# VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

# (Taf. 116 – 120)

#### Cornelia Schmitt-Riegraf

Zur Beschreibung des Materials und der Herstellungstechnik der in Haltern und Anreppen geborgenen Proben römischer Keramiken und zweier Töpfertone wurden folgende naturwissenschaftliche Methoden herangezogen, die bei MOMMSEN<sup>768</sup> und SCHNEIDER<sup>769</sup> großenteils ausführlich beschrieben sind:

- 1. Quantitative chemische Analyse zur Herkunftsbestimmung
- 2. Dünnschliffanalyse zur Identifikation der Magerungsbestandteile, zur Bestimmung der Korngrößen, Volumenverhältnisse und allgemeinen Gefügeansprache
- 3. Röntgenographische Phasenanalyse zur Identifikation der in der feinstkörnigen, gesinterten Matrix vorliegenden Mineralphasen
- 4. Differentialgravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen (25-1300°C) an zwei Töpfertonen zur Charakterisierung des Sintervorgangs
- 5. Temperversuche im oxidierenden Milieu (600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1300°C) an zwei Töpfertonen zur Abklärung der Brennbedingungen bei der Keramikherstellung

# Quantitative chemische Analyse – Hauptelement-Analytik

Die Ton- und Keramikproben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf ihre Hauptelementzusammensetzung (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sowie gravimetrisch auf ihren Glühverlust und calcimetrisch auf ihren CO<sub>2</sub>-Gehalt hin untersucht. Da die Glühverluste wenig aussagekräftig und die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte in den Scherben sekundär verändert sind, wurden sämtliche Analysen zur besseren Vergleichbarkeit ohne Berücksichtigung des Glühverlustes und des Phosphorgehaltes auf 100 Prozent umgerechnet (Tab. 1a,b). Die absoluten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Probenpräparation: Schmelztabletten aus Lithiumtetraborat (6 g) + Probenpulver (1g) Gerätetyp: Siemens SRS 200 (wellenlängendispersives Sequenz-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer) Anregung: Rhodium-Anode, 50 KV, 40 mA für alle Elemente ( $K_{\alpha}$ -Linien) Standards: 54 internationale Gesteinsstandards

| Probe-Nr. | SiO <sub>2</sub><br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | MnO<br>% | MgO<br>% | CaO<br>%_ | Na <sub>2</sub> O<br>% | К <sub>2</sub> О<br>% | TiO <sub>2</sub><br>% |
|-----------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 12        | 77,62                 | 15,84                               | 1,79                                | 0,01     | 0,71     | 0,41      | 0,35                   | 1,84                  | 1,43                  |
| 28        | 72,84                 | 19,67                               | 2,27                                | 0,01     | 1,08     | 0,31      | 0,44                   | 1,87                  | 1,50                  |
| HAL 289   | 77,42                 | 17,95                               | 1,48                                | 0,00     | 0,44     | 0,00      | n. d.                  | 1,33                  | 1,38                  |
| 39        | 83,75                 | 8,50                                | 3,06                                | 0,07     | 0,84     | 0,27      | 1,15                   | 1,68                  | 0,68                  |
| 40        | 87,93                 | 6,38                                | 1,83                                | 0,05     | 0,31     | 0,73      | 1,08                   | 1,27                  | 0,42                  |

Tabelle 1a Hauptelementanalysen der mutmaßlichen Töpfertone Probe-Nr. 12 und 28 im Vergleich mit der Tonprobe HAL 289 aus LAS-FARGUES & PICON 1982, 183, Tab. 9<sup>770</sup> und den beiden Tonen Probe-Nr. 39 und 40 aus einer ehemaligen Ziegeleigrube bei Haltern.

768 H. MOMMSEN, Archäometrie. Neuere naturwissenschaftliche Methoden und Erfolge in der Archäologie (Stuttgart 1986).

769 G. SCHNEIDER, Naturwissenschaftliche Kriterien und Verfahren zur Beschreibung von Keramik. Acta Praehist. et Arch. 21, 1989, 7-39.
 770 Vgl. dazu auch S. VON SCHNURBEIN, Germania 64,1, 1986, 50 Abb. 2.

252

| Probe-Nr.    | SiO <sub>2</sub><br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | MnO<br>% | MgO<br>% | CaO<br>% | Na <sub>2</sub> O<br>% | К <sub>2</sub> О<br>% | TiO <sub>2</sub><br>% |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|----------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1            | 74,38                 | 11,45                               | 5,25                                | 0,05     | 1,07     | 4,33     | 0,91                   | 1,85                  | 0,71                  |
| 2            | 77,75                 | 11,44                               | 5,87                                | 0,10     | 1,08     | 0,92     | 0,79                   | 1,35                  | 0,69                  |
| 3            | 76,49                 | 12,07                               | 6,30                                | 0,17     | 1,04     | 1,07     | 0,76                   | 1,40                  | 0,69                  |
| 4            | 77,88                 | 13,10                               | 4,96                                | 0,01     | 0,66     | 0,77     | 0,63                   | 1,22                  | 0,75                  |
| 5            | 80,29                 | 10,65                               | 5,24                                | 0,06     | 0,77     | 0,73     | 0,71                   | 0,98                  | 0,57                  |
| 6            | 77,10                 | 12,49                               | 5,58                                | 0,03     | 0,83     | 0,73     | 0,62                   | 1,82                  | 0,81                  |
| 8            | 76,16                 | 12,06                               | 6,51                                | 0,16     | 1,00     | 1,08     | 0,83                   | 1,31                  | 0,87                  |
| 9            | 79,04                 | 13,52                               | 2,83                                | 0,01     | 0,87     | 0,79     | 0,81                   | 1,22                  | 0,90                  |
| 10           | 79,27                 | 13,45                               | 2,74                                | 0,01     | 0,82     | 0,71     | 0,89                   | 1,20                  | 0,91                  |
| 0°C) an zw11 | 74,72                 | 17,27                               | 2,88                                | 0,01     | 1,15     | 0,62     | 0,48                   | 1,79                  | 1,07                  |
| 13           | 74,41                 | 12,40                               | 5,59                                | 0,03     | 0,93     | 3,63     | 0,54                   | 1,67                  | 0,80                  |
| 14           | 72,22                 | 15,48                               | 5,36                                | 0,05     | 1,65     | 1,26     | 0,95                   | 2,21                  | 0,80                  |
| 15           | 76,40                 | 14,12                               | 4,56                                | 0,02     | 1,13     | 0,83     | 0,87                   | 1,31                  | 0,76                  |
| 16           | 71,62                 | 20,06                               | 2,36                                | 0,01     | 1,24     | 0,52     | 0,34                   | 2,56                  | 1,28                  |
| 17           | 78,51                 | 13,69                               | 3,52                                | 0,02     | 0,95     | 0,94     | 0,74                   | 0,95                  | 0,68                  |
| 26           | 78,55                 | 15,70                               | 1,51                                | 0,01     | 0,72     | 0,37     | 0,36                   | 1,26                  | 1,50                  |
| 27           | 67,98                 | 18,14                               | 6,44                                | 0,05     | 1,76     | 1,09     | 0,91                   | 2,77                  | 0,86                  |
| 27a          | 70,18                 | 17,85                               | 6,33                                | 0,02     | 1,13     | 0,42     | 0,62                   | 2,42                  | 1,03                  |
| 29           | 71,91                 | 19,78                               | 2,90                                | 0,01     | 1,19     | 0,53     | 0,43                   | 1,90                  | 1,33                  |
| 30           | 78,92                 | 15,20                               | 1,95                                | 0,01     | 0,41     | 0,44     | 0,33                   | 1,26                  | 1,48                  |
| 30a          | 79,30                 | 14,48                               | 1,41                                | 0,01     | 0,36     | 0,87     | 0,66                   | 1,31                  | 1,60                  |
| 30b          | 65,92                 | 20,81                               | 5,99                                | 0,02     | 1,75     | 0,75     | 0,79                   | 3,08                  | 0,91                  |
| 31           | 71,85                 | 19,81                               | 2,67                                | 0,01     | 1,19     | 0,60     | 0,54                   | 2,03                  | 1,31                  |
| 32           | 77,02                 | 12,56                               | 6,29                                | 0,08     | 0,73     | 0,46     | 0,65                   | 1,48                  | 0,72                  |
| 33           | 73,28                 | 14,86                               | 7,13                                | 0,03     | 1,24     | 1,02     | 0,43                   | 1,26                  | 0,75                  |
| 34           | 74,22                 | 13,87                               | 7,49                                | 0,04     | 0,98     | 1,07     | 0,50                   | 1,14                  | 0,69                  |
| 35           | 78,53                 | 13,62                               | 3,63                                | 0,02     | 0,88     | 0,78     | 0,88                   | 0,94                  | 0,71                  |
| 36           | 78,49                 | 13,16                               | 3,55                                | 0,02     | 0,89     | 0,92     | 0,89                   | 1,22                  | 0,85                  |
| 37           | 76,84                 | 15,16                               | 3,03                                | 0,01     | 0,80     | 0,71     | 0,94                   | 1,56                  | 0,95                  |
| 38           | 68,78                 | 17,72                               | 5,61                                | 0,04     | 1,99     | 2,19     | 1,09                   | 1,80                  | 0,79                  |

Tabelle 1b Hauptelementanalysen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen.



Abb. 1 Vergleich der Mittelwerte der Halterner und Anreppener Keramiken mit den Ca-armen HAL\*-Proben.771

# Diskussion der chemischen Analysen

Die chemische Zusammensetzung ist nach LASFARGUES & PICON,<sup>772</sup> MOMMSEN,<sup>773</sup> NOLL<sup>774</sup> SOWIE LIESEN<sup>775</sup> u. v. a. ein geeignetes Mittel zur Herkunftsbestimmung von antiken Keramiken. Ein Vergleich mit Referenzanalysen von Keramiken bekannter Herkunft ermöglicht häufig eine vorläufige Zuordnung. Diese sollte jedoch sinnvollerweise durch weitere Verfahren der Petrographie (vor allem Dünnschliffmikroskopie) und röntgenographischen Phasenanalyse (Pulverdiffraktometrie) untermauert werden.

Die beiden Töpfertone (Probe-Nr. 12 und 28) zeigen eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung (Tab. 1a). Diese ist auch derjenigen der Tonprobe HAL 289<sup>776</sup> sehr ähnlich. Zieht man die röntgendiffraktometrischen Tonmineraluntersuchungen mit hinzu, so fallen deutliche Unterschiede in den auftretenden Tonminer-

- 771 Auflistung s. S. 290 ff.
- 772 LASFARGUES u. PICON in: VON SCHNURBEIN, Sigillata 6 ff.
- 773 H. MOMMSEN, Archäometrie.
- 774 W. NOLL, Alte Keramiken und Pigmente. Studien zu Material und Technologie (Stuttgart 1991).
- 775 B. LIESEN, Töpfereischutt des 1. Jahrhunderts n. Chr. aus dem Bereich der Colonia Ulpia Traiana. Xantener Ber. 4 (1994) 128 ff.
- 776 LASFARGUES & PICON, 1982.

SiO<sub>2</sub>% Fe2O3 % MnO ppm MgO % CaO % K20 % TiO<sub>2</sub>% Al2O3 % Mittelwert 197 1,97 0,92 2,79 0,87 62,12 19,73 6,10 A T6 u. T7 6.32 2,12 0,79 2,68 0,88 Mittelwert 67,98 19,17 632 B T5 u. T7 1,32 0,70 Mittelwert 12,99 5,38 284 0,90 0,88 77,80 C T6 Mittelwert 72,99 19,26 3,16 95 1,09 0,33 1,93 1,22 D T7 1,04 0,93 Gesamt 75,27 14.87 4,52 0.04 % 1,04 1,61 T8 u. T7 Gruppe 1 74,00 16,97 3,57 0,02 1,08 0,76 1,83 1,17 T7 u. T8 0,07 1,12 1,21 1,72 0,79 Gruppe 2 74,76 13,76 5,48 T8 77,16 13,53 4,83 0,02 0,91 0,87 1,22 0,77 Gruppe 3 T8

alphasen auf (Abb. 7). Diese Unterschiede verwischen, wenn man die Tone auf 900°C brennt. Eine Unterscheidung der gesinterten Proben wird danach nahezu unmöglich.

|                                     | Haltern | Anreppen | Haltern<br>HAL*-Proben | Xanten<br>Terrakotta | Xanten<br>Terra Nigra | Xanten<br>Lampen u.<br>Glanzton | Xanten<br>"Belgische Ware"<br>n=5 |
|-------------------------------------|---------|----------|------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
|                                     | n=26    | n=4      | n=53                   | n=1                  | n=/                   | 11=21                           |                                   |
| SiO <sub>2</sub><br>%               | 71,58   | 76,19    | 68,96                  | 77,45                | 73,58                 | 74,06                           | 69,64                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | 14,59   | 15,88    | 18,14                  | 16,59                | 19,03                 | 18,86                           | 16,17                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | 4,78    | 2,83     | 5,19                   | 1,50                 | 1,80                  | 1,98                            | 6,55                              |
| MnO<br>%                            | 0,04    | 0,02     | 0,02                   | 0,02                 | 0,02                  | 0,01                            | 0,23                              |
| MgO<br>%                            | 1,08    | 0,81     | 1,51                   | 0,72                 | 0,77                  | 0,90                            | 1,65                              |
| CaO<br>%                            | 1,09    | 0,69     | 0,73                   | 0,34                 | 0,74                  | 0,46                            | 0,77                              |
| K <sub>2</sub> O<br>%               | 1,60    | 1,65     | 2,24                   | 1,84                 | 2,09                  | 2,20                            | 3,22                              |
| TiO <sub>2</sub><br>%               | 0,86    | 1,36     | 0,93                   | 1,27                 | 1,31                  | 1,29                            | 0,82                              |

Tabelle 2

Vergleich der neuen Mittelwerte der römischen Keramiken mit den Ca-armen HAL \*-Proben nach LASFARGUES & PICON (1982) und einigen Referenzgruppen aus Xanten nach LIESEN (1994).



Abb. 2 Histogramme der K<sub>2</sub>O-Anteile der untersuchten römischen Keramiken im Vergleich zu den Ca-armen HAL \*-Keramiken von LASFARGUES & PICON (1982) aus Haltern.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material zeichnet sich besonders durch niedrige CaO- und MgO-Gehalte sowie hohe SiO<sub>2</sub>-Gehalte aus. Das Xantener Material hat, mit Ausnahme der rottonigen "Belgischen Ware", hohe TiO<sub>2</sub>-Gehalte, wobei diese gleichzeitig aber einen hohen K<sub>2</sub>O- und MgO-Gehalt besitzt (Tab. 2). LAS-FARGUES & PICON (1982) tabellieren vergleichbare Analysendaten für die Proben HAL 158-159, 189-190, 193, 199-202, 204-226, 228-242, 289-292 und HAL 309-314 (HAL\*-Analysen in Abb. 1 und Tab. 2).<sup>777</sup> Hierbei handelt es sich um ähnlich Calcium-arme Keramiken, jedoch sind ihre SiO<sub>2</sub>-Gehalte etwas niedriger und die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werte deutlich höher (Abb. 1 und Tab. 2).

Eine sekundäre CaO-Anreicherung durch Bodenlagerungseffekte (Karbonatisierung) kann bei den untersuchten Proben ausgeschlossen werden, da sich in keiner Probe  $CO_2$  nachweisen ließ. Bis auf wenige Ausnahmen (Proben-Nr. 1, 13 und 38) liegen alle CaO-Gehalte unter 1,3 Gew.-%. An Calcium-haltigen Mineralen finden sich in den meisten Proben etwas Plagioklas, selten Hornblende, Pyroxen und Apatit (Tab. 5).

Die zumeist relativ niedrigen  $K_2O$ - und  $Na_2O$ -Gehalte (Tab. 1a-b) könnten durch Auslaugungseffekte beeinflußt sein. Eine sichere Herkunftsbestimmung, wie sie für die Ca-reichen Scherben von LASFARGUES & PICON (1982) durch die Einführung von Referenzgruppen mittels der  $K_2O$ -Werte vorgeschlagen wurde, scheint nur bedingt möglich. Die  $K_2O$ -Werte der Keramiken (Abb. 2) streuen zwischen 0 und 3,5 Gew.-%. Die römischen Keramiken besitzen ein Maximum zwischen 1,0-1,5 % (Abb. 2, links), dagegen zeigen die Ca-armen HAL \*-Proben von LASFARGUES & PICON (1982) eine bimodale Verteilung (Abb. 2, rechts) mit einem Maximum bei 1-2 % und einem zweiten bei 2,5-3,0 %.

Die Überlagerung der mehr oder weniger durchlässigen Keramiken durch die Eisen- und Mangan-schüssigen Halterner Sande dürfte zu einer sekundären Fe- und/oder Mn-Anreicherung geführt haben. Dies deutet sich insbesondere bei den Proben-Nr. 2, 3, 8 und 32 an, da hier merklich erhöhte MnO-Konzentrationen gegenüber allen anderen Proben zu erkennen sind.

Die römischen Keramiken zeigen wiederum eine bimodale Verteilung, deren erstes Maximum zwischen 2 und 3 Gew.-% und deren zweites Maximum zwischen 5 und 6 Gew.-% liegt (Abb. 3, links). Eine ähnlich bimodale Verteilung ist auch bei den von LASFARGUES & PICON (1982) untersuchten Ca-armen HAL \*-Keramiken sichtbar (Abb. 3, rechts).



*Abb. 3 Histogramme der Fe*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteile der untersuchten römischen Keramiken im Vergleich zu den Ca-armen HAL \*-Keramiken von LASFARGUES & PICON (1982) aus Haltern.

| Probe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Probe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Probe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Probe   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| 1     | 0,62                          | 11    | 0,12                          | 27a   | 0,68                          | 0.040.0 | 1-226, 42                     |
| 2     | 0,16                          | 12    | 0,06                          | 28    | 0,15                          | 34      | 1,08                          |
| 3     | 0,17                          | 13    | 2,72                          | 29    | 0,17                          | 35      | 0,10                          |
| 4     | 0,27                          | 14    | 0,19                          | 30    | 1,66                          | 36      | 0,11                          |
| 5     | 0,12                          | 15    | 0,12                          | 30a   | 3,53                          | 37      | 0,18                          |
| 6     | 1,06                          | 16    | 0,10                          | 30b   | 0,89                          | 38      | 6,21                          |
| 8     | 0,19                          | 17    | 0,05                          | 31    | 0,99                          | 39      | 0,10                          |
| 9     | 0,10                          | 26    | 0,32                          | 32    | 0,25                          | 40      | 0,07                          |
| 10    | 0,11                          | 27    | 0,29                          | 33    | 0,07                          | 2-10-1  | oiloùma                       |

Tabelle 3 Absolute Phosphorgehalte der untersuchten römischen Keramikproben [in Gew.-%].

Vergleicht man die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte der Keramiken mit den möglichen Töpfertonen, so entspricht ein Teil der Proben (erstes Maximum der Histogramme) diesen Tonen. Das zweite Maximum in den Histogrammen läßt drei mögliche Deutungen zu: 1. sekundäre Fe-Imprägnation, 2. ortsfremder Ton als Ausgangsmaterial und 3. eine bewußte Zugabe von "Eisen" in den Töpferton als Flußmittel zur Verbesserung der Brennbedingungen.

Die sekundär erhöhten  $P_2O_5$ -Gehalte (*kursiv gehaltene Werte* in Tab. 3) erreichen in den Scherben bis zu 6,2 Gew.-%.<sup>778</sup> Ein Teil der römischen Proben weist erhöhte  $P_2O_5$ -Gehalte auf (insbesondere die Proben 13, 30a und 38). Werte um 0,1 bis 0,3 Gew.-% sind normalerweise zu erwarten.

A. BORCHARDT-OTT führt diese Erhöhung des Phosphatanteiles auf die im Probenbereich des Ofens 10 begrabenen Leichen zurück, deren Knochenmaterial aus Calciumhydroxylapatit [Ca<sub>5</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH] besteht und sich im Laufe der Zeit umgewandelt hat.
 - LIESEN, Töpfereischutt 131 mit Anm. 522 macht geltend, daß auch der zum Mauken verwendete Pferdeurin den Phosphorgehalt gesteigert haben könnte.



Abb. 4 Clusteranalyse der untersuchten römischen Keramiken sowie der beiden Töpfertone (Probe-Nr. 12 und 28). Verglichen wurde die relative Übereinstimmung der neun Elementoxide SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und TiO<sub>2</sub> (Ordinate).

# Die Clusteranalyse

Zur Charakterisierung des "chemischen Verwandtschaftsgrades" der untersuchten Keramiken untereinander und im Vergleich zu den mit P. FLOS gestempelten Sigillaten (Probe-Nr. 30 und 30a) wurden die geochemischen Analysen (Tab. 1a-b) zur Clusteranalyse herangezogen. Diese erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von LASFARGUES & PICON<sup>779</sup>, HEINER<sup>780</sup> UND TÓTH & ENGI.<sup>781</sup> Die Ergebnisse der Clusteranalyse wurden in ein Dendrogramm (Abb. 4) eingezeichnet.<sup>782</sup>

Im Dendrogramm (Abb. 4) fallen mehrere Untergruppen innerhalb der römischen Keramiken auf:

- 1. Eine erste Untergruppe wird von den beiden Töpfertonen Probe-Nr. 12 und 28 sowie den chemisch sehr ähnlichen Keramiken Probe-Nr. 11, 16, 26, 27a, 29, 31 und den mit P. FLOS gestempelten Sigillaten Probe-Nr. 30 und 30a gebildet.
- 2. Einer zweiten Untergruppe gehören die Probe-Nr. 1, 2, 3, 8, 13, 15, 32 und 37 an.
- 3. Eine dritte Untergruppe setzt sich aus den Probe-Nr. 4, 6, 9, 10, 17, 33, 34, 35 und 36 zusammen.
- Die noch fehlenden Proben bilden keine eigene Untergruppe im engeren Sinne. Während die Probe-Nr. 14 und 30b die größte Übereinstimmung mit der zweiten Untergruppe besitzen, tendieren die Probe-Nr. 5, 27 und 38 gleichermaßen zur ersten wie zur dritten Untergruppe.

Das "Keramikdreieck" 
$$SiO_2 - (CaO+MgO) - Al_2O_3$$

Aus dem in Tabelle 2 vorgenommenen Vergleich der untersuchten Keramiken mit verschiedenen Referenzgruppen geht hervor, daß sich die römischen Keramiken hauptsächlich durch ihren CaO-, SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt unterscheiden. Da der CaO-Wert hauptsächlich auf den Kalkgehalt, der SiO<sub>2</sub>-Wert auf den Quarzge-

- 779 LASFARGUES & PICON (1982)
- 780 R. HEINER, Eine Merkmalanalyse von Siedlungskeramik mit Hilfe faktoren- und clusteranalytischer Verfahren. Acta Praehist. et Arch., 21, 1989, 41-51.
- 781 T.M. TÓTH und M. ENGI, A new cluster analysis method for altered rock samples. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 77, 1997, 439-447.
- 782 Die Software zur Clusteranalyse programmierte dankenswerterweise Herr Dr. D. Stöckelmann, Münster.



258

 Abb. 5 Phasenbeziehungen im ternären System SiO<sub>2</sub> – (CaO+MgO) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den Phasen Mu= Mullit, Wo=Wollastonit, Di=Diopsid, An= Anorthit, Ge=Gehlenit sowie Tridymit, Cristobalit, Korund und nicht weiter eingetragenen Calcium-Silikaten und Calcium-Aluminaten (modifiziert nach HEIMANN, 1989). halt und der Al2O3-Wert auf den Tonmineralgehalt zurückzuführen ist, bietet sich eine weitere Vereinfachung der Analysenbetrachtung an. Als besonders geeignet hat sich das Keramikdreieck SiO<sub>2</sub>-(CaO+MgO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>783</sup> erwiesen, da sich auch gleichzeitig die Phasenbeziehungen (Abb. 5 u. 6) im Scherben herleiten lassen. Aufgrund der extrem niedrigen CaO- und hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalte liegen alle untersuchten Proben im "Stabilitätsfeld" SiO<sub>2</sub>-Anorthit-Mullit. Diese Feststellung gilt sowohl für die beiden vermuteten Töpfertone (Abb. 6a), die beiden Ziegeleitone (Abb. 6a), als auch für die römischen Scherben (Abb. 6b). Unter Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen und den entsprechenden Temperaturen kann sich beim Brennvorgang aus den beiden Tonen etwas Mullit, sehr wenig Anorthit und viel SiO<sub>2</sub>, vor allem in Form von Cristobalit bilden. Weitere Ausführungen zum Brennvorgang folgen später.

## Mineralogische Phasenanalyse

Zur Identifizierung und Korngrößenbestimmung der Magerungsbestandteile wurden Dünnschliff-Untersuchungen am Polarisationsmikroskop durchgeführt (Taf. 116-120).<sup>784</sup>

Da die Ton- bzw. Scherbenmatrix mittels polarisationsmikroskopischer Methoden nicht mehr auflösbar ist, schließen sich röntgendiffraktometrische Untersuchungen (Tab. 6 u. Abb. 12) an ausgewählten Proben an. Von Probe-Nr. 7 (Bohrprobe Kalkriese) lag nur wenig Pulver zur röntgenographischen Phasenanalyse vor (Abb. 8). Eine chemische Analyse und mikroskopische Beschreibung fehlen deshalb.

#### Polarisationsmikroskopische Beobachtungen

Unter dem Polarisationsmikroskop (u. d. M.) wurden an den ca. 25 µm dicken Keramik-Dünnschliffen ein Großteil der auftretenden Mineralphasen identifiziert (Tab. 4), ihre Korngrößen gemessen (Tab. 5) und eine Gefügeansprache einschließlich ihrer volumenspezifischen Verteilung durchgeführt. Das u. d. M. nicht mehr auflösbare Feinstkorn, insbesondere die Tonminerale sowie Neubildungen wie Mullit und Cristobalit, wurde röntgenographisch nachgewiesen (Abb. 7-11).

<sup>783</sup> NOLL, 1982, 1991 und R.B. HEIMANN, Assessing the technology of ancient pottery: The use of ceramic phase diagrams. Archeomaterials, 3, 1989, 123-148.

<sup>784</sup> Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode in der Sintertechnik, insbesondere der keramischen Produkte ist bei H. FREUND, Handbuch der Mikroskopie in der Technik IV: Mikroskopie der Silikate. Teil 3: Mikroskopie in der Sintertechnik, insbesondere der keramischen und pulvermetallurgischen Produkte (Frankfurt/Main 1965) nachzulesen.

Polarisationsmikroskopische Beobachtungen



Abb. 6a Lage der untersuchten Töpfertone (Kreise) und Ziegeleitone (Kreuze) im "Keramikdreieck" SiO<sub>2</sub> – (CaO+MgO) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Abb. 6b Lage der untersuchten römischen Proben im "Keramikdreieck"  $SiO_2 - (CaO+MgO)$  $- Al_2O_3.$ 

Probe-Nr. 1: graubraun

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 2, 3, 4, 5

Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-%

Magerung (0,16-0,64 mm): reich an kantengerundetem, teilweise randlich resorbiertem Quarz; selten getrübte und kantengerundete Feldspäte (Plagioklas, Orthoklas-Perthit, Mikroklin); vereinzelt Zirkon, Mus-kovit, Apatit, "Holz", Magnetit, Hämatit, Granit- und Quarzit-Grus

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit vielen kleinen, eckigen Quarz-Kristalliten; wenige, längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: selten Diatomeen, selten Quarz mit Rutil-Einschlüssen (Sagenitgitterung)

Probe-Nr. 2: grauschwarz

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 1, 3, 4, 5

Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-%

Magerung (0,1-1,0 mm): reich an kantengerundetem Quarz; selten kantengerundeter Feldspat (Plagioklas, verwitterter Orthoklas); kugelige Erzaggregate, Turmalin, Zirkon, Hämatit

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit vielen kleinen, eckigen Quarz-Kristalliten; viele längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: selten Diatomeen

Probe-Nr. 3: rotbraun

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 1, 2, 4, 5

Grobkornanteil: ca. 25 Vol.-% Magerung (0,1-4,0 mm): öfters rundliche, sphärolithische Erzeinschlüsse (bis 4 mm), viel Quarz (bis 0,1 mm), wenig Quarzit- und Granitgrus, Mikroklin, Zirkon, Chalcedon, selten Plagioklas und braune Hornblende

Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz; sehr viele längsorientierte Schwindungsrisse Besonderheiten: zonierter Plagioklas + braune Hornblende  $\Rightarrow$  vulkanische Minerale; selten Diatomeen; Quarze und Plagioklase sind z. T. deutlich angeschmolzen; äußerer Rand stärker oxidiert als der Kernbereich

Probe-Nr. 4: rot

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 1, 2, 3, 5

Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-%

Magerung (bis 0,68 mm): viel Quarz (gerundet), wenig sericitisierter Plagioklas, Orthoklas, Zirkon, Epidot, braune Hornblende, Rutil, Turmalin, Hämatit, Granit- und Quarzitgrus Matrix: gesinterte, extrem oxidierte Tonsubstanz, keine Schwindungsrisse

Besonderheiten: selten Diatomeen

260 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

Probe-Nr. 5: braun (Taf. 116,1)

Grobkornanteil: ca. 25 Vol.-%

Magerung (0,15-0,70 mm): reich an kantengerundetem Quarz; selten getrübte und kantengerundete Feldspäte (Plagioklas, Orthoklas-Perthit, Mikroklin); vereinzelt Zirkon, Muskovit, Apatit, Magnetit, Hämatit, Granit- und Quarzit-Grus, Cristobalit und Rutil

Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz; viele längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: selten Diatomeen; Quarze und Plagioklase sind z. T. deutlich angeschmolzen.

Probe-Nr. 6: braun mit Stich ins Rote (Taf. 116,2)

Grobkornanteil: ca. 10 Vol.-%

Magerung (0,18-0,8 mm): reich an gerundetem, randlich resorbiertem Quarz; selten getrübte Feldspäte (Plagioklas, Mikroklin, z. T. mit myrmektischem Gefüge), Apatit, Zirkon, Muskovit, Rutil, Turmalin, Hornblende-Granitgrus, Chalcedon und reichlich Hämatit

Matrix: gesinterte, gelblichbraune Tonsubstanz mit vielen Mikrolithen und Hämatitkügelchen; längsorientierte Magerungsbestandteile in "fluidaler Matrix", keine Schwindungsrisse Besonderheiten: rundlicher "Schamotte-Einschluß" mit Diatomeen-Führung

Muliii, Wa-Weilastonii, Den Diepail, Are

Gefüge ähnlich wie Probe-Nr. 3

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 1

Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-%

Probe-Nr. 8: rot

Magerung (bis 2,5 mm): reich an kantengerundetem, z. T. randlich resorbiertem Quarz; selten zonierter bzw. nach dem Albit-Gesetz verzwillingter, angedauter Plagioklas sowie Mikroklin mit beginnender Isotropisierung, Oxyhornblende, Biotit, Rutil, Turmalin, Epidot und wenigen, großen "Schamottekugeln", Hämatit

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit mikrolithischen Nädelchen und feinen, längsorientierten Schwindungsrissen

Besonderheiten: zonierter Plagioklas + Oxyhornblende  $\Rightarrow$  vulkanische Minerale; keine Diatomeen

Probe-Nr. 9: gelbbraun (Taf. 116,3) Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 10, 11 Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 1 mm): einzelne zerbrochene, kantengerundete Quarze sowie (vulkanischer?) Plagioklas; selten Zirkon (0,03 mm) und Rutil

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit nahezu gleichkörnigen, eckigen Mineralbruchstücken ( $\approx 0.05$  mm); selten schmale, längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: sehr viele Diatomeen, z. T. mit Hämatit-Kern; die Mineralbruchstücke sind großteils randlich stark korrodiert

Brand: oxidierend, Kern stärker oxidiert als der Rand

Probe-Nr. 10: gelb bis rötlichbraun (Taf. 120,1)

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 9, 11

Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 0,8 mm): einzelne zerbrochene, kantengerundete und angeschmolzene Quarze; selten (vulkanischer?) Plagioklas, Biotit und Muskovit sowie Zirkon (0,03 mm), Magnetit- und Hämatit-Körnchen Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit nahezu gleichkörnigen, eckigen Mineralbruchstücken ( $\approx$  0,05 mm); selten längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: sehr viele Diatomeen, lokale Anhäufung von Cristobalit, ein kantengerundeter Schamotte-Einschluß (0,6 mm); Kern stärker oxidiert als der Rand

Probe-Nr. 11: gelblichbraun (Taf. 116,4)

Gefüge sehr ähnlich den Probe-Nr. 9, 10

Grobkornanteil: ca. 3 Vol.-%

Magerung (bis 1 mm): einzelne zerbrochene, kantengerundete und angeschmolzene Quarze; selten Plagioklas, Biotit und Muskovit sowie Zirkon (0,03 mm), Rutil, Magnetit- und Hämatit-Körnchen

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit nahezu gleichkörnigen Quarz-Kristalliten ( $\approx 0,05$  mm), selten längsorientierte, elliptische Blasenräume

Besonderheiten: sehr viele Diatomeen

Probe-Nr. 12: weißer Töpferton mit teils eisenschüssigen "sandigen" Einschlüssen Sandige Einschlüsse (bis 2,5 mm): sehr viele, gut gerundete Quarze; selten Feldspäte (Mikroklin und Plagioklas), Sericit, Zirkon, Turmalin, Goethit, Rutil, Glaukonit, Quarzitgrus Matrix: quarz-reiche, tonige, dichte Masse, teilweise mit eisenschüssigen Äderchen Besonderheiten: wenige Diatomeen und selten Kieselschwämme

Probe-Nr. 13: umbrabraun (Taf. 116,5 u. 120,2)

Grobkornanteil: ca. 15 Vol.-%

Magerung (bis 0.8 mm): sehr viele kantengerundete, teils randlich resorbierte Quarze; selten Plagioklas, Oxyhornblende, Zirkon, Apatit, Sericit, Muskovit, Quarzitgrus

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit vielen gerundeten Quarz- und Erzkörnchen, an den unregelmäßigen Blasenrändern selten beginnende Cristobalitbildung

Besonderheiten: zonierter Plagioklas + Oxyhornblende ⇒ vulkanische Minerale; selten Diatomeen

Probe-Nr. 14: braunschwarzer Kern und orangeroter Rand (Taf. 116,6) Grobkornanteil: ca. 3 Vol.-% Magerung (bis 0,72 mm): wenig gerundeter Quarz und selten Plagioklas (vulkanisch) Matrix: Kernbereich mit glasiger Matrix; längsorientierte, breite Risse Besonderheiten: wenige Diatomeen Brand: Kern reduzierend, Rand oxidierend gebrannt

Probe-Nr. 15: schmaler schwarzbrauner Kern, orangeroter Zwischenbereich und gelboranger Rand (Taf. 117,1) Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 1,0 mm): wenig Quarz, selten Plagioklas, Muskovit, Turmalin, Oxybiotit, Orthopyroxen, Diopsid, Zirkon, Rutil

Matrix: gesinterte, teils stark oxidierte Tonsubstanz mit randlich auftretenden, längsorientierten schmalen Schwindungsrissen

Besonderheiten: viele Diatomeen

Probe-Nr. 16: cremefarbiger Rand und weißer Kern (Taf. 117,2)

Grobkornanteil: nur Feinkorn

Magerung: keine

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit gleichkörnigen (max. 0,1 mm), selten kantengerundeten, zumeist eckigen Quarz-Kristallen; selten Zirkon und Plagioklas; teilweise filzige Mullit-Aggregate (?), Rutil Besonderheiten: wenige, längsorientierte Schwindungsrisse; extrem hart gebrannt

Probe-Nr. 17: ockerbrauner Kern, gelblicher Rand (Taf. 117,3) Gefüge ähnlich wie Probe-Nr. 15 Grobkornanteil: ca. 2 Vol.-%

Magerung (bis 1.0 mm): wenig kantengerundeter, oft randlich resorbierter Quarz und Quarzitgrus, selten Plagioklas (vulkanisch), Rutil, Biotit und Zirkon; bis 0,8 mm große, elliptische Schamotte-Einschlüsse Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz; schmale, längsorientierte Schwindungsrisse, Besonderheiten: viele Diatomeen

Probe-Nr. 26: beigefarben (Taf. 117,4)

Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 30, 30a

Grobkornanteil: ca. 1 Vol.-%

"Magerung" (bis 0,2 mm): kantengerundeter bis eckiger Quarz

Matrix: relativ gleichkörniges Feinkorn (meist um 0,02 mm) aus Quarz, Rutil, Magnetit und Sericit bis Muskovit, längsorientierte Glimmerschüppchen, wenig Hämatit in heller, stark gesinterter Tonmatrix Besonderheiten: ungemagert, gesiebt (?), selten Diatomeen

Probe-Nr. 27: gelblichorange (Taf. 117,5) Gefüge ähnlich wie Probe-Nr. 27a Grobkornanteil: ca. 1 Vol.-%

262 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

"Magerung" (bis 0,1 mm): eckiger Quarz, Plagioklas, Muskovit, Hämatit, Turmalin, Zirkon Matrix: längsorientierte, stark gesinterte, feinstfilzige Matrix, selten Mullitnadeln (?), mit ca. 20 Vol.-% eckigem bis gerundetem Quarz-Feinkornanteil (meist um 0,05 mm), selten Turmalin und Rutil; wenige kurze, richtungslose "Schwindungsrisse"

Besonderheiten: ungemagert, gesiebt (?)

Probe-Nr. 27a: gelblichorange (Taf. 117,6)

Grobkornanteil: ca. 1 Vol.-%

"Magerung" (bis 0,3 mm): gerundeter Quarz, Hämatit und Keramikbruch

Matrix: stark gesinterte, feinfilzige Tonsubstanz mit ca. 10 Vol.-% eckigem bis gerundetem Quarz-Feinkornanteil (meist um 0,05 mm), selten Plagioklas (bis 0,1 mm), Turmalin, Sericit und Zirkon; wenige, längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: ungemagert, gesiebt (?)

Probe-Nr. 28: beigefarbener bis ockergelber Töpferton

Matrix: feinstverfilzter Ton aus Illit mit ca. 10 Vol.-% eckigen bis gerundetem Quarz-, Plagioklas-, Turmalin-, Zirkon-, Rutil- und Hämatit-Feinkorn (<0,05 mm), selten bis 0,1 mm lange Sericit-Nadeln

Probe-Nr. 29: weiß bis cremefarben (Taf. 118,1)

Grobkornanteil: 2 Vol.-%

Magerung (um 0,3 mm): nur Quarz, relativ gleichkörnige, kantengerundete Kristalle

Matrix: stark gesinterte Tonsubstanz mit hohem Feinkorn-Anteil (um ca. 0,03 mm): viel Quarz, etwas Plagioklas (vulkanische Bildung), selten Orthoklas, Mikroklin, Turmalin und stark alterierter Plagioklas (plutonische Bildung), Rutil, Magnetit, Cristobalit; öfters längsorientierte Schwindungsrisse Besonderheiten: häufig Diatomeen, randlich angeschmolzenes Grob- und Feinkorn

Probe-Nr. 30: gelblichorange (Taf. 118,2)

Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 26, 30a

Gefüge ähnlich wie Probe-Nr. 27

Grobkornanteil: 1 Vol.-%

"Magerung" (0,2 mm): eckiger Quarz und Plagioklas

Matrix: stark gesinterte Tonsubstanz mit wenigen, unregelmäßigen Poren; gleichkörniges Feinkorn (ca. 0,05 mm): Quarz, Plagioklas, Magnetit, Turmalin, Hämatit, Zirkon, Sericit, Rutil Besonderheiten: selten Diatomeen

Probe-Nr. 30a: weiß bis cremefarben

Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 26, 30

Grobkornanteil: kein Grobkorn

Feinkorn (0,01-0,05 mm): Quarz, Plagioklas, Sericit, Rutil, Magnetit, Hämatit, Zirkon, Turmalin, Apatit, Biotit

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit stärker gesintertem Rand; wenige runde Hohlräume (ca. 2 Vol.-%) Besonderheiten: selten Diatomeen; sehr hart gebrannt

Probe-Nr. 30b: rotoranger Kern, gelboranger Rand (Taf. 118,3)

Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 0,4 mm): randlich teilweise angeschmolzener Quarz und Orthoklas-Perthit (z. T. getrübt), Turmalin, Hämatit, Sericit, braune Hornblende (vulkanisch?), Plagioklas mit Gleitzwillingen, Epidot-Quarzitgrus, Quarzite mit Dihedralwinkeln der Quarze (Sammelkristallisation)

Matrix: gesinterte, längsorientierte Tonsubstanz, wenige längsorientierte Schwindungsrisse Besonderheiten: selten Diatomeen, selten Keramikscherben-Einschlüsse

Probe-Nr. 31: weißer Kern, schwarzer Rand (Taf. 118,4)

Grobkornanteil: ca. 2 Vol.-%

Magerung (bis 0,5 mm): z. T. randlich angeschmolzener Quarz und Mikroklin; Sericit, Rutil,

Matrix: gesinterte Tonsubstanz, ausgeprägte Längsorientierung des Feinkorns (Quarz, Magnetit, Sericit, dehydratisierte Tonminerale) und der Diatomeen Besonderheiten: wenige Diatomeen (bis 0,16 x 0,01 mm lange "Nadeln")

Probe-Nr. 32: bräunlich mit roten Flecken (Taf. 118,5) Grobkornanteil: ca. 40 Vol.-%

Magerung (bis 0,6 mm): viel kantengerundeter Quarz (oft randlich angeschmolzen), wenig Orthoklas-Perthit (randlich resorbiert) und saussuritisierter Plagioklas, Keramikscherben-Bruchstücke, Zirkon, Hämatit, Turmalin, Sericit, Rutil, Apatit, Epidot

Matrix: gesinterte Tonsubstanz, längsorientierte Schwindungsrisse Besonderheiten: Bruchstück eines verkieselten Holzes (?)

Probe-Nr. 33: schwarzbrauner Kern, rostroter Rand (Taf. 118,6) Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-% Magerung (bis 0,8 mm): stark kantengerundet; viel Quarz, selten Plagioklas (vulkanisch), Mikroklin, Orthoklas-Perthit, rundliche Keramikscherben-Bruchstücke Matrix: gesinterte Matrix mit schmalen, längsorientierten Schwindungsrissen Besonderheiten: keine Diatomeen Brand: zweifach gebrannt: 1. reduzierend (-> Kern), 2. oxidierend (-> Rand)

Probe-Nr. 34: schwarzer Kern, brauner Rand Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-%

Magerung (bis 4 mm): viel Quarz, wenig Orthoklas-Perthit, selten Mikroklin, Zirkon, Biotit, Sericit, gerundete Keramikscherben-Bruchstücke, Hämatit, Magnetit

Matrix: gesinterte Tonsubstanz, sehr viele längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: keine Diatomeen

Brand: zweifach gebrannt: 1. reduzierend (-> Kern), 2. oxidierend (-> Rand)

Probe-Nr. 35: ockerfarben

ähnlich den Probe-Nr. 13, 15, 36

Gefüge ähnlich wie die Probe-Nr. 1-5

Grobkornanteil: ca. 10 Vol.-%

Magerung (bis 0,6 mm): viel Quarz, selten Plagioklas, ein gerundetes Schamotte-Bruchstück, Zirkon, Hämatit, Magnetit, Oxyhornblende, Apatit

Matrix: gesinterte Tonsubstanz, selten dünne, längsorientierte Schwindungsrisse

Besonderheiten: viele Diatomeen, Randbereich z. T. mit glasigen Partien, 1 idiomorphe Oxyhornblende und wenig vulkanischer Plagioklas

Probe-Nr. 36: gelbbrauner Kern, roter Rand ähnlich den Probe-Nr. 35, 13 und 15

Grobkornanteil: ca. 10 Vol.-%

Magerung (bis 0,4 mm): randlich resorbierter Quarz, angeschmolzener Orthoklas und Mikroklin, Zirkon Matrix: gesinterte Tonsubstanz, selten dünne, längsorientierte Schwindungsrisse; selten breitere unregelmäßige Risse

Besonderheiten: viele Diatomeen im Rand und Kernbereich; unregelmäßige, sehr feinkörnige, helle Schliere vom Kern bis in den Randbereich hineinreichend: zusätzlich Rutil-führend, jedoch keine Diatomeen (Verkleben eines Risses durch Fremdmaterial ?)

Brand: zweifach gebrannt: 1. reduzierend (-> Kern), 2. oxidierend (-> Rand)

Probe-Nr. 37: ockerfarbener Kern, cremefarbener Rand

ähnlich den Probe-Nr. 9, 10, 11

Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 0,5 mm): rundlicher, teilweise randlich resorbierter Quarz (häufig) und Plagioklas (selten), Zirkon, Sericit, Rutil, braune Hornblende

Matrix: gesinterte Tonsubstanz mit wenigen (ca. 5 Vol.-%) unregelmäßigen, aber längsorientierten Schwindungsrissen

264 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

Besonderheiten: viele Diatomeen

Probe-Nr. 38: rotbrauner Kern, schwarzbrauner Rand

Grobkornanteil: ca. 1 Vol.-%

Magerung (bis 0,5 mm): Quarz, Plagioklas, Sericit, Rutil, Hämatit, wenige gerundete Keramikscherben-Bruchstücke

Matrix: gesinterte Matrix mit wenigen, teils unregelmäßigen Hohlräumen, teils längsorientierten Schwindungsrissen

Besonderheiten: selten Diatomeen

Zur besseren Übersicht sind die lichtoptisch identifizierten Mineralphasen in Tab. 4 zusammengefaßt. Tab. 5 gibt Auskunft über die maximale Korngröße der Magerungsbestandteile, deren Volumenanteile sowie Gefügeverwandtschaften und Diatomeenführung.

Anhand des Mineralbestandes der Keramiken ist es nicht möglich, die genaue Herkunft der Töpfertone zu ermitteln. Es liegen keine Fundort-spezifischen Phasen vor. Als einziger Unterschied gegenüber anderen Keramiken erweist sich die Diatomeenführung. Die römischen Keramiken besitzen teils größere Mengen (++), teils nur wenige Exemplare im Scherben (+), teils fehlen sie völlig. Der aus dem Ofen 10 stammende weiße Töpferton (Probe-Nr. 12) besitzt geringe Mengen an Diatomeen, während sie im ungebrannten Ton aus Haltern Gr. 3/64 (Probe-Nr. 28) fehlen.

Die identifizierten vulkanischen Plagioklase und braunen Hornblenden einzelner römischer Keramiken deuten auf eine Mineralführung aus quartären Vulkaniten der Eifel. Möglicherweise stammen diese Minerale aus den aus Blaubasalt bestehenden römischen Mahlsteinen, mit denen der Keramikbruch gemahlen und wieder als Magerung in neue Keramiken eingebracht wurde.<sup>785</sup>

Die Ergebnisse der Dünnschliffuntersuchungen (Tab. 4 u. 5) ermöglichen also keine eindeutige Herkunftsbestimmung der Tone, sie erlauben aber eine Gruppierung der römischen Keramiken:

Probe-Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 8, 34 Probe-Nr. 13, 15, 17, 35, 36 Probe-Nr. 26, 30, 30a Probe-Nr. 27, 27a Probe-Nr. 9, 10, 11, 37 ohne Zuordnung verbleiben: Probe-Nr. 6, 14, 16, 29, 30b, 31, 32, 33, 38

Diese Gruppierungen entsprechen großteils den sich aus der Clusteranalyse ergebenden Untergruppen. Eine Diskussion der Ergebnisse folgt später.

785 In der Wandung des Ofen 10 wurden auch vereinzelt Blaubasaltstücke festgestellt (z.B. Ofen 10/3546).

Polarisationsmikroskopische Beobachtungen

| Probe-<br>Nr. | Q | Or  | Mikr.   | PI | Hgl   | Bi  | Hbl   | Руг | Tur     | Zr | Ap | Mag. | Häm.    | Ru | Cr | Gr-G | Q-G | Ер | Mu    | Ker                 |
|---------------|---|-----|---------|----|-------|-----|-------|-----|---------|----|----|------|---------|----|----|------|-----|----|-------|---------------------|
| 1             | + | +   | +       | +  | +     | -   | 11.20 | -   | Nic_ II | +  | +  | +    | +       | +  | -  | +    | +   | -  | chiji | -                   |
| 2             | + | +   | en Trei | +  | -     | -   | -     | -   | +       | +  | -  | -    | +       | -  | -  | -    |     | -  |       | -                   |
| 3             | + | +   | +       | +  | -     | -   | +     | -   | -       | +  | -  | -    | (),)+   | -  | -  | +    | +   | -  |       | -                   |
| 4             | + | +   | dārge   | +  | +     | -   | +     | -   | +       | +  | -  | -    | +       | +  | -  | +    | +   | +  | -     | -                   |
| 5             | + | +   | +       | +  | +     | -   | 30 1  | - 4 |         | +  | +  | +    | +       | +  | +  | +    | +   | -  | -     |                     |
| 6             | + | -   | +       | +  | +     | -   | al-10 | -   | +       | +  | +  | -    | +       | +  | -  | +    |     | -  | -     | +                   |
| 8             | + | 1   | +       | +  | en_Pi | +   | +     | -   | +       | -  | -  | -    | +       | +  | -  | - 0  | -   | +  | -     | +                   |
| 9             | + | -   | -       | +  | -     | -   | -     | -   | -       | +  | -  | -    | +       | +  | -  | -    | -   | -  | -     | -                   |
| 10            | + | -   | -       | +  | +     | +   | -     | -   | -       | +  | -  | +    | +       | -  | +  | -    | -   | -  | -     | +                   |
| 11            | + | -   | -       | +  | +     | +   | -     | -   | -       | +  | -  | +    | 0. I+ " | +  | -  | -    | -   | -  | -     | -                   |
| 13            | + | -   | -       | +  | +     | -   | +     | -   | -       | +  | +  | +    | +       | -  | +  | -    | +   | -  | -     | -                   |
| 14            | + | -   | -       | +  | -     | -   | -     | -   | -       | -  | -  | +    | +       | -  | -  | -    | -   | -  | -     | -                   |
| 15            | + | -   | -       | +  | +     | +   | -     | +   | +       | +  | -  |      | 0_1+    | +  | -  |      | -   | -  | -     | -                   |
| 16            | + | -   | -       | +  | -     | -   | -     | -   | -       | +  | -  | -    | -       | -  | -  | -    | -   | -  | +     | -                   |
| 17            | + | -   | -       | +  | -     | +   | -     | -   | -       | +  | -  | -    | +       | +  | -  | - 5  | +   | -  | -     | -                   |
| 26            | + | -   | -       | -  | +     | -   |       | -   | -       | -  | -  | +    |         | +  | -  | -    | -   |    |       | - 35                |
| 27            | + | - ' | -       | +  | +     | -   | -     | -   | +       | +  | -  | -    | +       | +  | -  | - [  | -   | -  | +     | -                   |
| 27a           | + | -   | -       | +  | +     | -   | -     | -   | +       | +  | -  | -    | +       | -  | -  | -    | -   | -  | -     | +                   |
| 29            | + | +   | +       | +  | -     | -   | -     | -   | +       | -  | -  | +    | 6,0-    | +  | +  | -    | -   | -  | -     | ec.                 |
| 30            | + | -   | -       | +  | +     | -   | -     | -   | +       | +  | -  | +    | S.(+    | +  | -  |      | -   | -  | -     | (=)                 |
| 30a           | + | -   | -       | +  | +     | +   | -     | -   | +       | +  | +  | +    | +       | +  | -  | -    | -   | -  | -     | is( <del>a</del> t) |
| 30b           | + | +   | -       | +  | +     | -   | +     | -   | +       | -  | -  | -    | +       | -  | -  | - 2  | +   | +  | -     | +                   |
| 31            | + | -   | +       | -  | +     | -   | -     | -   | -       | -  | -  | +    | 2.0-    | +  | -  | - 5  | -   | -  | -     | -                   |
| 32            | + | +   | -       | +  | +     | -   | -     | -   | +       | +  | -  | +    | 0,5+    | -  | -  | - 0  | -   | +  | -     | +                   |
| 33            | + | +   | +       | +  | -     | -   | -     | -   | -       | -  | -  | -    | +       | -  | -  | - 0  | -   | -  | -     | +                   |
| 34            | + | +   | +       | -  | +     | +   | -     | -   | -       | +  | -  | +    | +       | -  | -  | - 0  | -   | -  | -     | +                   |
| 35            | + | -   | -       | +  | -     | -   | +     |     | -       | +  | -  | +    | +       | -  | -  | - 0  | -   | -  | -     | +                   |
| 36            | + | +   | +       | -  | -     | - 5 | -     | -   | -       | +  | -  | -    | 0.0-    | +  | -  | -    | -   | -  | -     | -                   |
| 37            | + | -   | -       | +  | +     | -   | +     | -   | -       | +  | -  | -    | ē.0-    | +  | -  | - 2  | -   | -  | -     | -6                  |
| 38            | + | -   | -       | +  | +     | -   | -     | -   |         | -  | -  | -    | +       | +  | -  | - 1  | -   | -  | -     | +                   |

 

 Tabelle 4
 Mineralogische Zusammensetzung der römischen Keramiken. Abkürzungen: Q=Quarz, Or=Orthoklas, Mikr.=Mikroklin, Pl=Plagioklas, Hgl=Hellglimmer Sericit/Muskovit, Bi=Biotit, Hbl=Hornblende, Pyr=Pyroxen, Tur=Turmalin, Zr=Zirkon, Ap=Apatit, Mag.=Magnetit, Häm.=Hämatit, Ru=Rutil, Cr=Cristobalit, Gr-G=Granitgrus, Q-G=Quarzitgrus, Ep=Epidot, Mu=Mullit, Ker=Keramikscherben/Schamotte.

265

| 266 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und . | Anreppen |
|---|----------|
|---|----------|

| Probe<br>-Nr. | Grobkornanteil<br>[Vol%] | max. Korngröße<br>der Magerung [mm] | vulkanische<br>Minerale | Diatomeen-<br>Führung | Risse,<br>Poren | Probe-Nr. mit vergleichbarem<br>Gefüge           |
|---------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|--|
| 1             | 20                       | 0,64                                |                         | + '                   | +               | 2, 3, 4, 5, 8, 34                                |
| 2             | 20                       | 1,0                                 | -                       | +                     | +               | 1, 3, 4, 5, 8, 34                                |
| 3             | 25                       | 4,0                                 | +                       | +                     |                 | 1, 2, 4, 5, 8, 34                                |
| 4             | 20                       | 0,68                                | +                       | +                     |                 | 1, 2, 3, 5, 8, 34                                |
| 5             | 25                       | 0,70                                | - 10 - 10 -             | +                     | +               | 1, 2, 3, 4, 8, 34                                |
| 6             | 10                       | 0,80                                | -                       | (+)                   | -               | Tele de l'as promende (1991, Trib <sub>e</sub> à |
| 8             | 20                       | 2,5                                 | +                       |                       | +               | 1, 2, 3, 4, 5, 34                                |
| 9             | 5                        | 1,0                                 | +                       | ++                    | +               | 10, 11, 37                                       |
| 10            | 5                        | 0,8                                 | +                       | ++                    | +               | 9, 11, 37  |
| 11            | 3                        | 1,0                                 | -                       | ++                    | +               | 9, 10, 37  |
| 13            | 15                       | 0,8                                 | +                       | +                     | +               | 15, 17, 35, 36                                   |
| 14            | 3                        | 0,73                                | +                       | +                     | +               |  |
| 15            | 5                        | 1,0                                 | +                       | ++                    | +               | 13, 17, 35, 36                                   |
| 16            | -                        | -                                   | -                       | -                     | +               | erchan einen erste Mindig <u>e</u>               |
| 17            | 2                        | 1,0                                 | +                       | ++                    | +               | 13, 15, 35, 36                                   |
| 26            | 1                        | 0,2                                 | -                       | +                     | -               | 30, 30a  |
| 27            | 1                        | 0,1                                 | - Crosser -             |                       | +               | 27a  |
| 27a           | 1                        | 0,3                                 | -                       | -                     | +               | . 27   |
| 29            | 2                        | 0,3                                 | +                       | ++                    | +               |  |
| 30            | 1                        | 0,2                                 |                         | +                     | +               | 26, 30a  |
| 30a           | - 115 AL                 |                                     |                         | +                     | +               | 26, 30   |
| 30b           | 5                        | 0,4                                 | +                       | +                     | +               | + + + d02-                                       |
| 31            | 2                        | 0,5                                 | istep sich              | +                     | actorial y =    | reneder Georgemen Bil-                           |
| 32            | 40                       | 0,6                                 |                         | -                     | +               | - 2 + + +  |
| 33            | 20                       | 0,8                                 | +                       | -                     | +               |  |
| 34            | 20                       | 4,0                                 | -                       | -                     | +               | 1, 2, 3, 4, 5, 8                                 |
| 35            | 10                       | 0,6                                 | +                       | ++                    | +               | 13, 15, 17, 36                                   |
| 36            | 10                       | 0,4                                 | -                       | ++                    | +               | 13, 15, 17, 35                                   |
| 37            | 5                        | 0,5                                 | +                       | ++                    | +               | 9, 10, 11  |
| 38            | 1                        | 0,5                                 | -                       | +                     | +               | + + + + #-                                       |

Tabelle 5 Gefügebetrachtung und Besonderheiten in den untersuchten römischen Keramiken.

# Röntgenographische Phasenanalyse

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht die Identifikation der feinstkörnigen, unter dem Lichtmikroskop nicht mehr auflösbaren Mineralphasen. Da die Nachweisgrenze dieser Methode bei ca. 3 bis 5 Vol.-% liegt, unterscheiden sich die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse erkennbar von der Dünnschliffanalyse (Tab. 4).

Die in Abb. 7-11 dargestellten Diffraktogramme wurden an einem Philips-Pulverdiffraktometer PW 1050 mit einer Kupferröhre bei 40 KV und 30 mA (CuK $\alpha$ -Strahlung: Wellenlänge  $\lambda$ =1,5406 Å, Nickelselektivfilter) an Texturpräparaten aufgenommen. Es wurden aus zwei Gründen anstelle von untexturierten Präparaten Texturpräparate angefertigt: 1. zur exakten Identifikation der Schichtsilikate, 2. zur Verringerung der beim "Normalverfahren" benötigten Probenmenge.

| Probe-<br>Nr. | rml I/M  | Illit/Sericit         | Kaolinit                                  | Quarz    | Feldspat       | Hämatit      | Graphit      | Cristobalit    | Mullit            |
|---------------|--|-----------------------|---|----------|----------------|--------------|--------------|----------------|-------------------|
| 1             | -  | -                     | -   | +        | +              |              | -            |                | _G-               |
| 4             | -  | +                     | -   | +        | +              | -            | - >-         | -              | -                 |
| 6             |  | +                     | -   | +        | +              | -            | -            | -              | -                 |
| 7             | - 40   | 35.0                  | 5.08                                      | +        | +              |              | - 33         | 01 _ 40        | - S               |
| 8             | -  | -                     | - (DNP                                    | +        | +              | +            | -            | -              | -                 |
| 10            |  |                       | 0.00-000                                  | +        | +              |              | 0000209000   | +              | +                 |
| 12            | +  | +                     | +   | +        | and the second | os ov- stor  | 201-100      | ern (rr=11/M). | -                 |
| 13            | -  | -                     | -   | +        | +              | -            | -            | -              | -                 |
| 14            | ovi l <i>de</i> anté   | er yitir20 bain       | jes Suithd                                | +        | 100+000        | aligo Diotha | + -          | +              | NO RECEIVE        |
| 16            | ine and ine particular to the second  | -                     | na se | +        | an diverse     | -            | -            | Hole - Horald  | +                 |
| 17            | ier gestäte  | spezifisch            | var bei e                                 | acr+Ver  | schiebung      | des 24Th     | ata-V_Inko   | +              | +                 |
| 26            | anter al la composición de la composicinde la composición de la composición de la composición de la co |                       | -plenisbo                                 | +        | +              | nedonia      | -            | -              | -                 |
| 28            | -  | +                     | -   | +        | -              | -            | -            | -              | -                 |
| 29            | Om5deri  |                       | inneolorio<br>boseoiva                    | +        | +              |              | -            |                | -                 |
| 30a           | locela <sup>1</sup> diado  |                       | 090020398                                 | +        | +              | ogonau pa    | niaollao     | mnol//iiii     | insg <u>i</u> rli |
| 30b           | arpo <u>i</u> dent   | +                     | nina in Srie                              | +        | +              | indiana      | 0001-200     | the site of    | 80.57/1           |
| 33            | brea <u>ution</u> i  | inho <u>r 1</u> 00119 | go3ctasts                                 | o dipb M | odingettion    | +            | String Stars | 17.on+riedo    | +                 |
| 35            | eleine<br>Merine   | est et al             | ind o Tooner                              | +        | +              | Sectorise    |              | +              | +                 |
| 36            | éreo seph  | loile Mag             | inijo <u>r</u> oj (                       | +        | +              | linerabalit  | esup_min     | n doi+ nobi    | +                 |
| 37            | ne da se   | windung verbindung    | an unit<br>189 āsdo                       | +        | +              | and and a    | ol nāti se   | mmöbleni       | bistla            |
| 38            | schen. Be  | aturen zu m           | notemper                                  | off and  | 5d0 + 500      | enA_mon      | +            | n vermutetet   | obiod a           |
| 39            | tobe Bre   | +                     | +   | +        | +              | on mohol     | and base     | diave Terrata  | 1000              |
| 40            | -  | +                     | +   | +        | +              | _            | -            | 1886_          | natoild           |

Tabelle 6

Ergebnisse der pulverdiffrakrometrischen Untersuchungen an Texturpräparaten (Abb. 7-12) (rml Illit/Montmorillonit= unregelmäßige Wechsellagerungen von Illit und Montmorillonit).



Abb. 7 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen von Texturpräparaten der beiden Töpfertone (Probe 12 und 18) sowie der beiden Ziegeleitone aus dem Raum Haltern (Probe 39 und 40).Probe-Nr. 12: Kaolinit (K), Illit/Montmorillonit (I/M) mit unregelmäßigen Wechsellagerungen (rml I/M), Quarz (Q); Probe-Nr. 28: Illit (1), Quarz (Q); Probe-Nr. 39 und Probe-Nr. 40 Illit (1), Kaolinit (K), Quarz (Q), Feldspat (F).

Zur Untersuchung kamen nicht nur die Töpfertone, sondern auch eine repräsentative Anzahl von Keramiken und die gebrannten Tonproben (Tab. 6). Die ungetemperten Tonproben wurden luftgetrocknet sowie mit Ethylenglykol behandelt und zur Identifikation von quellfähigen Tonmineralen wie Montmorillonit geröntgt (Abb. 7, 13, 15).

Die getemperten Tonproben (Abb. 13,15-16) wurden teils an Texturpräparaten am Pulverdiffraktometer (Abb. 13-15), teils an untexturierten Proben mit der Guinier-Jagodzinski-Kamera untersucht (Abb. 16).

Aus den Pulverdiffraktogrammen der untersuchten Tonproben (Abb. 7) geht hervor, daß es sich um Tone unterschiedlicher Lokalitäten handelt. Probe-Nr. 12 besteht überwiegend aus Kaolinit neben Quarz, Illit und quellfähigem Illit/Montmorillonit mit unregelmäßigen Wechsellagerungen (Quellung mit Ethylenglykol von d=12,18 auf 15,66 Å; d=Netzebenenabstand). Es handelt sich demnach um einen kaolinitischen Ton.

Probe-Nr. 28 hat als einziges Tonmineral Illit aufzuweisen. Daneben tritt im Pulverdiffraktogramm nur noch Quarz in Erscheinung. Man muß also davon ausgehen, daß dieser Töpferton von einem anderen Fundort stammt als die Probe-Nr. 12.

Probe-Nr. 39 und 40 stammen aus verschiedenen Horizonten einer ehemaligen Ziegeleigrube bei Haltern. Sie unterscheiden sich nur im quantitativen Mineralbestand: Illit, Kaolinit, Quarz, Feldspat.

Die Pulverdiffraktogramme der Keramiken (Abb. 8-11) ermöglichen es, in Verbindung mit Brennversuchen an den beiden vermuteten Töpfertonen, Aussagen über die Brenntemperaturen zu machen. Besonders charakteristisch ist das Auftreten von Illit (bzw. Sericit) in einigen Keramiken. Dies deutet auf relativ niedrige Brenntemperaturen, während das Vorkommen von Cristobalit bzw. Mullit auf relativ hohe Brenntemperaturen schließen läßt.

Zum anderen soll ein Vergleich der relativen Peakhöhen eine eventuell gemeinsame Gruppenzugehörigkeit weiter erhärten.



Abb. 8 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen der Probe-Nr. 1, 4, 6, 7, 8. Texturaufnahmen. Probe-Nr. 1: Quarz (I), Feldspat (F); Probe-Nr.
4: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 6: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 7 (Kalkriese): Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 8: Quarz (Q), Feldspat (F), Hämatit (H).

Vorsicht ist bei der Interpretation des 2-Theta-Winkels bei ca. 6° geboten. Dieser Peak ist zum einen charakteristisch für quellfähige Tonminerale (s. Abb. 7), zum anderen tritt dieser Peak leider in allen Röntgenaufnahmen mehr oder weniger stark ausgeprägt auf. Dies ist bedauerlicherweise für das verwendete Diffraktometer gerätespezifisch. Nur bei einer Verschiebung des 2-Theta-Winkels nach Ethylenglykolbehandlung liegt in der Probe wirklich ein Tonmineral wie Montmorillonit vor. Sonst ist das Auftreten dieses Peaks zu vernachlässigen.

Vergleicht man die Diffraktogramme der römischen Keramiken miteinander, so fallen deutliche Unterschiede auf. Da die Brenntemperaturen und die Herkunft des Töpfertones von besonderer Bedeutung sind, werden entsprechende Untergruppierungen durchgeführt:

Römische Keramiken mit Illit-Führung: Probe-Nr. 4, 6, 13, 30a, 30b Römische Keramiken ohne Illit-, Cristobalit- und Mullit-Führung: 1, 7, 8, 26, 29, 37 Römische Keramiken mit Graphit-Führung: Probe-Nr. 14, 38 Römische Keramiken mit Cristobalit (ohne erkennbaren Mullit): 14, 17, 33 Römische Keramiken mit Mullit-Führung (ohne erkennbaren Cristobalit): 16 Römische Keramiken mit Cristobalit- und Mullit-Führung: 10, 35, 36



 Abb. 9 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen der Probe-Nr. 10, 13, 14, 16, 17. Texturaufnahmen. Probe-Nr. 10: Quarz (Q), Cristobalit (C), Mullit (M); Probe-Nr. 13: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 14: Quarz (Q), Feldspat (F), Graphit? (G), Cristobalit (C); Probe-Nr. 16: Quarz (Q), Mullit (M); Probe-Nr. 17: Quarz (Q), Cristobalit (C), Mullit? (M).



Abb. 10 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen der Probe-Nr. 26, 29, 30a, 30b, 33. Texturaufnahmen. Probe-Nr. 26: Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 29: Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 30a: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 30b: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 33: Quarz (Q), Hämatit (H), Cristobalit (C), Mullit (M).

270



Abb. 11 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen der Probe-Nr. 35, 36, 37, 38. Texturaufnahmen. Probe-Nr. 35: Quarz (Q), Feldspat (F), Cristobalit (C), Mullit (M); Probe-Nr. 36: Quarz (Q), Feldspat (F), Cristobalit (C), Mullit (M); Probe-Nr. 37: Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 38: Quarz (Q), Feldspat (F), Graphit? (G).

# Der keramische Brand

Da es sich bei den hier untersuchten Proben um kalkarme Tone bzw. Keramiken handelt, fehlen im allgemeinen im Temperaturbereich zwischen etwa 500-1000°C Phasenneubildungen als exakte Temperaturmarken. Es kommt dann im wesentlichen darauf an, welche Tonminerale im Scherben noch identifizierbar sind. Kaolinit läßt auf Brenntemperaturen um  $\leq 600$ °C (s. Abb. 13) schließen, Illit weist je nach Ausgangsmaterial auf Werte zwischen max. 850-950°C hin. Die Bildung von Cristobalit und Mullit liefert für kaolinitische Tone etwa eine Temperaturmarke von 950°C, bei illitischen Tonen 1050°C.<sup>786</sup> Diese Temperaturmarken stehen jedoch nur für eine partielle Mullitisierung, bei der Mullit ein Netzwerk von Skelettkristallen bildet.<sup>787</sup> Zur relativen Eingrenzung der Brennbedingungen wurden an beiden vorliegenden "Töpfertonen" (Proben 12 und 28) Brennversuche unter oxidierenden Bedingungen bei 600, 700, 800, 1000 und 1300°C (Probe-Nr. 28) bzw. 600, 700, 800, 1000, 1100 und 1300°C (Probe-Nr. 12) durchgeführt und die gebrannten Tone röntgenographisch untersucht (Abb. 13, 15-16).

Für die Brennversuche wurde jeweils 1 g Probenmaterial im Platintiegel in einen entsprechend temperierten Muffelofen eingebracht und 3 Stunden im Ofen belassen. Der Abkühlprozeß dauerte jeweils 14 Stunden. Parallel dazu erfolgten an beiden Töpfertonen und am Ziegeleiton Probe-Nr. 39 gravimetrische (DTG=Differentialthermogravimetrie) und thermoanalytische (DTA=Differentialthermoanalyse) Untersuchungen unter oxidierenden Bedingungen bis 1300°C (Abb. 12, 14, 17) zur Festlegung der Phasenumwandlungstemperaturen an einer Mettler-Thermowaage. Als Inertsubstanz wurde Korund eingesetzt. Probe und

786 NOLL, 1991.

787 W.E. LEE U. W.M. RAINFORTH, Ceramic microstructures. Property control by processing (London 1994).



Abb. 12 DTA- und DTG-Aufnahme des weißen Töpfertones Probe-Nr. 12 im oxidierenden Milieu zwischen 25 und 1300°C. Die Umwandlungen 1, 2 und 3 sind endotherm, die Umwandlungen 4 und 5 exotherm abgelaufen.

Referenzmaterial (je 100 mg) wurden mit 8°C pro Minute von 25°C auf 1300°C unter Luftstrom (oxidierende Bedingungen) im Platintiegel aufgeheizt. Die sich hieraus ergebenden Kurven und die simultan dazu gemessenen DTG-Kurven ( $\Rightarrow$  Gewichtsveränderungen) sind in Abb. 12 u. 14 dargestellt.

Endotherm ablaufende Reaktionen (Peak nach unten in der DTA-Kurve) verbrauchen Energie, d.h. die Inertsubstanz (Referenzmaterial Korund) wird schneller aufgeheizt, während beim Probenmaterial Energie verbraucht wird, z. B. durch Abgabe von H<sub>2</sub>O- oder (OH)-Gruppen. Solche Reaktionen spiegeln sich in der DTG-Kurve ebenfalls durch einen nach unten laufenden Peak (= Gewichtsverlust) wider. Exotherm verlaufende Reaktionen liefern Energie, z. B. durch Oxidation, Phasenumwandlungen bzw. durch die Kristallisation neuer Phasen in einer amorphen Matrix (= Kristallisationswärme). Diese letztgenannte Kristallisation einer neuen Phase führt jedoch zu keiner Änderung (Gewichtsverlust oder Gewichtszunahme) in der DTG-Kurve.<sup>788</sup>

Da in den Diffraktogrammen (Abb. 13 und 15) keine sichtbaren systematischen Intensitätsverschiebungen zwischen dem (002)- bei ca. 9° und (110)- Reflex bei ca. 19.75° 2-Theta des 2M2-Illits bei steigender Temperatur zu erkennen ist, kann die Brenntemperatur, wie dies NOLL<sup>789</sup> für den Temperaturbereich zwischen 700 und 900°C vorschlägt, anhand der Intensitätsverhältnisse der beiden Reflexe nicht abgeschätzt werden.

Die parallel durchgeführten DTA- und DTG-Untersuchungen lassen sich mithilfe der Röntgenuntersuchungen (Abb. 13, 15-16) an den getemperten Proben folgendermaßen interpretieren:

<sup>788</sup> Die Theorie zur Differentialthermoanalyse ist bei W. SMYKATZ-KLOSS, Differential thermal analysis.- Application and results in mineralogy (Berlin 1974) ausführlich beschrieben.

<sup>789</sup> NOLL, 1991.



 Abb. 13 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen des bei verschiedenen Temperaturen im oxidierenden Milieu getemperten Töpfertones Probe-Nr. 12. Texturaufnahmen.
 600°C: Kaolinit (K) ist völlig zu röntgenamorphem Metakaolinit umgesetzt;

600-800°C: keine Änderungen;

900°C: Verschwinden des Illits (I); Quarz (Q) bleibt erhalten.

#### Probe-Nr. 12:

Punkt 1 und Punkt 2 in Abb. 12: Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers und des Zwischenschichtwassers von rml Illit/Montmorillonit (endotherme Peaks bei der DTA-Kurve, Gewichtsverlust bei der DTG-Kurve) zwischen ca. 70°C und 100°C und von Kaolinit zwischen 110°C bis 160°C;

Punkt 3: Dehydratation der Hydroxylgruppen von rml I/M und Kaolinit, Umwandlung des Kaolinits zu Metakaolinit (endotherme Peaks bei der DTA-Kurve, Gewichtsverlust bei der DTG-Kurve) zwischen 420°C und 530°C ;

Punkt 4: Bildung von Cristobalit und "Primärmullit"<sup>790</sup> ab 900°C, ausgeprägte Kristallisation bei 930°C. Punkt 5: Bildung von Cristobalit und "Sekundärmullit"<sup>791</sup> bei 1140°C.

Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abb. 13 und 16 dargestellt.

#### Probe-Nr. 28:

Punkt 1 in Abb. 14: Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers von Illit (endotherme Peaks bei der DTA-Kurve, Gewichtsverlust bei der DTG-Kurve) zwischen 70 und 110°C;

Punkt 2: Dehydratation der Hydroxylgruppen von Illit (endotherme Peaks bei der DTA-Kurve, Gewichtsverlust bei der DTG-Kurve) zwischen 360°C und 480°C;

Punkt 3: Kristallisation von Cristobalit und "Primärmullit" (s. Abb. 16 und 17) ab 850°C, ausgeprägte Kristallisation bei 900°C;

790 H. SALMANG u. H. SCHOLZE, Keramik. Teil 2: Keramische Werkstoffe (Berlin 1983).

791 K. JASMUND u. G. LAGALY, Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Eimsatz in Industrie und Umwelt (Darmstadt 1993).



Abb. 14 DTA- und DTG-Aufnahme des ungebrannten Töpfertones Probe-Nr. 28 im oxidierenden Milieu zwischen 25 und 1300°C. Die Umwandlungen 1 und 2 sind endotherm, die Umwandlungen 3 und 4 exotherm abgelaufen.



Abb. 15 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen des bei verschiedenen Temperaturen im oxidierenden Milieu getemperten Töpfertones Probe-Nr. 28. Texturaufnahmen.

600-800°C: keine Änderungen gegenüber dem ungetemperten Ton sichtbar. Quarz (Q) und Illit (I) sind zwischen 25°C und 800°C unverändert nachweisbar.



Abb. 16 Röntgenaufnahmen mit der Guinier-Jagodzinski-Kamera an untexturiertem, im oxidierenden Milieu getempertem Ton (Probe-Nr. 12 und 28). Nachweisgrenze (0,5%)

1000°C: Quarz (Q), Feldspat (F), Mullit? (M)

1100°C: Cristobalit (C) und Primärmullit (M);

1300°C: starke Zunahme des Cristobalit- und Mullit-Anteils (Sekundärmullit).

Si=Silicium-Standard als Geräteeichung (Korrektur der Filmdehnung)

Punkt 4: Bildung von Cristobalit und "Sekundärmullit" bei 1130°C.

#### Probe-Nr. 39:

Punkt 1 in Abb. 17: Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers von Illit zwischen 70°C und 100°C und von Kaolinit zwischen 110°C bis 160°C (endotherme Peaks der DTA-Kurve);

Punkt 2: Entwässerung und Zerfall von röntgenamorphem Goethit ( $\alpha$ -Fe00H) zwischen 380°C und 420°C (endothermer Peak der DTA-Kurve);

Punkt 3: Dehydration der Hydroxylgruppen von Kaolinit, Umwandlung des Kaolinits zu Metakaolinit (endothermer Peak der DTA-Kurve, Gewichtsverlust bei der DTG-Kurve) zwischen 530°C und 560°C;

Punkt 4: Bildung von Cristobalit und "Primärmullit" bei 920°C (exothermer Peak der DTA-Kurve);

Punkt 5: Kristallisation von Cristobalit und "Sekundärmullit" bei ca. 1190°C (exothermer Peak).

# Abschließende Interpretation der naturwissenschaftlichen Untersuchungen

Aus den vorgestellten naturwissenschaftlichen Untersuchungen ergeben sich für die Töpfertone und die römischen Keramiken folgende Verwandtschaftsbeziehungen und Brenntemperaturen:



Abb. 17 DTA- und DTG-Aufnahme des Ziegeleitones Probe-Nr. 39 im oxidierenden Milieu zwischen 25 und 1300° C. Die Umwandlungen 1, 2 und 3 sind endotherm, die Umwandlungen 4 und 5 exotherm abgelaufen.

Verwandtschaftbeziehungen

Die Töpfertone (Probe-Nr. 12 und 28):

Die beiden Proben sind chemisch sehr ähnlich zusammengesetzt. Ihre mineralogische Zusammensetzung ist deutlich unterschiedlich. Probe-Nr. 12 ist ein Illit-führender, Kaolinit-reicher Ton, während Probe-Nr. 28 ein Illit-reicher Ton ohne Kaolinit-Anteil ist. Beiden gemeinsam ist ein recht hoher  $TiO_2$ -Gehalt von ca. 1,5 Gew.-%. Zieht man die Clusteranalyse heran, so ergeben sich trotz zum Teil deutlich geringerer  $TiO_2$ -Gehalte der römischen Keramiken enge Verwandtschaftsbeziehungen mit den Keramiken 11, 16, 26, 27a, 29, 30, 30a und 31; also auch mit den mit P. FLOS gestempelten Sigillaten.

#### Die Ziegeleitone (Probe-Nr. 39 und 40):

Die beiden Proben unterscheiden sich im wesentlichen durch einen unterschiedlichen Quarzanteil voneinander. Dies drückt sich entsprechend in der chemischen Analyse aus. Sie sind aber deutlich verschieden zu den Töpfertonen 12 und 28 sowie HAL 289.

Die römischen Keramiken (Probe-Nr. 1-6, 8-11, 13-17, 26-27a, 29-38):

Die römischen Keramiken unterscheiden sich chemisch zum Teil sehr deutlich. Dies wird zum einen in der Cluster-Analyse (Abb. 4), zum anderen im  $K_2O$ - und  $Fe_2O_3$ -Verteilungsdiagramm (Abb. 2 und 3) sichtbar.

276

Abschließende Interpretation der naturwissenschaftlichen Untersuchungen

Anhand der Clusteranalyse lassen sich drei Untergruppen unterscheiden:
1. Probe-Nr. 11, 16, 26, 27a, 29, 30, 30a, 31 (+ 5, 27, 38)
2. Probe-Nr. 1, 2, 3, 8, 13, 15, 32, 37 (+ 14, 30b)
3. Probe-Nr. 4, 6, 9, 10, 17, 33, 34, 35, 36
Gruppe 1. zeigt mit den beiden Tonen einen hohen Verwandtschaftsgrad (8 von max. 9 Übereinstimmungen).

Anhand des Gefüges und der mineralogischen Zusammensetzung der Magerung können 5 Untergruppen unterschieden werden:

Probe-Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 8, 34
 Probe-Nr. 13, 15, 17, 35, 36
 Probe-Nr. 26, 30, 30a
 Probe-Nr. 27, 27a<sup>792</sup>

5. Probe-Nr. 9, 10, 11, 37

Vorläufig ohne Zuordnung bleiben die Probe-Nr. 6, 14, 16, 29, 30b, 31, 32, 33, 38.

#### Brennbedingungen

Viele der untersuchten Keramiken sind oxidierend gebrannt (s. Dünnschliffanalyse) oder sogar zweimal (oxidierend und reduzierend) gebrannt. Einige Scherben zeigen erhebliche Mengen an Schwindungsrissen parallel zur Keramikoberfläche oder unregelmäßig verteilte, eckige Porenräume. Das Grobkorn ist z. T. randlich angeschmolzen oder zumindest etwas angegriffen. Die ehemalige Tonsubstanz ist oft nur geringfügig gesintert. Eine Schmelzbildung mit ausgeprägten Glasschlieren wurde nicht erreicht.

Die Töpfertone (Probe-Nr. 12 und 28):

Führt man an beiden Tonen Brennversuche durch, so treten ab ca. 600°C keine merklichen Unterschiede in den Röntgenaufnahmen zutage. Es gibt daher kaum eine Möglichkeit, zu entscheiden, welcher Ton für welche Keramik benutzt wurde, wenn man davon ausgeht, daß die beiden in Haltern gefundenen Tonproben auch tatsächlich die Töpfertone der Keramiken waren. Als einzige denkbare Unterscheidungsmöglichkeit haben sich die in vielen Proben und im Ton Probe-Nr. 12 auftretenden Diatomeen erwiesen.

Die römischen Keramiken (Probe-Nr. 1-11, 13-17, 26-27a, 29-38):

Die Brennbedingungen der römischen Keramiken unterscheiden sich untereinander erheblich. So gibt es Scherben, die noch Illit, andere, die schon Cristobalit und/oder Mullit aufweisen. Hieraus werden im folgenden drei Temperaturbereiche abgeleitet:

1. Illit-Führung: Probe-Nr. 4, 6, 13, 30a, 30b. Da alle genannten Proben Diatomeen enthalten (Tab. 5), wird die Probe-Nr. 12 als Töpferton angenommen. Daraus leitet sich eine Brenntemperatur zwischen 600° und ca. 850°C ab.

2. ohne Illit, Cristobalit und Mullit: Probe-Nr. 1, 7, 8, 26, 29, 37, 38. Als Ausgangston diente möglicherweise Probe-Nr. 12 für die Scherben 1, 26, 29, 37, 38. Probe-Nr. 8 wurde vielleicht mit dem Ton Probe-Nr. 28 hergestellt. Die Brenntemperatur lag also zwischen 900° und 1000°C.

3. mit Cristobalit und/oder Mullit: 10, 14, 16, 17, 33, 35, 36. Die Scherben 10, 14, 17, 35 und 36 enthalten wiederum Diatomeen, weshalb Ton 12 zugrundegelegt wird. Für die Probe-Nr. 16 und 33 wird Probe-Nr. 28 als Töpferton angenommen. Alle Keramiken wurden demnach höher als 1000°C gebrannt, wobei sich aus der relativen Peakhöhe von Cristobalit und Mullit wiederum eine Reihung bezüglich zunehmender Brenntemperatur ableiten läßt: 14 < (33 < 16) < 10 < 35 < 36 < 17. Vergleicht man die Diffraktogramme

#### 278 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

# (Abb. 8-11) mit den Guinier-Jagodzinski-Aufnahmen (Abb. 16), so läßt sich ein Temperaturbereich von 1100-1300°C ableiten.



Viele der untersuchten Koramiken sind oxidierend gebruget in Finnschliffmalyse) oder soger zweinnal (oxidierend und reduzierend) gebrunnt. Einge Schenden zeugen erfebliche Mengen an Schwindungsrissen parallel zur fierannkoberfläche oder runzgehnäßig varietter, erstigerfragmänne. Das Großichen GF. T. randlich angeschmolzen oder zumindest etwas angegriffen. Die ehematige Tonsubstanz ist oft nur geringfügig göröcht. Eine Schiedzbildun Giffelnisgepräglich Sassettlieren Gertoffunde nichtigeschu.

# Die Töpfenone (Probe-Nr. 12 und 28):

Pührt mm an beiden Tonen Brennversugha dusch, so mensionale er wanten ab ga, 60000 kaine metanak 210 km ku 210 den Röntgenaufnahmen zutage. Es gibt daher kaun eine Möglichkeir, zu entscheiden, welcher Ton für welche Keranik benutzt wurde, wenn mitt ältöfebättgelik bitß blefden in Haltern gefundenen Tonproben auch tatsächlich die Töpfertone der Keramiken waren. Als einzige dealebare Unterscheidungsmöglichkeit haben sich die in vielen Prober und in Ton Probe Nr. 12 auftregeden Distorers Storer anterscheidung affer affer

Diesrömitechen Koranitkeri (Prober Nacheland April 2017) 20-238 junata baiz nadori nahrad and nia 82 av. edori beenten oor radaire toulos A raterdit uiti nia tei 21 av. edori dullandazione dailuat Did Bie antechnischier der reduktion Kontensen untescreitek deb interchnister Herinz werden in fagen Scheiben unter internet unterchief der schwitt faietekt untescreitek deb interchnister Herinz werden in fagen diff def Tehnologie Proberte abgeleiten respondarischichten verster einer Antenink verster in die 1. Iller Fibrung: Proberte 4. 6. 13. 302/301108 mil genalmen Pridekt (Bandhieb Entratio fabris fibris fib

2. ohne Illit, Cristobalit und Muliir Probe-Nr. 1, 7, 8, 26, 29, 37, 38. Als Augungston dente möglicherweise Probe Nr. 12 für die Scherben 1, 26, 29, 37, 38. Probe-Nr. 8, wurde vielleicht mit den Alan Etsber K. 68 heite gestellt. Die Brenstenboeratur lag also zwischen 900 und 1000 et scherben Hill R. 17, 45 und 16 ettbalisen st. mit Cristobalit und/oder Muliit. 10, 14. 16, 17, 33. 35. Die Scherben Hill R. 17, 45 und 16 ettbalisen wiederum Diatomeen, weshalb Ton 12 zugrundegelegt wird. Für die Probe-Nr. 16 und 33 wird Probe-Nr. 28 als Töperton angenommen. Alle Keenniken wurden demach höher als 1000 C gebrunnt, wobei sich aus der relativen Pratchöbe (86a/Cristobalit und-Muliit - 00 e 35 < 36 < 17. Vergleicht nan die Diffraktogrunne hennemperatur abieten läßt: 14 < (33 < 16) × 10 < 35 < 36 < 17. Vergleicht nan die Diffraktogrunne reduction of gene mission of the Scherber wirten demach höher als 1000 C gebrunnt, wobei sich aus der relativen Pratchöbe (86a/Cristobalit und - Muliit - 00 e 35 < 36 < 17. Vergleicht nan die Diffraktogrunne hennemperatur abieten läßt: 14 < (33 < 16) × 10 < 35 < 36 < 17. Vergleicht nan die Diffraktogrunne raduhite (8 bau 2, ddA) munngehzgaulienter 40 et abie abieten neutranter hensennen raduher (8 bau 2, ddA) munngehzgaulienter 40 et als den de abieten neutranter hensennen raduher (8 bau 2, ddA) munngehzgaulienter 40 et als oce Xin merebrature nasimmer Xin advander of raduher (8 bau 2, ddA) munngehzgaulienter 40 et als oce Xin merebrature (4, ddA) azvinnen - ratual)

292 s. daza such KOR BORN 1997, 181 ff.

# Anhang – Untersuchung germanischer Keramiken aus Haltern, Anreppen und Lünen-Alstedde

Erste mineralogische und geochemische Untersuchungen an germanischen Keramiken sollten zur Bildung einer Referenzgruppe führen. Die Methodik hierzu ist im vorhergehenden Beitrag<sup>793</sup> ausführlich erläutert.

| Probe-<br>Nr. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 18            | 69,84            | 16,11                          | 6,23                           | 0,04 | 1,48 | 1,27 | 1,34              | 3,00             | 0,69             |
| 19            | 71,79            | 15,43                          | 5,85                           | 0,04 | 1,01 | 1,10 | 1,11              | 3,00             | 0,66             |
| 20            | 66,44            | 19,50                          | 6,65                           | 0,07 | 0,94 | 0,67 | 1,36              | 2,48             | 1,89             |
| 21            | 73,10            | 15,12                          | 6,21                           | 0,03 | 1,30 | 0,66 | 0,66              | 2,13             | 0,79             |

Tabelle 1a Hauptelementanalysen germanischer Keramiken aus Anreppen.

| Probe-<br>Nr. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 22            | 72,47            | 15,28                          | 6,76                           | 0,06 | 0,96 | 0,60 | 1,07              | 2,13             | 0,68             |
| 23            | 70,69            | 15,77                          | 5,86                           | 0,05 | 1,39 | 0,79 | 1,48              | 3,26             | 0,73             |

Tabelle 1b Hauptelementanalysen germanischer Keramiken aus Haltern.

| Probe-<br>Nr. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 24            | 76,11            | 13,66                          | 5,66                           | 0,05 | 1,06 | 0,48 | 0,49              | 1,74             | 0,76             |
| 25            | 74,31            | 14,63                          | 6,00                           | 0,05 | 1,19 | 0,54 | 0,60              | 1,92             | 0,76             |

Tabelle 1c Hauptelementanalysen germanischer Keramiken aus Lünen-Alstedde.

|                                  | Haltern<br>n=2 | Anreppen<br>n=4 | Lünen-Alstedde<br>n=2 |
|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| SiO <sub>2</sub> %               | 71,58          | 70,29           | 75,21                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 15,53          | 16,54           | 14,15                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 6,31           | 6,24            | 5,83                  |
| MnO%                             | 0,06           | 0,04            | 0,05                  |
| MgO%                             | 1,18           | 1,18            | 1,13                  |
| CaO%                             | 0,70           | 0,93            | 0,51                  |
| K <sub>2</sub> O%                | 2,70           | 2,65            | 1,83                  |
| TiO <sub>2</sub> %               | 0,71           | 1,00            | 0,76                  |

Tabelle 2 Mittelwerte der untersuchten germanischen Keramiken.

793 s. S. 251 ff.



Abb. 1 Histogramme der  $K_2O$ - und  $Fe_2O_3$ -Anteile der untersuchten germanischen Keramiken von Haltern, Anreppen und Lünen-Alstedde.

Die K<sub>2</sub>O-Gehalte der germanischen Keramiken streuen zwischen 1,5 und 3 Gew.- % (Abb. 1, links). Ihre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werte (Abb. 1, rechts) liegen in einem eng begrenzten Bereich zwischen 5,66 und 6,76 Gew.-%. Die Phosphorgehalte der germanischen Proben sind alle um den Faktor 10 bis 20 gegenüber den anzunehmenden Ausgangstonen angereichert. Auf eine weitere Aussage hierzu wird bewußt verzichtet.

|  |  |           | _                     |      |  |  |
|--|--|-----------|-----------------------|------|--|--|
|  |  | Probe-Nr. | $P_2O_5$              |      |  |  |
|  |  | 18        | 1,12                  |      |  |  |
|  |  | 19        | 1,90                  | 60,8 |  |  |
|  |  | 20        | 2,31                  | -    |  |  |
|  |  | 21        | 0,70                  |      |  |  |
|  |  | 22        | 1,18                  |      |  |  |
|  |  | 23        | 1,11                  |      |  |  |
|  |  | 24        | 1,67                  |      |  |  |
|  |  | 25        | 2,01                  |      |  |  |
|  |  |           | and the second second |      |  |  |

Tabelle 3 Absolute Phosphorgehalte der untersuchten germanischen Keramikproben [in Gew.-%].

Im Dendrogramm (Abb. 2) fallen innerhalb der germanischen Keramiken zwei Untergruppen auf:

1. die Probe-Nr. 18, 19 und 23

2. die Probe-Nr. 24, 25, 21 und 22.

Von beiden Untergruppen hebt sich die Probe-Nr. 20 deutlich ab. Betrachtet man die Verteilung der K<sub>2</sub>O-Gehalte (Abb. 1), so streuen diese zwischen 1,5 und 3,5 Gew.-%. Bei einer Einzelbetrachtung der K<sub>2</sub>O-Analysen (Tab. 1a-c) bestätigt sich die, mittels Clusteranalyse gewählte, Untergruppierung.



Abb. 2: Clusteranalyse der untersuchten germanischen Keramiken. Verglichen wurde die relative Übereinstimmung der neun Elementoxide SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und TiO<sub>2</sub> (Ordinate).

Vergleicht man die Lage der germanischen Keramiken im SiO<sub>2</sub>-(CaO+MgO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dreieck mit derjenigen der römischen Keramik, so liegen beide im selben Bereich, dem zwischen SiO<sub>2</sub>-Anorthit-Mullit.

#### Polarisationsmikroskopische Beobachtungen

Probe-Nr. 18: schwarzbraun Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-% Magerung (bis 2,0 mm): viel rundlicher, teilweise randlich resorbierter Quarz, wenig Plagioklas, Mikroklin, Biotit, Sericit, Granit- und Quarzitgrus Matrix: gesinterte, extrem oxidierte Tonsubstanz, häufig längsorientierte, breite Schwindungsrisse Besonderheiten: keine Diatomeen

Probe-Nr. 19: schwarzbraun

Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 18, 20, 22

Grobkornanteil: ca. 25 Vol.-%

Magerung (bis 1,6 mm): viel rundlicher, teilweise randlich resorbierter Quarz, wenig Plagioklas, Mikroklin, perthitischer Orthoklas, Biotit, Sericit, Turmalin, Magnetit, Zirkon, Quarzit- und Zweiglimmer-Granitgrus (teilweise mit Einschlüssen von saussuritisiertem Plagioklas), selten Klinopyroxen Matrix: gesinterte Tonsubstanz, häufig längsorientierte, breite Schwindungsrisse

Besonderheiten: keine Diatomeen; die Klinopyroxen- und ein Teil der Plagioklasbruchstücke (oft randlich resorbiert) sind vulkanischen Ursprungs

281

282 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

Probe-Nr. 20: schwarzbraun (Taf. 119, 1)

Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 18, 19, 22

Grobkornanteil: ca. 20 Vol.-%

Magerung (bis 1,0 mm): wenig eckiger Quarz (z. T. randlich deutlich angeschmolzen), Orthoklas, Biotit, stark oxidierte Schamotte-Bruchstücke, Zweiglimmer-Granitgrus (z. T. mit myrmekitischem Gefüge), selten Klinopyroxen

Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz, häufig längsorientierte, breite Schwindungsrisse Besonderheiten: mehrere Schamotte-Bruchstücke, wenig vulkanischer Plagioklas + zonierter Klinopyroxen

Probe-Nr. 21: braunrot (Taf. 119, 2 u. 120, 3)

Grobkornanteil: ca. 25 Vol.-%

Magerung (bis 3,0 mm): meist randlich wenig resorbierter Quarz, etwas Orthoklas, Mikroklin, saussuritisierter Plagioklas, selten Turmalin, Muskovit, Hämatit, Biotit-Gneisgrus sowie Granitgrus (z. T. mit myrmekitischem Gefüge), Sericit, Rutil, Hämatit

Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz, häufig längsorientierte, bis 50  $\mu$ m breite Schwindungsrisse Besonderheiten: öfters rundliche bis ovale, ungemagerte Schamottebruchstücke

Probe-Nr. 22: dunkelbrauner Kern, rötlichbrauner Rand (Taf. 119, 3 u. 120, 4) Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 18, 19, 20 Grobkornanteil: ca. 30 Vol.-%

Magerung (bis 1,2 mm): meist randlich resorbierter Quarz, Mikroklin (Quarz: Mikroklin = 2:1), selten Granit- und Quarzitgrus, Plagioklas vulkanischen Ursprungs, Biotit, Zirkon, Plagioklas mit myrmekitischem Gefüge (plutonischen Ursprungs), Hämatit

Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz, richtungsloses Gefüge ohne Schwindungsrisse Besonderheiten: selten kleine, rundliche Schamotte-Einschlüsse

Probe-Nr. 23: schwarzbraun (Taf. 119, 4)

Gefüge ähnlich den Probe-Nr. 18, 19, 20, 22

Grobkornanteil: ca. 25 Vol.-%

Magerung (bis 1 mm): viel randlich resorbierter Quarz und Mikroklin (Q:M=2:1), wenig Orthoklas-Perthit, Plagioklas (teils plutonischen, teils vulkanischen Ursprungs), Turmalin, Granit- und Quarzitgrus Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz, viele längsorientierte Schwindungsrisse Besonderheiten: teils eckige, teils deutlich gerundete Quarze

Probe-Nr. 24: umbrabraun (Taf. 119, 5)

Gefüge ähnlich wie Probe-Nr. 25

Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 1,0 mm): viel Quarz, selten Mikroklin, Sericit, Turmalin, Zirkon sowie wenige Keramikscherben, Hämatit, Magnetit, Rutil

Matrix: gesinterte, stark oxidierte Tonsubstanz, selten schmale, längsorientierte Schwindungsrisse Besonderheiten: mehrere Keramikscherben-Einschlüsse, wenige kleine Holzfasern

Probe-Nr. 25: umbrabraun mit schwarzbraunem Kern (Taf. 119, 6) Gefüge ähnlich wie Probe-Nr. 24 Grobkornanteil: ca. 5 Vol.-%

Magerung (bis 2,0 mm): wenig Quarz neben Keramikscherben, selten Turmalin, Rutil, Zirkon, Quarzit- und **Biotit-Granitgrus** 

Matrix: gesinterte Matrix, öfters schmale, längsorientierte Schwindungsrisse neben breiten, quer verlaufenden Rissen

Besonderheiten: Keramikbruchanteil macht ca. 50 % der Magerung aus

| Probe-<br>Nr. | Q | Or | Mikr. | Pl | HGl | Bi   | Hbl | Pyr | Tur | Zr | Ap | Mag. | Häm. | Ru | Cr | Gr-G | Q-G | Ep | Mu | Ker |
|---------------|---|----|-------|----|-----|------|-----|-----|-----|----|----|------|------|----|----|------|-----|----|----|-----|
| 18            | + | -  | +     | +  | +   | +    | -   | -   | -   | -  | -  | -    | +    | -  | -  | +    | +   | -  | -  | -   |
| 19            | + | +  | +     | +  | +   | +    | -   | -   | +   | +  | -  | +    | -    | -  | -  | +    | +   | -  | -  | 9   |
| 20            | + | +  | -     | -  | -   | +    | -   | +   | -   | -  | -  | -    | -    | -  | -  | +    | -   | -  | -  | +   |
| 21            | + | +  | +     | +  | +   | +    | -   | -   | +   | -  | -  | -    | +    | +  | -  | +    | -   | -  | -  | +   |
| 22            | + | 6  | +     | +  | -   | +    | -   | -   | -   | +  | -  | -    | +    | -  | -  | +    | +   | -  | -  | +   |
| 23            | + | +  | +     | +  | -   | -    | -   | -   | +   | -  | -  | -    | +    | -  | -  | + '  | +   | -  | -  | 1   |
| 24            | + | -  | +     | -  | +   | -    | -   | -   | +   | +  | -  | +    | +    | +  | -  | -    | -   | -  | -  | +   |
| 25            | + | 3  | -     | -  | -   | 11_0 | -   | -   | +   | +  | -  | -    | +    | +  | -  | +    | +   | -  | -  | +   |

 Tabelle 4
 Mineralogische Zusammensetzung der germanischen Keramiken.

 Abkürzungen: Q=Quarz, Or=Orthoklas, Mikr.=Mikroklin, Pl=Plagioklas, Hgl=Hellglimmer Sericit/Muskovit, Bi=Biotit,

 Hbl=Hornblende, Pyr=Pyroxen, Tur=Turmalin, Zr=Zirkon, Ap=Apatit, Mag.=Magnetit, Häm.=Hämatit, Ru=Rutil,

 Cr=Cristobalit, Gr-G=Granitgrus, Q-G=Quarzitgrus, Ep=Epidot, Mu=Mullit, Ker=Keramikscherben /Schamotte.

| Probe<br>-Nr. | Grobkornanteil<br>[Vol%] | max. Korngröße<br>der Magerung [mm] | vulkanische<br>Minerale | Diatomeen-<br>Führung   | Risse,<br>Poren | Proben mit vergleichbarem Gefüge                  |
|---------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|---|
| 18            | 20                       | 2,0                                 | - 4.00                  |                         | +               | 19, 20, 22, 23                                    |
| 19            | 25                       | 1,6                                 | +                       | -                       | +               | 18, 20, 22, 23                                    |
| 20            | 20                       | 1,0                                 | Ker+nik i               | us de <del>-</del> n Mi | hibb+eich       | 18, 19, 22, 23                                    |
| 21            | 25                       | 3,0                                 | no manee                | -                       | +               | (1972) 41-49.<br>onie der Silikate Teil 3. Mikro- |
| 22            | 30                       | 1,2                                 | der +linter             | iechn-k, n              | sbesender       | 18, 19, 20, 23                                    |
| 23            | 25                       | 1,0                                 | +                       | -                       | +               | 18, 19, 20, 22                                    |
| 24            | 5                        | 1,0                                 | - 100                   | -                       | +               | 25  |
| 25            | 5                        | 2,0                                 | -                       | -                       | +               | 24  |

Tabelle 5 Gefügebetrachtung und Besonderheiten in den untersuchten germanischen Keramiken.

Die Ergebnisse der Dünnschliffuntersuchung erlauben bei den germanischen Keramiken folgende Gruppierung:

Probe-Nr. 18, 19, 20, 22, 23 Probe-Nr. 24, 25 Ohne Zuordnung verbleibt die Probe-Nr. 21 284



Abb. 4 Pulverdiffraktometer-Aufnahmen der Probe-Nr. 19, 21, 25.Texturaufnahmen. Probe-Nr. 19: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 21: Illit (I), Quarz (Q), Feldspat (F); Probe-Nr. 25: Illit (I), Quarz(Q), Feldspat (F).

# Röntgenographische Phasenanalyse

| Probe-<br>Nr. | rml I/M     | Illit/Sericit | Kaolinit  | Quarz     | Feldspat | Hämatit   | Graphit  | Cristobalit  | Mullit |
|---------------|-------------|---------------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|--------------|--------|
| 19            | 1-Manata    | +             | -         | +         | +        | -         | 2.0      | -            | -      |
| 21            | terte- star | oxid+one l    | onst2star | 2. S+ 100 | sch+ale. | Bing-ondr | fien-Sch | wildi-igaris | - 51   |
| 25            |             | +             | -         | +         | +        | -         | -        | Tabelle 5 G  | -      |

 

 Tabelle 6
 Ergebnisse der pulverdiffrakrometrischen Untersuchungen an Texturpräparaten. (rml Illit/Montmorillonit= unregelmäßige Wechsellagerungen von Illit und Montmorillonit).

Die Pulverdiffraktogramme der germanischen Keramiken (Abb. 4) zeigen eine sehr monotone Verteilung von Illit, Quarz und Feldspat. Das Auftreten von Illit belegt eine relativ niedrige Brenntemperatur (s. unten). Ein Vergleich der Peakhöhen läßt auf eine sehr ähnliche mineralogische Zusammensetzung der Keramiken schließen. Dies wird auch durch die petrographische Dünnschliffanalyse und durch die chemische Analyse bestätigt.

#### Abschließende Interpretation der naturwissenschaftlichen Untersuchungen

#### Verwandtschaftsbeziehungen der germanischen Keramiken (Probe-Nr. 18 bis 25):

Die germanischen Keramiken sind chemisch recht ähnlich zusammengesetzt. Die Clusteranalyse erlaubt eine Gruppierung in zwei Gruppen. Probe-Nr. 20 unterscheidet sich etwas. Vergleicht man die mineralogische Zusammensetzung, so fällt sie auch hier auf. Sie besitzt als einzige germanische Probe Pyroxen als Magerungsbestandteil. Vom Gefüge her kann man 2 Untergruppen unterscheiden: Probe-Nr. 18-23 mit "hohem" und die Probe-Nr. 24-25 mit "geringem" Grobkornanteil. Die Röntgenaufnahmen der drei untersuchten Probe-Nr. 19, 21 und 25 sehen nahezu identisch aus.

#### Brennbedingungen der germanischen Keramiken (Probe-Nr. 18 bis 25):

Ihre Brennbedingungen dürften annähernd gleich gewesen sein. Da Illit noch überall vorhanden ist, lagen die Brenntemperaturen zwischen 600° und ca. 850°C (vgl. etwa oben Abb. 13), wenn der Ausgangston Kaolinit enthielt. War der Töpferton ein Illit-reicher Ton ohne Kaolinitanteil, so kann eine Obergrenze von ca. 850°C angegeben werden, wie man aus Abb. 15 vergleichsweise ersieht. Eine weitere Eingrenzung ist aufgrund fehlender Intensitätsverschiebungen zwischen dem (002)- und (110)-Peak (Abb. 13 und 15) des Illits nicht möglich.

# Literatur

FRECHEN, J. (1972): Petrographische Untersuchungen an römischer Keramik aus Neuss in: P. FILTZINGER, Die römische Keramik aus dem Militärbereich von Novaesium (etwa 25 bis 50 n. Chr.). Novaesium V. Limesforsch. 11 (Berlin 1972) 41-49. FREUND, H. (1965): Handbuch der Mikroskopie in der Technik IV: Mikroskopie der Silikate. Teil 3: Mikroskopie in der Sintertechnik, insbesondere der keramischen und pulvermetallurgischen Produkte (Frankfurt/Main 1965). HEIMANN, R. B. (1989): Assessing the technology of ancient pottery: The use of ceramic phase diagrams. Archeomaterials, 3, 1989, 123-148. HEINER, R. (1989): Eine Merkmalanalyse von Siedlungskeramik mit Hilfe faktoren- und clusteranalytischer Verfahren. Acta Praehist. et Arch., 21, 1989, 41-51. JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Eimsatz in Industrie und Umwelt (Darmstadt 1993). KÜHLBORN, J.-S. (1997): Eine groteske Terrakottafigur aus Anreppen. In: D. BERÈNGER (Hg.) Arch. Beiträge zur Gesch. Westfalens - Studia Honoraria 2. Festschr. K. Günther. (Rahden 1997) 181-184 LASFARGUES, J. & PICON, M. (1982): Die chemischen Untersuchungen in: S. V. SCHNURBEIN, Die unverzierte Terra Sigillata aus Haltern. BAW 19 (Münster 1982) 6-21. LEE, W. E. & RAINFORTH, W. M. (1994): Ceramic microstructures. Property control by processing (London 1994). LIESEN, B. (1994): Töpfereischutt des 1. Jahrhunderts n. Chr. aus dem Bereich der Colonia Ulpia Traiana (Schnitt 76/20). Xantener Ber. 4 (Köln 1994) 128-140. MOMMSEN, H. (1986): Archäometrie. Neuere naturwissenschaftliche Methoden und Erfolge in der Archäologie (Stuttgart 1986). NOLL, W. (1991): Alte Keramiken und ihre Pigmente (Stuttgart 1991). SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (1983): Keramik. Teil 2: Keramische Werkstoffe (Berlin 1983).

286 VII. Geochemische und mineralogische Untersuchungen römischer Keramiken aus Haltern und Anreppen

SCHNEIDER, G. (1989): Naturwissenschaftliche Kriterien und Verfahren zur Beschreibung von Keramik. Acta Praehist. et Arch. 21, 1989, 7-39.

SCHNURBEIN, S. V. (1982): Die unverzierte Terra Sigillata aus Haltern. BAW 19 (Münster 1982).

SMYKATZ-KLOSS, W. (1974): Differential thermal analysis.- Application and results in mineralogy (Berlin 1974).

STRUNK-LICHTENBERG, G. (1972): Naturwissenschaftliche Untersuchungen an Neußer Keramik in: P. FILT-ZINGER, Die römische Keramik aus dem Militärbereich von Novaesium (etwa 25 bis 50 n. Chr.). Novaesium V. Limesforsch. 11 (Berlin 1972) 38-40.

TÓTH, T. M. & ENGI, M. (1997): A new cluster analysis method for altered rock samples. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 77, 1997, 439-447.

# Dank

Die Autorin dankt besonders Herrn Dr. D. Stöckelmann für die Programmierung der "Clusteranalysen-Software" sowie den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie der WWU Münster, besonders Frau A. Breit, Herrn Dipl.-Min. M. Dülmer, Frau B. Heying, Herrn P. Löbke, Frau C. Middendorf und Frau V. Rapelius für ihre laborative Unterstützung.