

# Die Thermolumineszenzdatierung einer alten Metallhüttenschlacke aus dem Paltental

Mike Haustein, Freiberg/Sachsen

## Einleitung

Bereits seit den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wird der Thermolumineszenzeffekt zur Datierung archäologischer Objekte herangezogen. Seitdem hat sich die Thermolumineszenzmethode insbesondere für die Bestimmung des Alters von Keramiken, Ofensteinen und Sedimenten etabliert. Die Thermolumineszenzdatierung basiert auf dem Phänomen, dass elektrische Nichtleiter, die eine Gitterstruktur besitzen, Lumineszenzenergie über lange Zeiträume speichern können. Die Lumineszenz wird von ionisierender Strahlung induziert, deren Ursprung im stets vorhandenen Radionuklidgehalt der Probe bzw. der Probenumgebung zu suchen ist. Verantwortlich für die Speicherung der von der Probe aufgenommenen Energie sind Störstellen im Kristallgitter, die sogenannten Haftstellen. Bei entsprechender Stimulation der Probe kann die über den gesamten Lagerungszeitraum aufgespeicherte Energie abgerufen werden, wobei die Lumineszenz auftritt. Erfolgt die Stimulation durch Wärme, wird die Leuchterscheinung als Thermolumineszenz bezeichnet. Die Intensität der bei der Stimulation auftretenden Lumineszenz ist proportional dem Zeitraum seit der letzten Nullsetzung der Probe, also der Zeit, die seit der letzten Erhitzung vergangen ist. Unter bestimmten Voraussetzungen entspricht dieser Zeitraum dem Alter der Probe. Demnach ist die Thermolumineszenzmethode zur Datierung von Objekten, die bei ihrer Entstehung einmalig stark erhitzt wurden, besonders geeignet.

## Spezialfall Schlackedatierung

Derzeit ist die Datierung archäometallurgischer Schlacken unbefriedigend. Bisher kommen dafür nur indirekte Verfahren wie die Radiokohlenstoffmethode und Keramik in Frage. In vielen Fällen treten Unsicherheiten aufgrund einer nur ungenügend gesicherten Stratigraphie der die Schlacke begleitenden Funde auf. Oftmals bleibt Keramikbruch gänzlich aus.

Aufgrund ihrer Entstehungscharakteristik erscheinen Schlacken für die Datierung mittels der Thermolumineszenzmethode als besonders geeignet. Die hohen Temperaturen, die während des Schmelzprozesses herrschen, gewährleisten eine vollständige Leerung der vorhandenen Haftstellen. Zudem bietet sich die Möglichkeit der direkten Datierung des Verhüttungsprozesses, da der Zeitpunkt der „Nullstellung der Lumineszenz“ mit der Entstehung der Schlacke gleichzusetzen ist. In den vergangenen Jahrzehnten hat es nicht an Versuchen gefehlt, eine Thermolumineszenzmethode zur Datierung von Schlacken zu entwickeln, allerdings traten dabei erhebliche Probleme auf. So stellte beispielsweise Lorenz

(1988) fest, dass das Schlackematerial nur ungenügend reproduzierbare Lumineszenzintensitäten zeigte. Gautier (2001) erreichte bessere Ergebnisse, dennoch war die Schwankungsbreite der an den Schlackeproben ermittelten Alter noch sehr hoch.

Die Ursache für die geringe Reproduzierbarkeit der Lumineszenzsignale liegt in der komplexen Zusammensetzung des Schlackematerials begründet. Mitunter überwiegen auch amorphe Phasen, die nicht zur Lumineszenz befähigt sind. Umfangreiche Untersuchungen zur Eignung verschiedener Schlackekomponenten zur Lumineszenzdatierung sind von Haustein (2002) durchgeführt worden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, dass es unabdingbar ist, reine Mineralphasen aus dem Schlackeverbund herauszulösen und diese zur Datierung heranzuziehen. Als besonders geeignet erwies sich dabei Quarz. Das Mineral tritt als Gangart der Erze auf oder wurde als Zuschlagstoff beim Schmelzprozess verwendet. Reliktischer Quarz, der erhitzt, aber nicht aufgeschmolzen wurde, kann in fast allen archäometallurgischen Schlacken in unterschiedlichen Mengen aufgefunden werden. Das hier vorgestellte Datierungsverfahren basiert auf der Abtrennung des Quarzes von der ihn umgebenden Schlackematrix und seiner Heranziehung zur Thermolumineszenzmessung.

## Entnahme und Aufbereitung der Schlackeprobe vom Standort „Versunkene Kirche“

Im Paltental wurde eine Vielzahl prähistorischer Verhüttungsplätze nachgewiesen, wobei der Standort „Versunkene Kirche“ unweit von St. Lorenzen, Gemeinde Trieben, seit 1979 Gegenstand umfangreicher montanarchäologischer Forschungen ist (Presslinger, 1998). Das Alter des Schmelzplatzes wurde mittels der Radiokohlenstoffmethode an aufgefundener Holzkohle auf  $3200 \pm 200$  Jahre bestimmt. Für die Thermolumineszenzdatierung wurde eine Schlackeprobe aus einer 0,55 m tiefen Schürfung entnommen. Es handelt sich um ein faustgroßes, 779 g schweres Stück. Makroskopisch sind Fließstrukturen zu erkennen, die Schlacke ist teilweise grob-porös. Mikroskopisch (Dünnschliff) wird der kryptokristalline Charakter der Probe deutlich. Als Hauptbestandteile treten Fayalit, Wüstit, Olivin und Glasphasen auf. Bemerkenswert sind die vielen Quarzkörner, die meist einen Durchmesser von 0,1-0,2 mm aufweisen, aber auch 2 mm große Quarze wurden beobachtet (**Abb. 1**).

Bei der Aufbereitung der Probe ist darauf zu achten, dass die Lumineszenz nicht vorzeitig stimuliert und damit ganz oder teilweise gelöscht wird. In der Praxis bedeutet das, dass die Proben weder belichtet, noch zu

stark erhitzt werden dürfen. Es ist deshalb notwendig, alle Arbeitsgänge in einem Dunkellabor unter rotem Licht auszuführen. Zur Abtrennung der Quarzkörner aus der Schlackematrix wurde die Probe zunächst mit einer Schwingmühle aufgemahlen. Bei einer Mahldauer von weniger als zwei Minuten kann davon ausgegangen werden, dass die vergleichsweise harten Quarzkörner in ihrer ursprünglichen Form erhalten bleiben. Das sich aus der Schlackematrix bildende feine Material schützt sie vor allzu starker mechanischer Beanspruchung. Im Anschluss an den Mahlprozess wird das Material in drei Fraktionen gesiebt. Der Feinanteil ( $<0,125$  mm) muss verworfen werden, während die Grobfraktion ( $>0,16$  mm) erneut aufgemahlen wird. Die mittlere Fraktion ( $0,125-0,16$  mm) wird einer Dichtentrennung mit Tetrabromethan ( $2,96\text{g/cm}^3$ ) unterworfen, wobei sich die leichten Bestandteile Quarz und Glas auf der Trennflüssigkeit sammeln. Diese Oberfraktion, die nur etwa 1-5 % der Gesamtmasse ausmacht, wird mit Königswasser gereinigt und etwa 30 Minuten mit Flusssäure geätzt. Am Ende der Prozedur wurden 1600 mg Quarz einer Korngröße um 0,1 mm erhalten. Die Reinheit des Minerals wurde röntgendiffraktometrisch nachgewiesen.

#### Datierung der Schlacke

Bei der Thermolumineszenzdatierung errechnet sich das Alter einer Probe als Quotient aus Paläodosis und der natürlichen Dosisleistung am Fundort. Als Paläodosis versteht man diejenige Dosis, die von der Probe im Zeitraum seit ihrer letzten Erhitzung akkumuliert wurde. Sie ist der aufgespeicherten Lumineszenz direkt proportional. Die natürliche Dosisleistung vor Ort rührt vom Radionuklidgehalt des Lagerungshorizontes her, ein geringer Anteil entfällt auf die kosmische Strahlung.

Für die Lumineszenzmessungen kam ein Gerät der Fa. Risø vom Typ DA8 mit integrierter  $^{90}\text{Sr}$ -Bestrahlungsquelle zur Anwendung. Mittels eines Interferenzfilters wurde aus dem breiten Emissionsspektrum des Quarzes (UV bis IR-Bereich) eine Bande von 600-665 nm herausgelöst. Diese als rote Thermolumineszenz (RTL) bezeichnete Emission ist besonders zur Datierung von erhitztem Quarz geeignet (Haustein u. Krbetschek, 2002). Die Bestimmung der Paläodosis erfolgte an dem aus der Schlacke abgetrennten Quarz durch Anwendung des SAR (Single Aliquot Regeneration)-Verfahrens (Murray et al., 1997). Bei dieser Technik wird zunächst das natürliche Lumineszenzsignal gemessen und anschließend durch wechselseitiges Bestrahlen mit bekannten Dosen und Messen regeneriert. Auf diese Weise nähert man sich der natürlichen Dosis an und bestimmt diese schließlich durch lineares Fitten. Der Vorzug dieses Verfahrens gegenüber anderen Messtechniken liegt in der geringen Probemenge von nur ca. 8 mg Quarz, die pro Messzyklus benötigt wird. Die Messungen wurden zehnfach wiederholt, der Mittelwert der Paläodosis wurde zu  $5,57\pm 0,35$  Gy ermittelt.

Die natürliche Dosisleistung wurde aus dem Radionuklidgehalt des Probematerials errechnet. Er setzt sich aus den Gehalten der Anfangsglieder der drei natür-

lichen Zerfallsreihen ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ) und dem  $^{40}\text{K}$  zusammen. Diese Nuklide wurden mittels Gammaskopie an der aufgemahlten Probe bestimmt. Der geringe kosmische Anteil an der natürlichen Dosisleistung hängt von der Lagerungstiefe der Schlacke ab, er wurde anhand einer Kalibrierfunktion (Prescott u. Stephan, 1982) abgeschätzt. In der Zerfallsreihe des  $^{238}\text{U}$  wurde ein Ungleichgewicht durch Radiumanreicherung festgestellt. Entsprechend musste die Aktivität aller Folgeglieder des Radiums geringer angesetzt werden als im Falle des radioaktiven Gleichgewichtes. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde die natürliche Dosisleistung zu  $2,04\pm 0,24$  mGy/a bestimmt. Für die Schlackeprobe der „Versunkenen Kirche“ ergibt sich damit ein Alter von  $2730\pm 240$  Jahren.



*Abb. 1: Großes Quarzkorn in einem Dünnschliff der Schlackeprobe von der „Versunkenen Kirche“. Optische Mikroskopie, Durchlicht, parallele Nicols, 50-fache Vergrößerung.*

#### Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Geht man davon aus, dass die datierte Schlackeprobe für den Standort „Versunkene Kirche“ repräsentativ ist, so ist dieser Verhüttungsplatz auf  $730\pm 270$  v. Chr. zu datieren. Bei Einbeziehung der Fehlerbereiche stimmt dieses Alter mit der Radiokohlenstoffdatierung von  $1200\pm 200$  v. Chr. überein, ist aber tendenziell etwas jünger einzuordnen. Hierzu ist zu bemerken, dass bei der  $^{14}\text{C}$ -Datierung der „Altholzeffekt“ (Baumwachstum, Verkohlungen alter Stümpfe) zu einer um Jahrhunderte zu alten zeitlichen Einordnung führen kann.

Auf jeden Fall ist die Möglichkeit der Thermolumines-

zenzdatierung von archäometallurgischen Schlacken sehr positiv zu bewerten. Das Verfahren bedient sich des Schlackematerials selbst, stratigraphische Unsicherheiten, wie sie bei Keramik und Radiokohlenstoff auftreten können, sind somit ausgeschlossen. Die Grundvoraussetzung des Thermolumineszenzverfahrens, die Erhitzung des Materials bei seiner Entstehung, ist bei Hütenschlacken zweifelsfrei erfüllt. Neben diesen allgemeingültigen Vorteilen ist für die Probe von der „Versunkenen Kirche“ der hohe und leicht zu extrahierende Quarzanteil hervorzuheben. Vermutlich ist der Quarzgehalt in der Schlacke auf die verarbeiteten Erze bzw. auf Zuschläge zurückzuführen. Es darf daher angenommen werden, dass zu den Schlacken von anderen Verhüttungsplätzen aus dem Paltental Analogien bestehen. Diese Schlackeablagerungen sind somit für eine Datierung mittels der Thermolumineszenzmethode geradezu prädestiniert.

#### Literatur

- GAUTIER, A.: *Luminescence dating of archaeometallurgical slag: use of the SAR technique for determination of the burial dose*. *Quaternary Science Reviews* 20, 973-980 (2001)
- HAUSTEIN, M.: *Lumineszenzdatierungen an historischen Metallhütenschlacken*. Dissertation TU Bergakademie Freiberg 2002, unveröffentlicht
- HAUSTEIN, M. U. KRBETSCHKEK, M.: *Red Thermoluminescence of quartz and its Application in Dating Archaeometallurgical Slag*. *Radiation Protection Dosimetry* 101, 375-378 (2002)
- LORENZ, I. B.: *Thermolumineszenz-Datierung an alten Kupferschlacken*. Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg 1988, unveröffentlicht
- MURRAY, A. S., ROBERTS, R. G. u. WINTLE, A. G.: *Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz*. *Radiation Measurements* 27, 171-184 (1997)
- PRESCOTT, J. R. u. STEPHAN, L. G.: *Contribution of cosmic radiation to environmental dose*. *PACT* 6, 17-25 (1982)
- PRESSLINGER, H.: *Schlackenkundliche Untersuchungen von bronzezeitlichen Schlacken aus dem Paltental*. *res montanarum* 19, 17-24 (1998)

## Ergebnisse der archäometallurgischen Untersuchungen zum Röstprozess in der spätbronzezeitlichen Kupfermetallurgie in den Ostalpen

Lutz Kunstmann, Freiberg/Sachsen

In der montanarchäologischen Literatur wird die Frage der Röstung zum Teil kontrovers diskutiert. Die Mehrheit der Wissenschaftler ist aber der Ansicht, dass die Röstung als integraler Bestandteil der Verhüttung sulfidischer Kupfererze notwendig war. Ziel der archäometrischen Untersuchungen an Proben der Röstanlagen des Fundplatzes „Flitzen II“ war es deshalb, die Funktion, den Aufbau und eventuell vorhandene chemische Kontamination der Röstbetten zu untersuchen. Dazu wurden Mikroskopie, Siebung, RFA, NAA, Brenntemperaturbestimmung, Röntgendiffraktometrie und ICP-MS angewendet. Diese Methoden wurden gewählt, weil der Röstprozess charakteristisch rot gebrannten Lehm hinterlässt, der durch die Röstnebenreaktionen noch mit Elementen (Cu, As, Sb) aus dem Erz kontaminiert ist.

Außerdem standen mehrere Kupfertropfen für eine Untersuchung zur Verfügung, von denen zwei vom Verhüttungsplatz „Flitzen II“, einer vom Verhüttungsplatz „Versunkene Kirche“ bei St. Lorenzen/Trieben und zwei weitere vom Fundplatz „Kaiserköperl“ bei Bärndorf/ Rottenmann kamen (Abb. 1). Aus dem Bereich des letzteren Fundortes stammen auch die Erzproben. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Bleiisotopenverhältnisse sollte die Frage einer möglichen Verwandtschaft der Proben klären.

ren.

#### Siebung der Röstbettproben

Da aus Grabungsbefunden bekannt ist, dass die größeren Bestandteile eines Röstbettes immer unten lagen und die Größe der Bestandteile nach oben abnahm, konnte in Zusammenhang mit dem Ergebnis der Siebung von Probe 15 von Röstbett 2, in der die feinen und feinsten Fraktionen gewichtsmäßig die groben übertreffen, für das Röstbett 2 ein stratigraphischer Aufbau erkannt werden, der eine Schlackenlage als Untergrund besitzt, auf

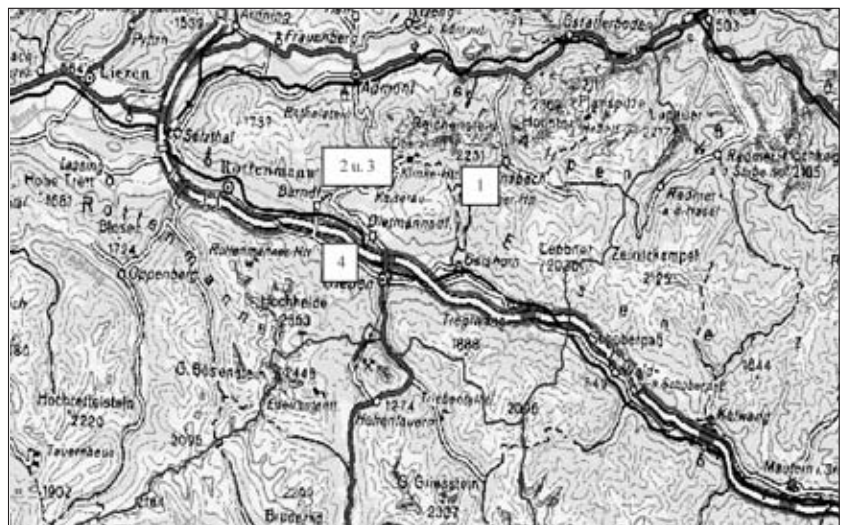


Abb. 1: Paltental/Steiermark, Fundstellen: „Flitzen II“ (1), „Prenterwinkel“ (2), „Kaiserköperl“ (3), „Versunkene Kirche“ (4).