

# Naturwissenschaftliche Methoden der Keramikauswertung

## 1 Wozu und Was

### 1.1 Verwendungszweck

Die erste Frage an die Keramik ist sicher die nach dem Zweck und der Verwendung. Die Hoffnung von bestimmten leicht zu bestimmenden Formparametern 1:1 auf die Verwendung schließen zu können ist sicher naiv. Dennoch ist es sinnvoll, sich nicht in Details und Verzierungseinheiten zu verlieren, sondern zuerst Größe (Volumen) und Grundformen der Gefäßinventars zu betrachten.

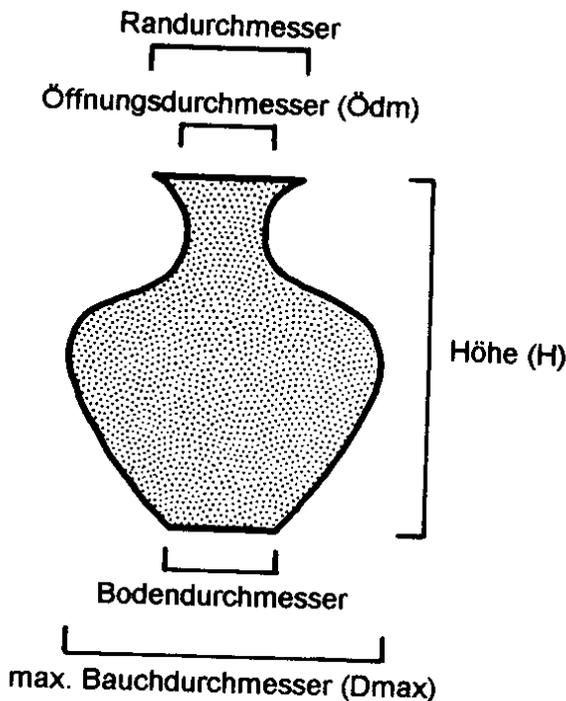


Abbildung 1: Grundmaße an Keramik [Ri97]

### 1.2 Magerung

Andere Größen, die sowohl einfach zu bestimmen sind als auch vom Töpfer bewußt erzeugt und der Verwendung angepaßt wurden, sind die Porosität und die Magerung. Letztere läßt sich einmal visuell mit Vergleichskörpern abschätzen und zum anderen unter dem Mikroskop nach verschiedenen Verfahren auszählen.

### 1.3 Porosität

Für die Porosität gibt es kein objektives Maß. Ein Meßverfahren ist, den Scherben unter Wasser zu evakuieren und den

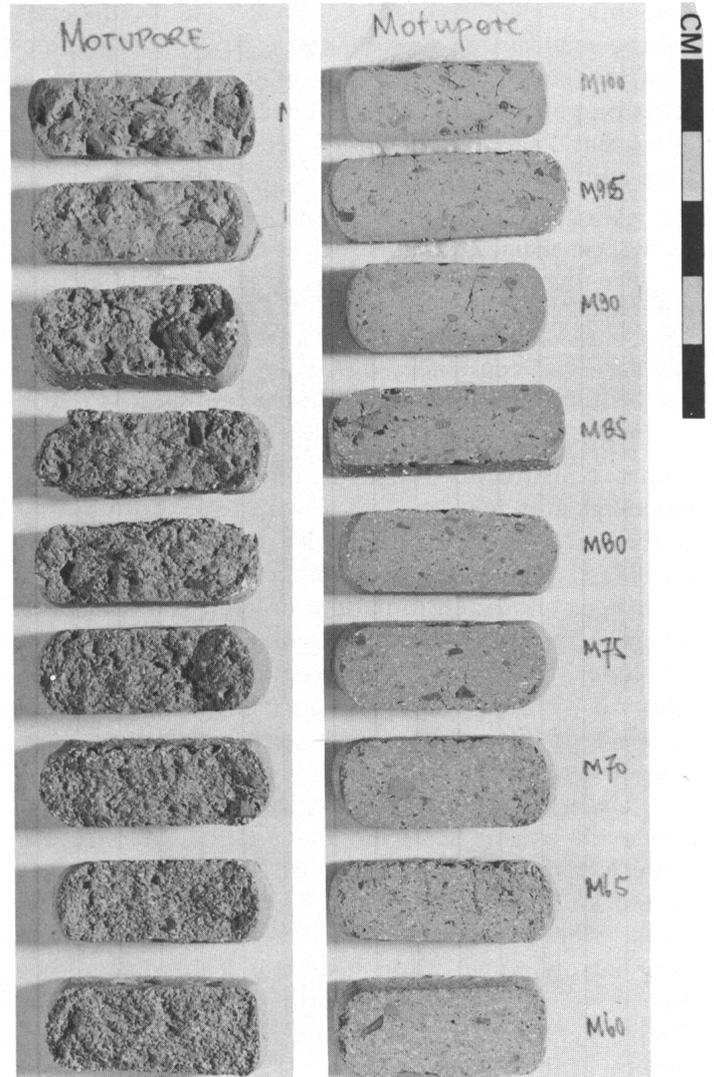


Fig. 31. Briquettes prepared using varying proportions of clay and sand to serve as standards for describing archeological ceramics. Samples with broken (left) and cut (right) faces have been glued to a card to facilitate comparison with sherds.

Abbildung 2: Vergleichskörper für die Magerung [Ry81]

Gewichtszuwachs zu bestimmen.

### 1.4 Inhaltsreste

In den Poren der Keramik können sich Inhaltsreste erhalten haben. Vor allem Fette aber auch Eiweiße und Cholesterin sind sehr stabil und können nachgewiesen und bestimmt werden.

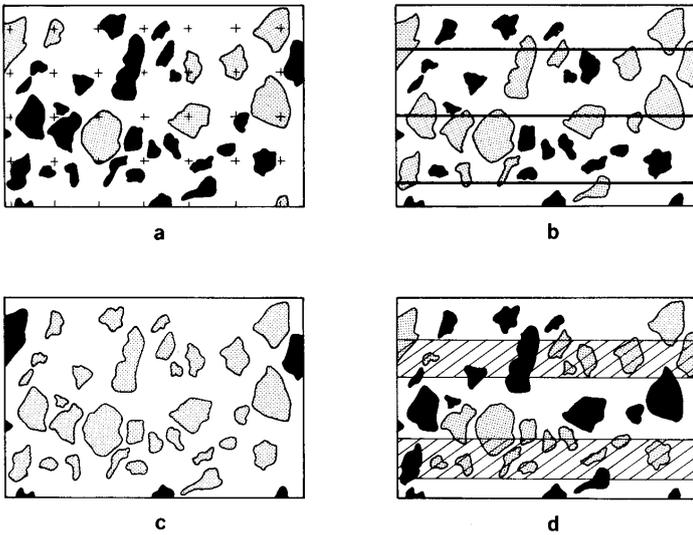


Figure 13.4 Comparison of different methods of counting grains in a microscope: Stippling indicates grains that are counted; black grains are not counted: a, point count; b, line count; c, area count; d, "ribbon" count. After Middleton, Freestone, and Leese 1985, fig. 3.

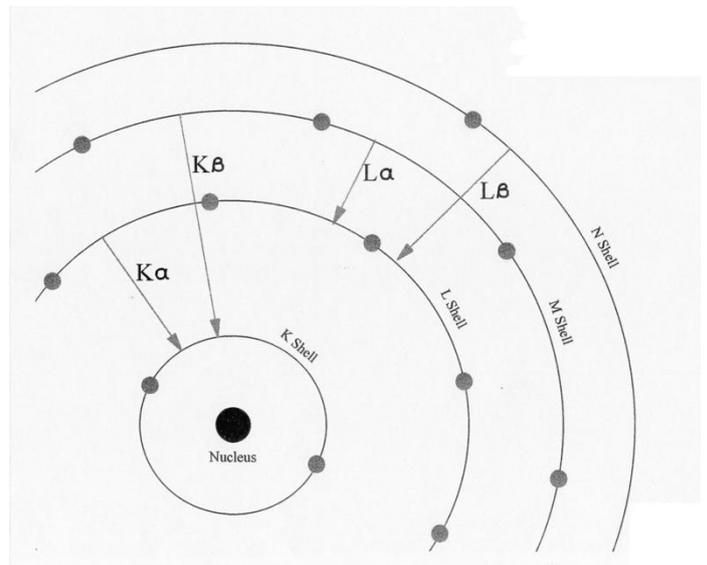


Abbildung 4: Emissionsübergänge [Wikipedia]

Abbildung 3: Zählverfahren für die Magerung [Ri87]

Mindestens die tierische oder pflanzliche Herkunft läßt sich oft feststellen. Für die Gas- und Dünnschichtchromatographie reicht eine Menge von etwa  $1\ \mu\text{g}$ . Für diese aber auch einige später besprochene Bestimmungen kommt es entscheidend auf die Bergung, Reinigung und Konservierung der Scherben an.

## 2 Wer, Wo und Wie

Aufschluß darüber wer eine Keramik wo hergestellt hat können die Elementar- und die Mineralanalyse von Tonmatrix und Magerung geben sowie die Brenntechnik.

Der Versuch, die Zusammensetzung einer Keramik zu analysieren und dann die Grube zu suchen, aus der der Ton stammt, ist in aller Regel zum Scheitern verurteilt. Nicht nur schwankt die Zusammensetzung oft innerhalb einer ausgedehnten Grube beträchtlich, sie ändert sich auch bei der Aufbereitung und beim Brennen. Es ist aber oft möglich in einem Ensemble Gruppen zu bilden, mit Keramikgruppen anderer Gebiete zu vergleichen und so Importe und Handelswege zu identifizieren.

### 2.1 Spektroskopie

Die meisten Verfahren beruhen auf der Spektralanalyse der charakteristischen Atomstrahlung. Immer wenn ein Elektron aus seiner Bahn geschlagen wurde, fällt ein anderes auf den freien Platz und gibt ein Photon einer genau bestimmten Energie ab. Diese beginnen bei wenigen eV im Sichtbaren, reichen für die inneren Schalen der schweren Elemente bis über  $10\ \text{keV}^1$  und betragen 0.1 bis 1 MeV für die Kernstrahlung.

Die Verfahren unterscheiden sich in der Energie der untersuchten Strahlung, der Art ihrer Registrierung und der Methode, wie sie angeregt werden.

#### 2.1.1 sichtbares Licht

Praktisch bedeutsam ist nur die Anregung durch Verdampfung in einer Flamme. Alle Elemente werden gleichzeitig registriert.

<sup>1</sup>Statt der Energie wird oft auch die Wellenlänge der Photonen angegeben. Mit  $E\lambda = 1.2\ \text{eV m}$  lassen sich beide ineinander umrechnen.

Die Genauigkeit ist entweder gut für die Haupt- (kurze Belichtungszeit) oder die Spurenelemente (lange Belichtungszeit).

Nicht alle Elemente emittieren schon bei den in einer Flamme erreichbaren Temperaturen. Man kann das Verfahren auch umdrehen, mit der Emission genau des gesuchten Elementes in die Flamme leuchten und die Absorption messen. Dieses Verfahren ist sehr genau, kann aber nur jeweils ein Element pro Messung erfassen. Für beide Verfahren werden jeweils 10 mg

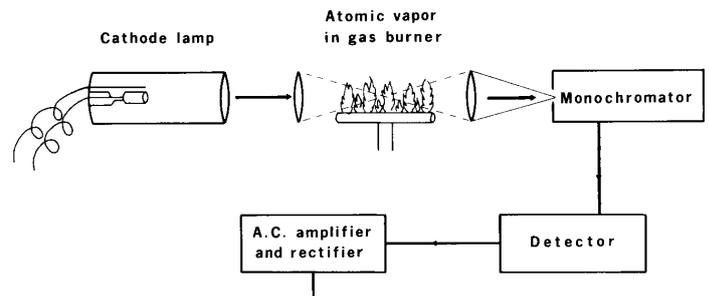


Abbildung 5: Atomabsorptionsspektroskopie [Ri87]

bis 1 g feingemahlene Pulver gebraucht, die bei der Messung zerstört werden. Je nach Art der Probenahme (kleine Bohrung) wird eine Punkt- oder eine Durchschnittsmessung gemacht.

#### 2.1.2 Röntgenlicht

Da insbesondere die weiche Strahlung der leichten Elemente in der Probe selbst wieder absorbiert wird, beschränken sich die Messungen in der Regel auf die Oberfläche. Zudem hängt dadurch der Meßwert stark nicht nur vom gemessenen Element selbst ab und muß an passenden Referenzen kalibriert werden.

#### energie-dispersive Messung

Die emittierte Strahlung wird in einem großen gekühlten Halbleiterkristall aufgefangen. Jedes absorbierte Photon löst einen Impuls aus, dessen Höhe zur Energie proportional ist. Zur Auswertung wird der Energiebereich in „Kanäle“ aufgeteilt und für jeden Kanal über die Meßzeit die Anzahl der Photonen gezählt. Man erhält schnelle Ergebnisse und erfaßt auf einmal das ge-

samte Spektrum, dafür können manche eng liegenden Linien u. U. nicht mehr aufgelöst werden.

### wellenlängendispersive Messung

Die Strahlen werden an einem Einkristall gebeugt. Zu jeder

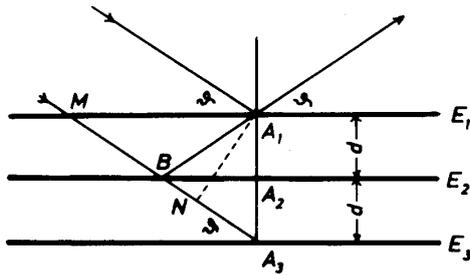


Abb. 47 Beugung von Röntgenstrahlen an der Netzebenenchar

Abbildung 6: Strahlenbeugung [Ro83]

Wellenlänge (und u. U. ganzzahligen Vielfachen) gehört dabei genau ein Winkel  $2\theta$  mit  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , um den gebeugt wird<sup>2</sup>. Früher legte man kreisförmig um den Drehkristall einen Filmstreifen, heute verwendet man ein Zählrohr. Neben der großen

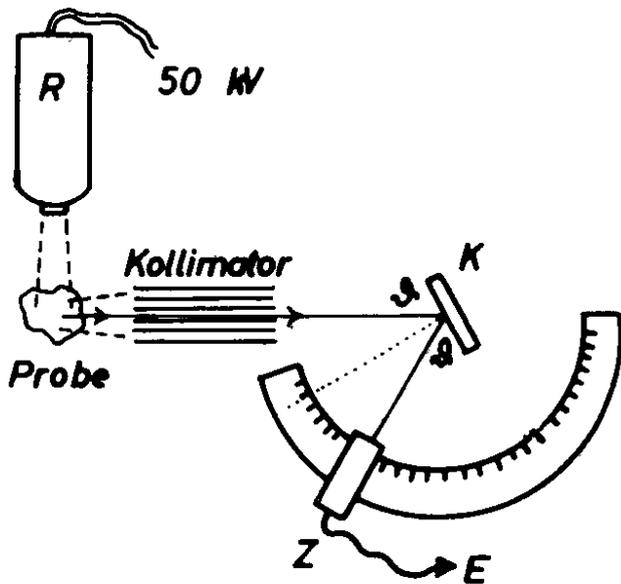


Abbildung 7: wellenlängendispersive Messung [Ro83]

Genauigkeit mit der Drehkristall und Zählrohr gemeinsam gedreht werden müssen, erhält man sehr lange Meßzeiten, weil man die einzelnen Wellenlängen nur zeitlich nacheinander erfährt und die Strahlen auf dem Weg von der Probe zum Zählrohr sehr stark abgeschwächt werden. Der Vorteil ist die hohe Auflösung.

### 2.1.3 Anregung der Fluoreszenz

#### Röntgen- und Gammastrahlung

Die Bestrahlung ist die einfachste Technik. Die Apparatur kann

<sup>2</sup>Der untere Strahl in Abb. 6 legt den Weg  $B - A_1 = B - A_3$  zusätzlich zurück, aber den Weg  $B - N$  weniger. Die Streckendifferenz beträgt also  $N - A_3$ , das ist im Dreieck  $A_1 - N - A_3$  die Strecke  $A_1 - A_3$  mal  $\sin\theta$ .

tragbar sein und bei geringen Ansprüchen an die Genauigkeit und Verzicht auf die leichten Elemente können ganze Gefäße im Museum untersucht werden. Die Untersuchung ist dann völlig zerstörungsfrei.

### Protonenstrahlung, PIXE

Diese Technik erlaubt besonders kleine Proben von wenigen mg.

### Elektronen, Rasterelektronenmikroskop

Man benötigt relativ große Stücke von einigen Gramm, die poliert und leitend beschichtet sein müssen. Der Vorteil ist, daß das Gefüge sichtbar gemacht wird und punktgenau einzelne Bereiche von unter  $1\mu\text{m}$  Durchmesser – Körner und Korngrenzen z.B. – angefahren und analysiert werden können. Die Proben sind wiederverwendbar.

### 2.1.4 Röntgen-Photoelektronenemission

Anstelle der Fluoreszenz kann man auch die austretenden Elektronen und ihre Energie direkt erfassen. Das Verfahren ist sehr aufwendig, erfordert ein Ultrahochvakuum, erfährt nur eine Oberflächenschicht von weniger als 10 nm Dicke und ist ungenau und unempfindlich, erlaubt aber die Erfassung der ganz leichten Elemente ab Lithium.

## 2.2 Aktivierungsanalyse

Setzt man ein Stück Material an einem Reaktor thermischer Neutronenstrahlung aus, so werden die Neutronen von vielen Kernen absorbiert und diese dabei häufig radioaktiv. Beim Zerfall senden sie eine charakteristische Gammastrahlung aus, die sie genau wie bei der Röntgenfluoreszenz eindeutig kennzeichnet. Es wird zwar ein winziger Bruchteil der Atome aktiviert, aber dafür ist die Radioaktivitätsmessung weitaus empfindlicher als jede chemische Analyse<sup>3</sup> und erfährt das gesamte Volumen. Es können ganze Gefäße gemessen werden und das Verfahren ist bis auf eine Wartezeit, in der die Aktivität abklingt, zerstörungsfrei.

### Uranachweis

Eine Besonderheit gibt es beim Uran. Das häufigste Isotop hat eine Halbwertszeit von 4.5 Milliarden Jahren. Bei Bestrahlung wird es zu Plutonium mit 24 000 a. Das bestrahlte Material wird als dünne Pulverschicht auf ein Glimmerplättchen aufgetragen. Die energiereichen Alphateilchen verursachen in einem kleinen Bereich sehr viele Gitterfehler. Ätzt man den Glimmer einige Zeit später entstehen an diesen Stellen kleine Grübchen, die sich unter dem Elektronenmikroskop auszählen lassen.

## 2.3 Mineralanalyse

### Röntgendiffraktion

Wir haben oben gesehen, daß ein Kristall mit einem gegebenen Schichtabstand monochromatisches Röntgenlicht um einen ganz bestimmten Winkel beugt, aber nur, wenn er relativ zum einfallenden Strahl exakt richtig ausgerichtet ist, was praktisch nie vorkommt. Betrachtet man aber statt eines einzelnen Kristalls ein feines Pulver, das zudem um eine Achse rotiert wird,

<sup>3</sup>Nach Chernobyl wurde im April 1986 für Milch ein Grenzwert von  $500\text{ Bq/l }^{131}\text{I}$  festgelegt. Das entspricht 15 ppm eines ppm eines ppm und die Nachweisgrenze und Auflösung liegen noch einmal um etliche Größenordnungen darunter.

Table 13.1 Comparison of Some Common Methods of Physicochemical Analysis

	X-Ray Diffraction	Optical Emission Spectrometry	X-Ray Fluorescence	Atomic Absorption Spectrometry
Sample size and preparation	2–20 mg, powdered	5–100 mg, powdered and mixed	100 mg–2 g, powdered and mixed, or whole artifact	10 mg–1 g, powdered and mixed
Destructiveness	Sample reusable	Sample destroyed	None or sample reusable	Sample destroyed
Area analyzed	Bulk composition	Bulk composition	Surface of whole specimen; bulk composition with powder	Bulk composition
Components analyzed	Crystalline minerals only	30–40 metallic elements	80 elements, $Z > 12$	50 elements (not rare earths or nonmetals)
Concentration range	Major, minor (>1%)	Major, minor, trace (to 100 ppm)	Major, minor, trace (50 ppm–100%)	Major, minor, trace (10 ppm–10%)
Accuracy and precision	Semiquantitative	Low to moderate (10%)	High (2%–5%); problems with geometry of sample (whole)	High (2%)
Cost Speed	Moderate Automatic photographic recording	Low Manual photographic recording; rapid multi-element analyses	Low to moderate Rapid multielement analyses; automatic sample changing, recording	Low Manual, automatic recording; slow multi-element analyses
Typical uses and applications	Clay minerals, inclusions, high-temperature minerals in glazes	Ceramic body, slip, glaze, paint	Ceramic body or surface coatings (slip, glaze, paint)	Ceramic body, glaze, slip

Abbildung 8: Vergleich der Analyseverfahren, 1 [Ri87]

so findet sich immer ein Kristallit in der richtigen Position. Ne-

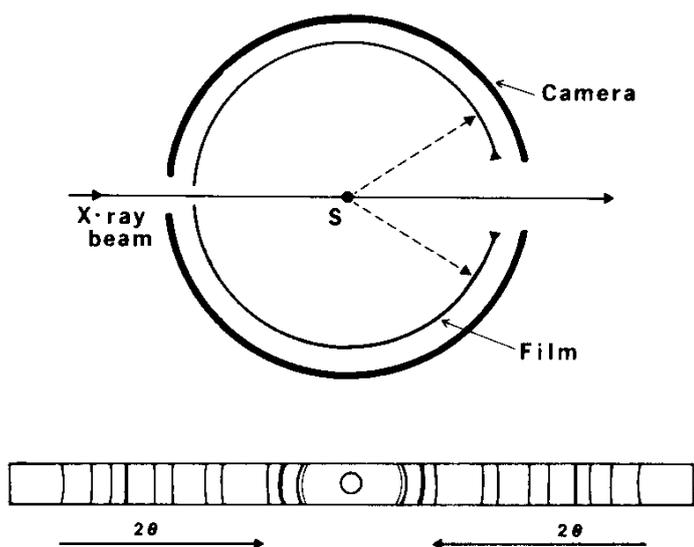


Abbildung 10: Röntgendiffraktion [Ri87]

ben Magerungsbestandteilen lassen sich so u. U. auch einzelne Tonminerale nachweisen.

### Dünnschliff

Beim Betrachten von doppelbrechenden Mineralen mit gekreuzten Polfiltern, beträgt die Drehung über die Dicke des Dünnschliffs nur für jeweils genau eine Farbe gerade 90 Grad. unterschiedliche Minerale treten durch ihre Farben hervor. Diese Methode taugt allein nicht zur Identifikation.

### 2.4 Mößbauerspektrometrie

Ein im Kristallverband festgehaltenes Atom kann an seinem Kern ein Gammaquant rückstoßfrei emittieren oder absorbieren. Die Absorption erfolgt nur bei ganz exakt der Resonanzfrequenz. Diese wird von äußeren Einflüssen wie der Elektronenhülle und damit den Bindungsverhältnissen minimal verschoben. Praktische Anwendung findet das Verfahren an Eisenverbindungen. Radioaktives  $^{57}\text{Co}$  zerfällt zu angeregtem  $^{57}\text{Fe}$  und sendet ein Gammaquant aus.  $^{57}\text{Fe}$  ist zu 2.1 % im Eisen der Probe enthalten und absorbiert das Quant. Die leichte Verschiebung des Niveaus wird durch schnelle Bewegung mit dem Dopplereffekt korrigiert. Es können damit die verschiedenen Eisenoxide unterschieden und identifiziert werden.

### 3 Wie

Die Brenntemperatur und Kontrolle der Atmosphäre geben Auskunft über den Stand der Töpfertechnik und können helfen,

Table 13.1 (cont.)

Neutron Activation	PIXE	Mössbauer	X-Ray Photoelectric Spectroscopy	Microprobe
50–100 mg, powdered, pressed into a pellet, or whole	Few mg, cut section or powdered pellet	Whole or powdered	Ca. 1 mg, cut section or powder	Few g, cut and polished section
Sample destroyed	Slight	None	Slight	Sample reusable
Bulk composition	Point analysis or bulk composition	Bulk composition	Bulk composition	Point, surface
75 elements	Elements with $Z > 13$ (poor on Na)	Elements with Mössbauer effect (Fe, Ni, Al, Zn)	Elements with $Z > 10$ (except hydrogen and helium)	Elements with $Z > 12$
Major, minor, trace, ultratrace (ppb–100%)	Major, minor, trace	—	Major, minor	Major, minor, trace (>100 ppm)
1%–5%	5%	Nonquantitative	Semiquantitative	Good; problems with sample geometry
Very high	High	Moderate	High	High
Automatic sample changing and recording; rapid multielement analyses	Automatic; multielement analyses	Slow	Rapid multielement analyses	Rapid, versatile
Ceramic body, raw materials; slip, glaze	Ceramic body (focused beam point analysis), inclusions, slip, paint	Generally limited to iron (e.g., the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ratio)	Bulk composition; can detect carbon	Bulk and point analyses; also texture, firing changes, phase relationships

Abbildung 9: Vergleich der Analyseverfahren, 2 [Ri87]

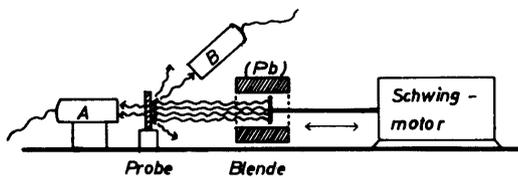


Abb. 60 Schematischer Aufbau des Mössbauer-Effekt-Spektrometers. A und B sind Detektoren für Gammastrahlen.

Abbildung 11: Mößbauerspektrometrie [Ro83]

Keramiken verschiedenen Ursprungs zu unterscheiden. Auch die Tonaufbereitung, die Magerung und die Formtechniken (Drehscheibe) gehören zur Herstellungstechnik.

### 3.1 Temperatur

Neben der Farbe ist das wichtigste Verfahren der Messung das dilatometrische. Wie alle Stoffe dehnt sich Keramik beim Erwärmen zunächst aus. Das Versintern beim Brennvorgang verursacht eine Schrumpfung. Diese setzt erst ab der Temperatur des ursprünglichen Brandes ein, da die darunterliegende Sinterung bereits stattgefunden hat.

Andere Eigenschaften, die Aufschluß über die Temperatur geben können, sind die Mößbauerspektrometrie, die Porosität,

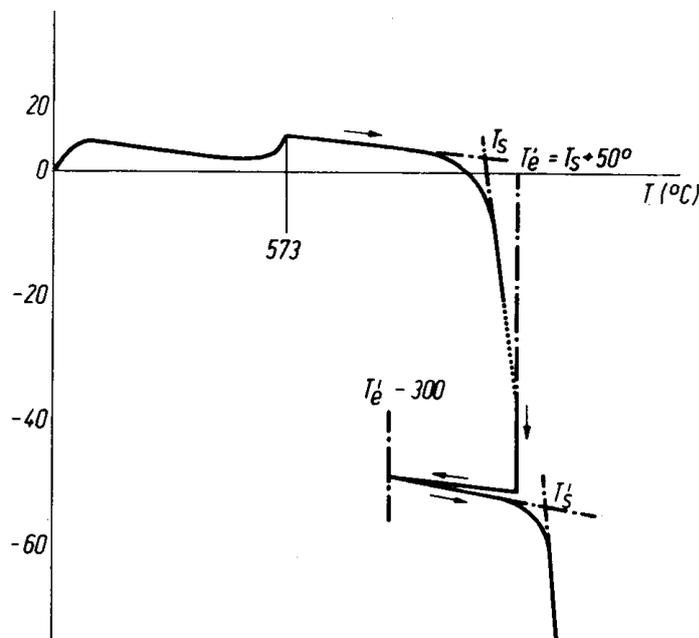


Fig. 16: Temperaturführung des Dilatometers bei einem Nachbrennversuch nach Roberts<sup>53</sup> und Tite<sup>54</sup>

Abbildung 12: Dilatometermessung [He79]

die Kalkzersetzung, die Röntgendiffraktion und die Differentialthermoanalyse.

### 3.2 Atmosphäre

Eine dunkle Färbung kennzeichnet reduzierende Atmosphäre oder nicht oxidierte organische Reste.

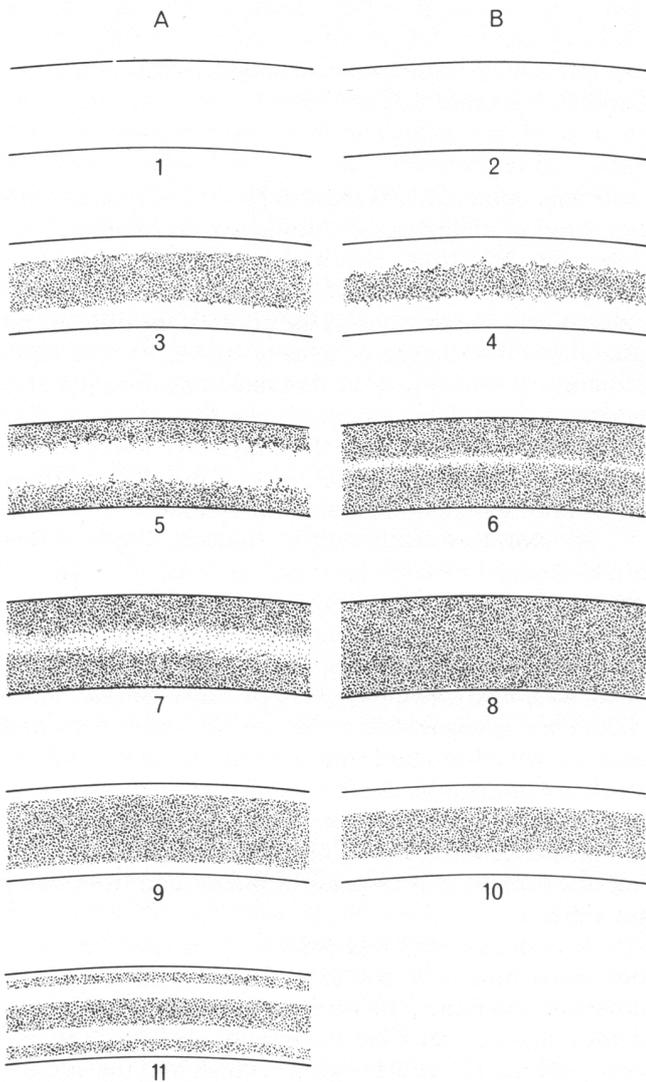


Abbildung 13: Farbverläufe im Scherben [Ry81]  
 A ist fein, B grob gemagert. 1 & 2 sind oxidierend gebrannt und enthielten ursprünglich keine organischen Bestandteile, 3 & 4 oxidierend mit Organik, 5 & 6 reduzierend ohne Organik, 7 & 8 reduzierend, organisch; 9 & 10 reduzierend, rasch an Luft abgekühlt; 11 reduzierend, zweimal rasch abgekühlt, Doppelkern

### 3.3 magnetische Eigenschaften

Die Brenntemperatur und die Atmosphäre beeinflussen die magnetischen Eigenschaften der Keramik in komplizierter und gegenläufiger Weise, so daß aus der Messung keine verwertbare Information gewonnen werden kann. Es ist aber möglich eine bestimmte Keramik, die im gleichen Ofen mit dem gleichen Verfahren gebrannt wurde, wiederzuerkennen und von anderen zu unterscheiden.

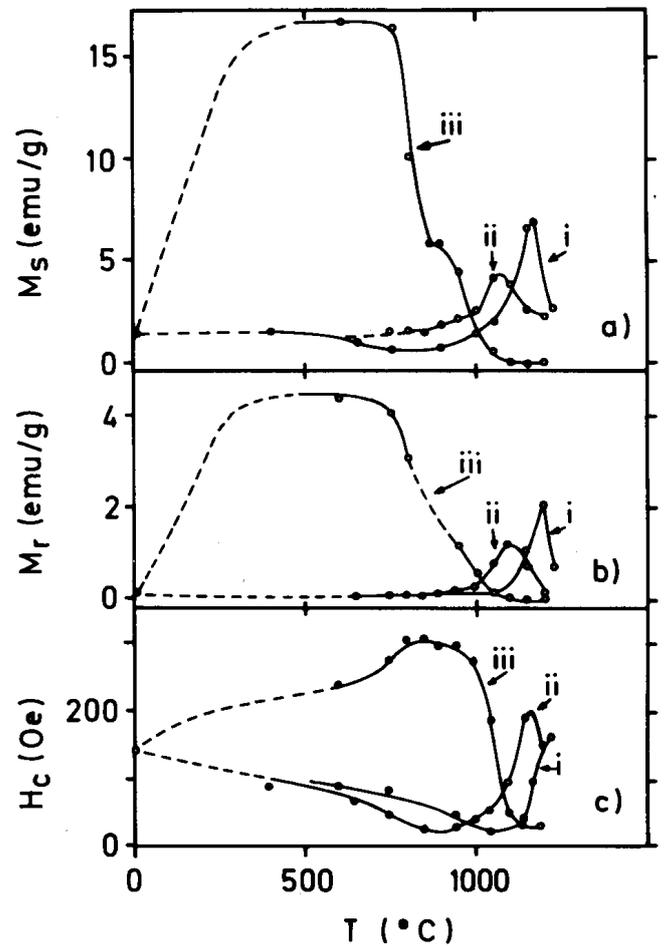


Fig. 11: Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , Remanenz  $M_r$  und Koerzitivkraft  $H_c$  für einen bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannten Ton (aus Coey et al.<sup>46</sup>). (I) 1 Stunde an Luft gebrannt, (II) 10 Stunden an Luft gebrannt, (III) 10 Stunden gebrannt in einer Gasmischung von 5% CO in feuchtem  $CO_2$

Abbildung 14: Magneteigenschaften nach dem Brennen [He79]

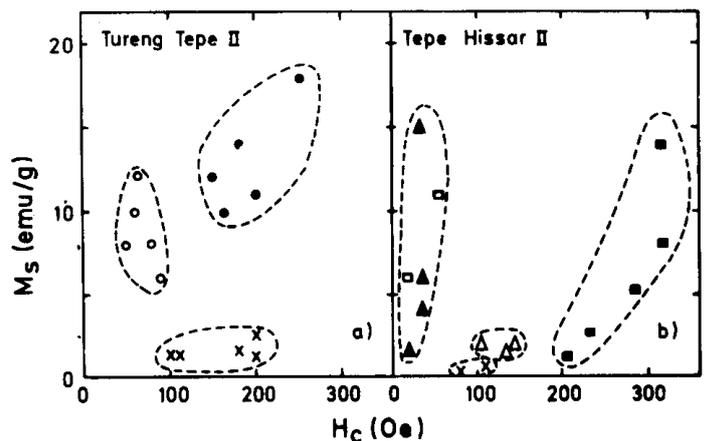


Fig. 9: Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  gegen Koerzitivkraft  $H_c$  für zwei iranische Keramiken (aus Coey et al.<sup>46</sup>).  $\circ$ ,  $\Delta$ ,  $\square$  rote Ware;  $\bullet$ ,  $\blacksquare$  graue Ware;  $\triangle$  cremefarbene Ware (Ubaid-Tradition); x Tonproben (Tonmineralgehalt < 40%)

Abbildung 15: Magneteigenschaften verschiedener Keramiken [He79]

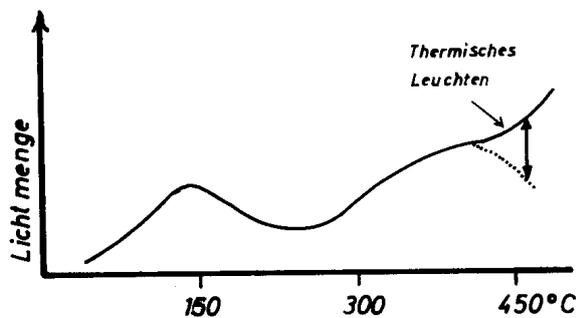


Abb. 77 Normale Glühkurve

Abbildung 16: Thermolumineszenz [Ro83]

## 4 Wann

Die wichtigste Frage des Archäologen ist natürlich immer die nach dem Alter. Zwei Verfahren erlauben es Keramiken aber auch Öfen und versinterten Lehm an Feuerstellen direkt zu datieren.

### 4.1 Thermolumineszenz

Wie bei den Analysemethoden besprochen vermag u. a. radioaktive Strahlung Elektronen aus den Schalen um die Atome herauszuschlagen. Handelt es sich um energiearme Elektronen der Außenhüllen kann es in der elektrisch isolierenden Keramik sein, daß sich keines findet, um den freien Platz einzunehmen. Diese Fehlstellen sammeln sich an und erst Aufheizung auf ca. 500 °C macht Elektronen beweglich genug, um unter Aussendung eines sichtbaren Lichtquants in die Lücke zu fallen. An feingemahlenem Pulver läßt sich dieses Leuchten beobachten und messen. Die Stärke der Lumineszenz hängt natürlich ganz entscheidend von der einwirkenden Radioaktivität ab. Bei Alphastrahlung mit einer Reichweite im Mikrometerbereich stammt sie aus dem Scherben selbst und ist mit einer Uranmessung zu bestimmen. Bei stark kaliumhaltigem Feldspat kann wegen des  $^{40}\text{K}$  das gleiche für Betastrahlung angenommen werden. Sortiert man die großen Magerungskörner aus, so trägt bei ihnen der Alphaanteil zum Leuchten kaum bei, bei den kleinsten wird dagegen fast ausschließlich Alphastrahlung wirksam.

### 4.2 Archäomagnetik

Ferromagnetische Stoffe kennen zwei Grenztemperaturen. Oberhalb der Curietemperatur zerstört die Wärmebewegung jede Ordnung und sie sind unmagnetisch. Darunter sind sie bis zur Blockierungstemperatur weichmagnetisch, d. h. sie folgen einem äußeren Magnetfeld. Unterhalb der Blockierungstemperatur behalten sie ohne den Einfluß besonders starker Felder die einmal angenommene Magnetisierung bei. Diese liegt für große Partikel etwa 10 K unter der Curietemperatur oder weit tiefer für kleine. Das Erdmagnetfeld ändert im Laufe der Zeit sowohl seine Stärke als auch seine Richtung. Aus der Stärke und Richtung der Magnetisierung einer ortsfesten Keramik, z.B. eines Ziegelsteins oder der Wand eines Brennofens, kann man also das Erdfeld zum Zeitpunkt der letzten starken Erhitzens und daraus dessen Zeitpunkt betimmen. Zur Messung heizt man den Probekörper zweimal auf eine bestimmte Temperatur und

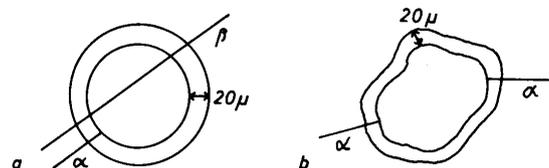


Abb. 79 Eindringtiefe von Alphastrahlen. a) schematisch, b) am Korn

Abbildung 17: Eindringtiefe von Alphastrahlung [Ro83]

läßt ihn um 180° gedreht im Erdfeld abkühlen. Der Mittelwert der beiden Magnetsierungen ist seine permanente erhaltene gebliebene. Die Temperatur der Aufheizung steigert man in Schritten von z. B. 20 K. Wurde der Probekörper zweimal erhitzt, z. B. einmal beim Brennen und einmal weniger stark als Stein in einem Ofenkamin, so werden beide Magnetsierungen getrennt gelöscht und lassen sich einzeln bestimmen.

## Literatur

- [Fr79] H. J. FRANKEN, *The Analysis of Ancient Methods of Potmaking*. Acta praehistorica et archaeologica, **9/10**, (1978/9), 77-78.
- [He79] ROBERT B. HEIMANN, *Mineralogische Vorgänge beim Brennen von Keramik und Archäothermometrie*. Acta praehistorica et archaeologica, **9/10**, (1978/9), 79-101.
- [He89] ROBERT HEINER, *Eine Merkmalsanalyse von Siedlungskeramik mit Hilfe faktoren- und clusteranalytischer Verfahren*. Acta praehistorica et archaeologica, **21**, (1989), 41-51.
- [Ri87] PRUDENCE M. RICE, *Pottery analysis, a sourcebook*. (Chicago 1987).
- [Ri97] HEIKO RIEMER, *Form und Funktion, Zur systematischen Aufnahme und vergleichenden Analyse prähistorischer Gefäße*. Archäologische Informationen, **20.1**, (1997), 117-131.
- [Ro83] ROLF C. ROTTLÄNDER, *Einführung in die naturwissenschaftlichen Methoden der Archäologie*. Archaeologica Venatoria 6 (Tübingen 1983).
- [Ry81] OWEN S. RYE, *Pottery Technology, principles and reconstruction*. Manuals on Archeology 4 (Washington, D.C. 1981).
- [Sc89] GERWULF SCHNEIDER, *Naturwissenschaftliche Kriterien und Verfahren zur Beschreibung von Keramik, Diskussionsergebnisse der Projektgruppe Keramik im Arbeitskreis Archäometrie in der Fachgruppe für Analytische Chemie*. Acta praehistorica et archaeologica, **21**, (1989), 7-39.
- [Sh56] ANNA O. SHEPARD, *Ceramics for the archaeologist*. (Washington, D.C. 1956).
- [Wo97] HANS-PETER WOTZKA, *Keramikformen und funktionen: Wider die Trivialisierung kulturspezifischer Zusammenhänge*. Archäologische Informationen, **20.2**, (1997), 269-299.