
- 9 Feustel 1985, S. 205 f. - Weiner 1988, S. 333 (Anm. 5) - Czarnowski/Neubauer 1991, S. 12 (Anm. 2) - Veil 1995, S. 45 ff.
- 10 Mania/Toepfer 1973, Abb. 7 und Tab. 10
- 11 Mania/Toepfer 1973, Abb. 18
- 12 Mania/Toepfer 1973, S. 119 f., Taf. 11
- 13 Hedges et al. 1998, S. 229
- 14 Mania/Toepfer 1973, Tab. 10
- 15 Rink et al. 1996
- 16 Behrens 1960, S. 12 f.
- 17 Kaufmann 1969, S. 272 - Einicke 1996
- 18 Breunig 1987, S. 162
- 19 Kaufmann/Brömme 1972
- 20 Breunig 1987, S. 165 ff.
- 21 Stahlhofen 1980b
- 22 Schneider/Stahlhofen 1974 - Behrens 1976, S. 207
- 23 Krumbiegel 1995
- 24 Eine der rezent hergestellten Birkenpechproben beschaffte freundlicherweise Dr. D. Hirschfelder (Landeskriminalamt Sachsen-Anhalt, Magdeburg) aus dem Museumsdorf Düppel, vgl. Kurzweil/Todtenhaupt 1991. Eine weitere Probe wurde uns von E. M. Aveling zur Verfügung gestellt, vgl. Aveling et al. 1996.
- 25 Rottländer 1983, S. 217 ff. - Krischner 1987, S. 40 ff.
- 26 Sandermann 1965 - Funke 1969 - Rottländer 1983, S. 208 ff. - Heron et al. 1991 - Ruthenberg/Kurzweil 1994
- 27 Sauter et al. 1980

- <sup>28</sup> Hesse/Meier/Zech 1995, S. 33 f.
- <sup>29</sup> Koller/Baumer 1997a, S. 61
- <sup>30</sup> Hayek et al. 1990 - Heron et al. 1991 - Rottländer 1992 - Baumer/Koller 1996
- <sup>31</sup> Koller/Baumer 1997 - Charters et al. 1993
- <sup>32</sup> Aveling und Heron, unpubliziertes Gaschromatogramm des Birkenrindenpechs, pers. Mitteilung 1996: Bei Aveling und Heron liegen die Komponenten des Birkenrindenpechs z. T. als TMS-Derivate vor. An den Proben des Landesamtes für Archäologie Sachsen-Anhalt wurden keine Derivatisierungsschritte durchgeführt.
- <sup>33</sup> Rottländer 1992
- <sup>34</sup> Regert/Rolando 1996
- <sup>35</sup> Sauter 1988
- <sup>36</sup> Binder et al. 1990 - Koller/Baumer 1997
- <sup>37</sup> Sauter 1988, S. 175
- <sup>38</sup> Hayek et al. 1989
- <sup>39</sup> Ukkonen/Erä 1979
- <sup>40</sup> vgl. Anmerkung 32
- <sup>41</sup> Die untersuchten Proben stammen aus dem Museumsdorf Düppel (Berlin) und wurden J. Koller und U. Baumer von D. Todtenhaupt und A. Kurzweil (Arbeitsgruppe Teerschwele) zur Verfügung gestellt.
- <sup>42</sup> Regert/Rolando 1996, S. 121
- <sup>43</sup> Weiner 1991
- <sup>44</sup> Sandermann 1965
- <sup>45</sup> Sauter 1988, S. 178 f.
- <sup>46</sup> Funke 1969
- <sup>47</sup> Ruthenberg/Kurzweil 1994, S. 4
- <sup>48</sup> Allain 1979, S. 100 und Fig. 80
- <sup>49</sup> Voss 1995, S. 117 f.
- <sup>50</sup> Gramsch 1987, S. 86 und Abb. 10
- <sup>51</sup> Schuldt 1961, S. 140 f., Taf. 67 und 140
- <sup>52</sup> Bokelmann 1994, S. 40 f. und Taf. 2-5 - Mencke 1934
- <sup>53</sup> Rottländer/Koch 1994
- <sup>54</sup> Malmer 1969 - Aveling/Heron/Larsson 1996
- <sup>55</sup> Schuldt 1961, S. 136 f./153, Taf. 61 und 133 - Malmer/Magnusson 1955, S. 81 ff.
- <sup>56</sup> Ruthenberg/Kurzweil 1994, S. 4/6
- <sup>57</sup> Czarnowski/Neubauer 1991 - Weiner 1991

## Literaturverzeichnis

Allain, J. 1979

L'industrie lithique et osseuse de Lascaux - Leroi-Gourhan, A./Allain, J. (Hrsg.), Lascaux inconnu, XII<sup>e</sup> supplément à Gallia Préhistoire, Paris, S. 87-119

Aveling, E. M./Heron, C./Larsson, L. 1996

Mesolithic 'mastics': The source of natural products in the Mesolithic of Northern Europe - Vortrag auf dem Symposium „Organic Archaeometry“, Coburg International Meeting, 5.-7. September 1996, Coburg

Baumer, U./Koller, J. 1996

The GC and GC/MS-Analysis of ancient resin residues in prehistoric finds. - International Symposium on Archaeometry, 20-24 May 1996 [Unpublizierte Poster Präsentation], Urbana-Champaign, USA

- Behm, G. 1948  
Neue Erkenntnisse über westgermanische Bestattungssitten - Forschungen und Fortschritte 24, Berlin, S. 275-280
- Behrens, H. 1960  
Neue Belege für die Anwendung von Farben bei der mitteldeutschen Bandkeramik - Ausgrabungen und Funde 5, Berlin, S. 12-16
- Behrens, H. 1976  
Das Landesmuseum für Vorgeschichte Halle (Saale) in den Jahren 1972-1975 - Ausgrabungen und Funde 21, Berlin, S. 207-211
- Binder, D./Bourgeois, G./Benost, F./Vitry, C. 1990  
Identification de brai de bouleau (*Betula*) dans le Néolithique de Giribaldi (Nice, France) par la spectrométrie de masse - Revue d'Archéométrie 14, Pouilly-sur-Loire, S. 37-42
- Bokelmann, K. 1994  
Frühboreale Mikrolithen mit Schäftungspech aus dem Heidmoor im Kreis Segeberg - Offa 51, Neumünster, S. 37-47
- Breunig, P. 1987  
<sup>14</sup>C-Chronologie des vorderasiatischen, südost- und mitteleuropäischen Neolithikums - Fundamenta A13, Köln/Wien
- Charters, S./Evershed, R. P./Goad, L. J./Heron, C./Blinkhorn, P. 1993  
Identification of an adhesive used to repair a Roman jar - Archaeometry 35, Oxford, S. 91-101
- Czarnowski, E./Neubauer, D. 1991  
Aspekte zur Produktion und Verarbeitung von Birkenpech - Acta Praehistorica et Archaeologica 23, Berlin, S. 11-13
- Eichhorn, G. 1927  
Der Urnenfriedhof auf der Schanze bei Großromstedt - Mannus-Bibliothek 41, Leipzig
- Einicke, R. 1996  
Überlegungen zur Verwendung von Pech auf der Tonware der jüngsten Linienbandkeramik von Eilsleben, Bördekreis - Ostritz, S./Einicke, R. (Hrsg.), Terra & Praehistoria (Festschrift für Klaus-Dieter Jäger), Beiträge zur Ur- und Frühgeschichte Mitteleuropas 9, Wilkau-Haßlau, S. 53-59
- Feustel, R. 1985  
Technik der Steinzeit - Weimar (2. Auflage)
- Funke, H. 1969  
Chemisch-analytische Untersuchungen verschiedener archäologischer Funde - Unpublizierte Dissertation Universität Hamburg
- Gramsch, B. 1987  
Ausgrabungen auf dem mesolithischen Moorfundplatz bei Friesack, Bezirk Potsdam - Veröffentlichungen des Museums für Ur- und Frühgeschichte Potsdam 21, Berlin, S. 75-100
- Hayek, E. W. H./Jordis, U./Moche, W./Sauter, F. 1989  
A bicentennial of betulin - Phytochemistry 28(9), Oxford, S. 2229-2242
- Hayek, E. W. H./Krenmayr, P./Lohninger, H./Jordis, U./Moche, W./Sauter, F. 1990  
Identification of archaeological and recent wood tar pitches using gas chromatography/mass spectrometry and pattern recognition - Analytical Chemistry 62, Washington D.C., S. 2038-2043
- Hedges, R. E. M./Pettitt, P. B./Bronk Ramsey, C./van Klinken, G. J. 1998  
Radiocarbon dates from the Oxford AMS system: Archaeometry datelist 25 - Archaeometry 40, Oxford, S. 227-239
- Heintzel, C. 1880  
Urnenharz, Fettgehalt der Urnen, eine Goldmünze und Gletscherspuren - Zeitschrift für Ethnologie 12, Verhandlungen der Berliner Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte, Berlin, S. 375-378
- Heintzel, C. 1881  
Urnenharz aus dem Urnenfelde von Borstel bei Stendal - Zeitschrift für Ethnologie 13, Verhandlungen

- gen der Berliner Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte, Berlin, S. 241-242
- Herbst, C. F. 1866  
Om de over en Kjærne af brændt Leer støbte Bronze-Øxer - Aarbøger for Nordisk Oldkyndighed og Historie, Kjöbenhavn, S. 124-132
- Heron, C./Evershed, R.P./Chapman, B./Pollard, A.M. 1991  
Glue, disinfectant and 'chewing gum' in prehistory - Budd, P./Chapman, B./Jackson, C./Janaway, R./Ottaway, B. (Hrsg.), *Archaeological Sciences 1989. Proceedings of a conference on the application of scientific techniques to archaeology*, Bradford, September 1989, Oxbow Monograph 9, Oxford, S. 325-331
- Hesse, M./Meier, H./Zeeh, B. 1995  
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie - Stuttgart/New York
- Kaufmann, D. 1969  
Zwei bemerkenswerte linienbandkeramische Neufunde mit anthropomorphen Darstellungen aus dem Nordharzvorland - *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte* 53, Berlin, S. 263-283
- Kaufmann, D./Brömme, A. 1972  
Ein Gräberkomplex der Baalberger Gruppe in der Dölauer Heide bei Halle (Saale) - *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte* 56, Berlin, S. 39-57
- Koller, J./Baumer, U. 1997  
Die Untersuchung von prähistorischen Birkenpechfunden mittels GC und GC/MS - Abstract-Band der Tagung Archäometrie und Denkmalpflege, Wien, S. 175-177
- Koller, J./Baumer, U. 1997a  
Die transparenten Glanzlacke des Barock und Rokoko - *Lacke des Barock und Rokoko*, Arbeitsheft 81 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München, S. 52-84
- Krischner, H. 1987  
Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse - Braunschweig/Wiesbaden
- Krumbiegel, G. 1995  
Fossile Harze aus der Geiseltalbraunkohle und aus dem Tagebau Königsau (Sachsen-Anhalt) - *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften B17*, Halle (Saale), S. 23-32
- Kurzweil, A./Todtenhaupt, D. 1991  
Technologie der Holzteergewinnung - *Acta Praehistorica et Archaeologica* 23, Berlin, S. 63-91
- Laser, R. 1962  
Zu den Zahnabdrücken im Urnenharz der spätrömischen Kaiserzeit - *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte* 46, Berlin, S. 319-324
- Malmer, M. P. 1969  
Die Mikrolithen in dem Pfeilfund von Loshult - *Meddelanden från Lunds Universitets Historiska Museum* 1966-1968, Lund, S. 249-255
- Malmer, M. P./Magnusson, E. 1955  
Mesolithische Harzornamentik. Ein Fund aus dem Lyby-Moor, Schonen - *Meddelanden från Lunds Universitets Historiska Museum* 1954-1955, Lund, S. 81-104
- Mania, D./Toepfer, V. 1973  
Königsau. Gliederung, Ökologie und mittelpaläolithische Funde der letzten Eiszeit - *Veröffentlichungen des Landesmuseums für Vorgeschichte in Halle* 26, Berlin
- Mencke, E. 1934  
Ein Mikrolith mit Schäftungspech aus Duvensee - *Prähistorische Zeitschrift* 25, Berlin, S. 151-152
- Regert, M./Rolando, C. 1996  
Archéologie des résidus organiques. De la chimie analytique à l'archéologie: Un état de la question - *Techne* 3, Paris, S. 118-128
- Rink, W. J./Schwarz, H. P./Valoch, K./Seitl, L./Stringer, C.B. 1996  
ESR dating of Micoquian industry and Neanderthal remains at Kůlna cave, Czech Republic - *Journal of Archaeological Science* 23, London, S. 889-901

- Rottländer, R. C. A. 1981  
A Neolithic chewing gum - 21st Archaeometry Symposium [unpublished poster presentation], Brookhaven (USA)
- Rottländer, R. C. A. 1983  
Einführung in die naturwissenschaftlichen Methoden in der Archäologie - *Archaeologica Venatoria* 6, Tübingen.
- Rottländer, R. C. A. 1992  
III. Untersuchung an der Kittmasse von geschäfteten Feuersteinklingen - Waterbolk, H. T./van Zeist, W. (Hrsg.), Niederwil, eine Siedlung der Pfyner Kultur, Band IV: Holzartefakte und Textilien, Bern, S. 249-250
- Rottländer, R./Koch, J. 1994  
Mesolithische Birkenrindenpechfunde vom Abri Bettenroder Berg IX bei Reinhausen - Grote, K. (Hrsg.), Die Abris im südlichen Leinebergland bei Göttingen. Archäologische Befunde zum Leben unter Felsschutzdächern in urgeschichtlicher Zeit, Teil II: Naturwissenschaftlicher Teil. Veröffentlichungen der urgeschichtlichen Sammlungen des Landesmuseums zu Hannover 43, Oldenburg, S. 185-186
- Ruthenberg, K./Kurzweil, A. 1994  
Infrarotspektren zur Charakterisierung von Teer und Pech - *Chemie in Labor und Biotechnik* 45 (1), Frankfurt am Main, S. 4-7
- Sandermann, W. 1965  
Untersuchung vorgeschichtlicher „Gräberharze“ und Kitte - *Technische Beiträge zur Archäologie* II, Mainz, S. 58-73
- Sauter, F. 1988  
Chemie im Dienst der Archäologie - Ergebnisse chemischer Untersuchungen - Felgenhauer, F./Szilvassy, J./Kritscher, H./Hauser, W. (Hrsg.), Stillfried, Archäologie, Anthropologie, Veröffentlichungen des Museums für Vor- und Frühgeschichte Stillfried, Sonderband 3, Wien, S. 167-182
- Sauter, F./Jordis, U./Wurst, F. 1980  
Neue chemische Untersuchungen zur Frage der „Harzüberzüge“ auf prähistorischer Keramik - Felgenhauer, F. (Hrsg.), Forschungen in Stillfried, Band 4, Wien, S. 147-161, Taf. 56-62
- Schneider, J./Stahlhofen, H. 1974  
Jungbronzezeitliche bis römische Gräberfelder bei Loitsche, Kr. Wolmirstedt. Vorbericht über die Ausgrabungen 1968-1973 - *Ausgrabungen und Funde* 19, Berlin, S. 23-26
- Schuldt, E. 1961  
Hohen Viecheln. Ein mittelsteinzeitlicher Wohnplatz in Mecklenburg - *Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Schriften der Sektion für Vor- und Frühgeschichte* 10, Berlin
- Stahlhofen, H. 1980a  
Urnenharz - Relikt der Bestattungszeremonie oder kultbedingte Beigabe? - *Kreismuseum Wolmirstedt, Jahreshft 1979, Museumsfolge Heft 5, Wolmirstedt*, S. 20-24
- Stahlhofen, H. 1980b  
Ein Brandgräberfeld im westlichen Randgebiet der Burger Gruppe bei Haldensleben - *Ausgrabungen und Funde* 25, Berlin, S. 199-203
- Stimming, R. 1919/1920  
Das Harz in der vorgeschichtlichen Zeit und seine Verwendungsweise - *Mannus* 11/12, Leipzig, S. 165-172
- von Stokar, W. 1935  
Untersuchung eines Harzrestes aus einer latènezeitlichen Urne von Bad Nauheim - *Nachrichtenblatt für Deutsche Vorzeit* 11, Leipzig, S. 41-43
- Szydłowski, J. 1968  
Das Harz im Grabritus der Kaiserzeit in Mitteleuropa - *Archaeologia Polona* 10, Wrocław/Warszawa/Kraków, S. 154-158

Thomsen, P. 1926

Harz - Ebert, M. (Hrsg.), Reallexikon der Vorgeschichte 5, Berlin, S. 128-132

Ukkonen, K./ Erä, V. 1979

Birch bark extractives - Kemia-Kemi 5, Helsinki, S. 217-220

Veil, S. [mit Beiträgen von K. Breest und A. Matthes] 1995

Vor 55 000 Jahren. Ein Jagdplatz früher Menschen bei Lichtenberg, Ldkr. Lüchow-Dannenberg - Begleithefte zu Ausstellungen der Abteilung Urgeschichte des Niedersächsischen Landesmuseums Hannover, 5, Oldenburg

Voss, R. 1995

Die Nutzung von Harz, Teer und Pech in ur- und frühgeschichtlicher Zeit - Eine Auswahl - Beier, H.-J./Beran, J. (Hrsg.), Selecta Praehistorica (Festschrift für Joachim Preuss), Beiträge zur Ur- und Frühgeschichte Mitteleuropas 7, Wilkau-Haßlau, S. 117-124

Weiner, J. 1988

Praktische Versuche zur Herstellung und Verwendung von Birkenpech - Archäologisches Korrespondenzblatt 18, Mainz, S. 329-334

Weiner, J. 1991

Wo sind die Retorten? Überlegungen zur Herstellung von Birkenpech im Neolithikum - Acta Praehistorica et Archaeologica 23, Berlin, S. 15-19

## Abkürzungsverzeichnis

HW	Hochwert (Gauß-Krüger-Koordinaten)
NIST	National Institute for Standards and Technology
OIS	oxygen isotope stage
RW	Rechtswert
TK	Topographische Karte

## Anschriften

Dr. Judith M. Grünberg, Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte, Richard-Wagner-Str. 9-10, D - 06114 Halle (Saale) - Dr. Heribert Graetsch, Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum, D - 44780 Bochum - Ursula Baumer und Dr. Johann Koller, Doerner-Institut, Barer Straße 29, D - 80799 München

Abbildungsnachweis: Abb. 1-5 E. Hunold, Halle (Saale); Abb. 6-13 und 15 H. Graetsch, Bochum; Abb. 14 D. Hirschfelder, Magdeburg, modifiziert von H. Graetsch, Bochum; Abb. 16-21 J. Koller/ U. Baumer, München

Manuskriptabgabe: 23.04.1998