

Die Untersuchung kalzinierter Schaf/Ziegen-, Schweine- und Rinderknochen der bronzezeitlichen Brandopferdeponie Weer-Stadlerhof und deren Hoch-T Verhalten

Lukas Bitterlich¹, Peter Tropper¹, Ulrike Töchterle², Daniela Schmidmair¹, Hannes Krüger¹,
Barbara Stopp³, Anton Stefan Schwarz⁴

¹Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck,
Innrain 52f, A-6020 Innsbruck, Österreich

²Institut für Archäologien, Universität Innsbruck, Tempelstr. 22, A-6020 Innsbruck, Österreich

³Integrative Prähistorische und Naturwissenschaftliche Archäologie (IPNA),
Universität Basel, Spalenring 145, CH-4055 Basel, Schweiz.

⁴Institut für Botanik, Universität Innsbruck, Sternwartestr. 15, A-6020 Innsbruck, Österreich.

Abstract

This investigation deals with the thermal behavior of bovine bones and its implications for calcinated bovine bones from the Bronze-Age ritual immolation site Weer-Stadlerhof. In the course of this research project differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA) and high-T XRD on bovine bones were conducted. Combined DTA-TGA experiments showed that at approximately 320-350°C degassing of the largest proportion of organic material occurs. This can be a fraction between 14 and 21% of the organic material in the bone. High-T XRD shows that bone material is badly crystallized apatite at room temperature but at about 500-600°C this hydroxyapatite changes into highly crystallized anhydrous apatite. XRD measurements also allowed the determination of the crystallite size of bovine bones from the ritual immolation site Weer-Stadlerhof. These calcinated animal bones show well-crystallized apatite comparable to experimentally heated apatite at temperatures above 650°C.

Einleitung: Die archäologische Fundstelle Weer-Stadlerhof

Die Fundstelle Weer-Stadlerhof zählt zu den ältesten Hinterlassenschaften von Brandopfer Ritualen im Nordtiroler Raum (Abb. 1) und zeigt anhand der baulichen Strukturen und der vorgefundenen Gefäßtypen deutlich Einflüsse zum bayerischen Alpenvorland auf. Gerade die Auswertungen neuerer Grabungen, in denen naturwissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt werden, revidieren bislang angenommene Theorien zur Denkmälergruppe der Brandopferplätze und erweitern in wertvoller Weise den Kenntnisstand. Zahlreiche Konzentrationen von kalzinierten Knochen und Keramikbruchstücken, die meist von faustgroßen Steinen bedeckt waren und innerhalb eines Steinkreises lagen, zeichneten sich als grubenartige, dunkle Verfärbungen ab und wurden zunächst nach der ersten Grabungskampagne 2005 als Brandgräber interpretiert. (Abb. 3, Schnitt 1 links; Töchterle/Tomedi, 2006; Tomedi et al., 2006, 86 f., bes. Abb. 1-3). Erste archäozoologische Auswertungen machten jedoch deutlich, dass es sich

ausschließlich um Knochenmaterial verbrannter Tiere handelte. Signifikant war außerdem die Selektion von fleischarmen Teilen wie Schädel- und Extremitäten (Schibler et al., 2009; Stopp et al., 2010). Das massive Auftreten von Knochen zählt als das charakteristische Merkmal eines Brandopferplatzes und lässt sich gewöhnlich in massiven Kohle- oder Ascheschichten, öfters auch als Deponierung oder Streuung in gereinigtem Zustand beobachten (Riemer, 2005; Weiss, 1997; Mandl/Stadler, 2010; Steiner, 2010). Eine Reinigung des Knochenkleins von Asche- und Brandrückständen trifft mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die Knochendeponierung in Weer-Stadlerhof zu, da sich nur vereinzelt Holzkohlepartikel in den fundführenden Schichten

fanden. Da diese neuen Erkenntnisse die Fundstelle Weer-Stadlerhof in ein völlig anderes Licht rücken, konnte 2010 eine kleine Nachgrabung im östlichen Anschlussbereich des zur Hälfte freigelegten Steinkreises von 3,5 m Durchmesser durchgeführt werden (Abb. 2). Dabei ließ sich die Ausdehnung der kreisförmigen Steinsetzung ermitteln und frisches Probenmaterial gewinnen (Töchterle et al., 2011). Die zeitliche Einordnung der Knochendeponie in Weer erfolgte aufgrund von ¹⁴C-Datierungen an kleinen Holzkohlen, die einen Belegungszeitraum vom 1600-1250 v. Chr. aufzeigen und somit von der ausgehenden Frühbronzezeit bis in die frühe Spätbronzezeit (1.610-1.250 v. Chr., Bz A2/B1 - Bz D1) datieren (Töchterle, 2013).



Abb. 1: Die Fundstelle Weer-Stadlerhof nahe der Terrassenkante (Foto: M. Staudt 2010).
Fig. 1: The archaeological site Weer-Stadlerhof (Foto: M. Staudt 2010).

Seit der Entdeckung der Fundstelle Weer-Stadlerhof im Jahr 2004 fanden zwei Grabungskampagnen (2005 und 2010) und naturwissenschaftliche Voruntersuchungen statt, die teils durch den privaten Verein ArchaeoTirol und teils durch den SFB HiMAT (History of Mining Activities in the Tyrol and Adjacent Areas – Impact on Environment and Human Societies) finanziert wurden. Eine erste Aufarbeitung der Befunde ließ sich 2012 im Rahmen eines Projektes (UNI-0404/1145: „Weer-Stadlerhof. Ein bronzezeitlicher Brandopferplatz im Unterinntal. Dokumentation,

Analyse und Auswertung) des Tiroler Wissenschaftsfonds (TWF) durchführen. Nachdem die Funde und ersten Ergebnisse die Fundstelle Weer-Stadlerhof als einen der ältesten Brandopferdeposite im alpinen Raum auszeichnen bot sich eine vielversprechende Fortführung der interdisziplinären Auswertungen als Projekt (Projektnummer: Nr. 15583 „Das Brandopferplatzdeposit in Weer. Interdisziplinäre Untersuchungen am Fundmaterial) des Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank am Institut für Archäologien an der Universität Innsbruck an.

Abb. 2:
Steinkreis in der Osterweiterung
Schnitt 2 der Grabungskampagne
2010 (Grafik: M. Staudt/U. Töchterle).
Fig. 2: Stone circle in the eastern
extension of the 2010 excavation
(graphics: M. Staudt/U. Töchterle).



Ziel der Auswertungen war neben der Aufarbeitung der zahlreichen Keramikfragmente aus der Deponie die Durchführung naturwissenschaftlicher Untersuchungen am Fundmaterial. Neben den bereits begonnenen archäozoologischen und archäobotanischen Untersuchungen (62.156 kalzinierte Tierknochen und vegetabile Makroreste als Opfergaben (Töchterle, 2013; Schibler et al., 2009; Stopp et al., 2010) lieferten deren Auswertungen in Kombination mit den typologischen, chorologischen und statistischen Keramikuntersuchungen wertvolle Aussagen zu Opferbrauch und Ritual. Fassen wir die Ergebnisse der dokumentarischen und statistischen Auswertungen am Fundkonvolut zusammen, so steht fest, dass im Steinkreis gereinigte Knochenreste in kleinen Gruben mit Keramikbruchstücken deponiert wurden und teilweise mit einem Stein bedeckt wurden. Die eigentliche Verbrennungsstelle konnte bislang, auch mittels geomagnetischen Untersuchungen, nicht festgestellt werden. In mehreren Etappen oder bei Aufgabe des Platzes erfolgte ein Ausräumen und der Deponieinhalt gelangte in unterschiedlicher Streuung außerhalb des Steinkreises. Die Fundstelle muss zu längeren Zeiten der Witterung ausgesetzt gewesen sein. Zum einen gibt es stark abgewitterte Oberflächen an den Innen- und Außenseiten der Keramikbruchstücke (sowohl inner- als auch außerhalb des Steinkreises), zum anderen sind weitere Fragmentierungen und mechanische Beanspruchungen der Keramikstücke durch die Begehung der Deponie festzustellen, was auch die starke Fragmentierung und Streuung durch die Präparierung/Säuberung der Deponie im Steinkreis erklärt. Eine funktionelle Zuordnung der zahlreichen Gefäßfragmente als „Opfergabe“ oder „Ritualgerät“ lässt sich derzeit noch nicht beurteilen. Von Geschirrsätzen, bestehend aus Schalen und Krügen zur Einnahme eines kultischen Mahles oder Gemeinschaftsopfern, wie sie an spätbronze- und eisenzeitlichen Brandopferplätzen vorkommen, kann nur bedingt ausgegangen werden. Die Zubereitung von Opferspeisen in gewöhnlichen „Kochgefäßen“ ließe sich in Weer-Stadlerhof auch anhand der nachgewiesenen Getreidekörner und sekundärer Oxidationsspuren an den Gefäßaußenseiten eher in Betracht ziehen. Die mineralogisch-petrographischen Analysen an ausgewählten keramischen Dünnschliffproben gaben Aufschluss über die Herstellungstechnik

(Dominanz von Serpentin und Quarz als Magerungsmittel) und Herkunft der Gefäßfragmente, die wieder Erwartens großteils lokal hergestellt wurden. Mineralogische Untersuchungen von verbrannten Knochenresten können Antworten auf Fragen zum Prozess der Kalzinierung und den erreichten Feuer-Temperaturen geben. In diesem Bereich gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen zur Verbrennung von menschlichen Überresten im Zuge der Brandbestattung (Wahl 1982; Wahl und Wahl, 1983, 1984, Mäder, 2002). Die fächerübergreifenden Materialstudien und Analysen ermöglichen nun einen kleinen Einblick in die rituellen Praktiken und Glaubensvorstellungen des bronzezeitlichen Menschen.

Die kalzinierten Tierknochen

Knochen verbrannter Tiere sind das charakteristische Merkmal eines Brandopferplatzes. Wie bislang archäozoologische Untersuchungen an kalzinierten Tierknochen gezeigt haben, spiegeln sie bei Brandopferplätzen im Talboden den gesamten Haustierbestand während im Hochgebirge die Reste von Schafen und Ziegen überwiegen. Signifikant ist die Selektion von fleischarmen Teilen wie Schädel- und Extremitäten (Zohmann et al., 2010; Veszeli, 2002). Der archäozoologische Teil ist für die Auswertung des Befundes in Weer-Stadlerhof von enormer Bedeutung. Die Knochenreste spiegeln nicht nur die rituellen Praktiken der mittleren/späten Bronzezeit wieder, sondern geben auch Aufschluss zur Verwertung und Behandlung von Schlachtkörpern, der ideellen und praktischen Bedeutung der einzelnen Haustierarten und letztendlich auch zu Subsistenzstrategien der mittel- und spätbronzezeitlichen Bevölkerung (Stopp 2008). Beim Material handelt es sich um überwiegend sehr stark verbrannte und kleinteilige Knochen welche notorisch schwer zu bestimmen sind. Daher fällt der Bestimmungsgrad auch sehr niedrig aus, besonders beim geschlammten Material der Grabung 2005 (3.4% im Vergleich zu 24.1% des nur aufgelesenen Materials von 2010). Außerhalb des Steinkreises fand sich insgesamt deutlich mehr Material als innerhalb (Tab. 1). Dies fiel auch schon während der Ausgrabung 2010 auf.

Tabelle 1: Gesamte Aufstellung des bestimmten Knochenmaterials (Grafik: B. Stopp, IPNA Universität Basel)
 Table 1: Survey of the complete collected bone material (graphics: B. Stopp, IPNA University of Basel).

Steinkreis	2005		2010		total		D-Gew.	
	N	g	n	g	n	g	2005	2010
Auf/über	11	10,3	80	160,3	91	170,6	0,94	2,00
Außerhalb	46177	6194,15	1171	942,7	47348	7136,85	0,13	0,81
Innerhalb	14351	2043,65	147	297,8	14498	2341,45	0,14	2,03
Störung	62	55,5			62	55,5	0,90	
Zwischen Mauer	41	47,3			41	47,3	1,15	
Keine Angabe	107	94,45	9	14,7	116	109,15	0,88	1,63
Gesamtergebnis	60749	8445,35	1407	1415,5	62156	9860,85	0,14	1,01

Tab. 2: Übersicht über die Verteilung der kalzinierten Knochen im Steinkreis (Grafik: B. Stopp, IPNA Univ. Basel).
 Tab. 2: Overview over the distribution of calcinated bones throughout the stone circle (graphics: B. Stopp, IPNA University of Basel).

Brandspuren	2005	2010	total		außerhalb	innerhalb
	n	n	n	n%	n	n
Keine	47		47	0,08	43	4
Kalziniierung total	60694	1349	62043	99,82	47240	14493
Partielle Kalziniierung		4	4		3	1
Partielle Verkohlung und partielle Kalziniierung		7	7		7	
Verkohl.+ Kalz. Partiiell	1		1		1	
Völlige Verkohlung mit partieller Kalziniierung	1	11	12		12	
Verkohlung partiell	1	1	2		2	
Verkohlung total	5	35	40		40	
Gesamtergebnis	60749	1407	62156		47348	14498

wieder weniger stark oder sogar unverbrannte Knochen. Gerade bei letzteren wird in der Literatur spekuliert, ob es sich um (Kult)Mahlzeitreste handeln könnte (Steiner 2010). Dies scheint im vorliegenden Fall jedoch eher unwahrscheinlich, da es sich mit Ausnahme von je einem Schulterblatt- und Schienbeinfragment von Schaf/Ziege nur um Kopf- und Fußelemente handelt, also um die gleichen Elemente, wie sie überwiegend bei den stark verbrannten Knochen auftauchen (Zohmann et al., 2010).

Bei der Horizontalverteilung der verbrannten Knochen wurde festgestellt, dass die weniger stark verbrannten Fragmente mehrheitlich von außerhalb des Steinkreises stammen (Tab.2). Leider lässt sich nicht wirklich entscheiden, ob es sich dabei um ein echtes Resultat handelt oder nur um Zufall. Da sich außerhalb des Steinkreises sehr viel mehr Knochen fanden als innerhalb, besteht statistisch gesehen auch eine größere Chance seltenerer Dinge wie die kaum verbrannten Fragmente außerhalb zu finden.

Die anthrakologischen Untersuchungen der 301 zufällig gewählten Holzkohlen ergaben, dass das benötigte Brenn- und Konstruktionsholz für das Bestücken des Opferfeuers aus der nächsten Umgebung der Fundstelle in Weer stammt und im Eichenmischwald sowie im Fichten-Tannen-Buchenwald der angrenzenden Hänge gesammelt wurde (Oeggl 2013). Die erhöhten Anteile an lichtliebenden Gehölzen, vor allem der Kiefer, Lärche, Hasel und der Eberesche belegen eine anhaltende Störung der aufgesuchten Wälder sowie Lichtungen mit Waldrandvegetation im Nahbereich des Opferplatzes. Die Heterogenität des Taxaspektrums der Holzkohlen lässt bei der Beschaffung von Brennholz keine ausgeprägte Selektion nach artspezifischen Eigenschaften erkennen. Offenbar ist die Zusammensetzung des Feuerholzes durch die Verfügbarkeit und durch das Verwenden von leicht durch Sammeln beschaffbarem Ast- und Zweigholz bedingt. Die verwendeten Holzstärken liegen vorzugsweise bei Durchmesser $<7\text{cm}$ und belegen am Opferplatz am Stadlerhof ähnliche Holzdimensionen, die im Alpenraum auch bei anderen prähistorischen Brandopfer-, Feld- oder Lagerfeuern (Nelle, 2003; Heiss, 2008; Schwarz und Oeggl, 2013) häufig angetroffen werden. Am Opferplatz am Stadlerhof gelangte auch vom Boden gelesenes Tot- und feuchtes Holz zur Verbrennung, doch der Großteil des Feuerholzes verfügte über gute Konsistenz und Qualität, wodurch das angestrebte Ziel der Opferhandlungen – die Denaturierung der Opfergaben durch Verbrennung – mit Erfolg erreicht wurde.

Arbeitsmethoden und verwendete Geräte

Röntgenpulverdiffraktometrie:

Die gemahlene Knochenproben wurden an der Universität Innsbruck an einem D5005 Röntgenpulverdiffraktometer von Siemens (Cu-Strahlung ($\text{CuK}\alpha_1, \text{CuK}\alpha_2$), Beugungswinkelbereich von $3\text{-}70^\circ 2\theta$, 0.01° Schrittweite, 3 Sek. Messzeit/Schritt) gemessen. Da das Diffraktometer mit einer Heizkammer (HTK 1200, Firma Anton Paar, Graz) ausgestattet ist, konnten am Knochenmaterial in situ Hoch-T Messungen im Temperaturintervall

von $50\text{-}1150^\circ\text{C}$ (in 50°C -Schritten) durchgeführt werden. Die Bestimmung der Kristallitgröße von Apatit in kalzinierten Knochen eines Rindes (Probenmaterial von Weer) erfolgte über die Analyse der Peak Verbreiterungen in einem Röntgenpulverdiffraktogramm, welches an einem Bruker D8-Advance (Cu-Strahlung ($\text{CuK}\alpha_1, \text{CuK}\alpha_2$), Beugungswinkelbereich von $2\text{-}90^\circ 2\theta$, 0.02° Schrittweite, 3 Sek. Messzeit/Schritt) aufgenommen worden ist. Für die Auswertung wurde das Programm TOPAS (Version 4.2) zu Hilfe genommen.

Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA-TGA):

Die Thermoanalyse wurde auf einem Setsys Evolution 2400 (Setaram Instrumentation, Caluire, Frankreich) im Temperaturintervall von 25°C bis 1150°C unter Luft durchgeführt. Dabei wurde Knochenpulver in einen $100\ \mu\text{L}$ Korundtiegel gefüllt und mit einer Heizrate von $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgeheizt. Die Analyse der Gasphase erfolgte per Massenspektrometrie (MS) mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Omnistar GSD-301 O2, Pfeiffer-Vacuum, Asslar, Deutschland).

Elektronenstrahl Mikrosonde:

Mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde war es einerseits möglich die Zusammensetzung der Minerale der einzelnen Proben semiquantitativ (energiedispersiv) zu analysieren und mittels Elektronenmikroskopie das Mikrogefüge abzubilden (BSE, back-scattered electron images). Zur Verfügung stand eine JEOL 8100 SUPERPROBE am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Innsbruck. Für die Messung silikatischer Minerale wurde eine Beschleunigungsspannung von $15\ \text{kV}$ sowie ein Probenstrom von $10\ \text{nA}$ verwendet.

Raman-Spektroskopie:

Die Messungen wurden an einem LabRAM-HR800 (HORIBA JOBIN-YVON™ – Mikro-Raman Spektrometer am Institut für Mineralogie und Petrographie an der Universität Innsbruck durchgeführt. Es wurde ein Ar-Laser mit einer Wellenlänge von $514.5\ \text{nm}$ (grünes Licht) bei einer Laserintensität von $30\ \text{mW}$ verwendet. Die Messung der Proben erfolgte mit einem Olympus Objektiv mit 100-facher Vergrößerung. Die spektrale Auflösung dieser Methode wurde durch das Messen der Rayleigh-Linie bestimmt und betrug $2\ \text{cm}^{-1}$.

Freezer Mill:

Die 6770 Freezer/Mill ist eine kryogenische Labormühle, welche Substanzen auf sehr geringe bzw. hohe Minus-Temperaturen herab kühlt und diese zu einem Pulver zermahlt. Es handelt sich um eine Kryo-Prallmühle, in der ein Stahl-Impaktor als Mahlwerk dient. Zwei Elektromagneten lassen diesen Stahlstift die eingeschlossene Probe zermahlen, flüssiger Stickstoff (umgibt das Probenbehältnis) dient dabei als Kühlmittel. Typisches Probengewicht: 2 g für biologische Proben, 1 g für Polymere. Die maximale Kapazität für leichte Bodenproben von mäßiger Dichte liegt bei ca. 8 g.

Der Aufbau und die Zusammensetzung von Knochen

Folgende Elementkonzentrationen treten in menschlichen Knochen auf (Schütte 1963): Ca: 35-37 El. Gew.%; P: 15-17 El. Gew.%; Mg: 0.5-0.7 El. Gew.%; CO₂: 4.5-5.7 El. Gew.%; Na: 0.9 El. Gew.%; K: 0.16 El. Gew.%; Cl: 0.08 El. Gew.%. Laut Schütte (1963) bestehen Knochen aus circa 30 % organischen und 70 % mineralischen Bestandteilen (Phasen: Hydroxylapatit, Octacalciumphosphat, Tricalciumphosphat und amorphes Calciumphosphat). Der organische Anteil ist Protein und der anorganische Anteil ist das Mineral Hydroxyapatit, das eine Kombination aus Kalziumphosphat, Kalziumkarbonat, Kalziumfluorid, Kalziumhydroxid und Zitraten ist. Das Protein, das hauptsächlich aus Collagen besteht, ermöglicht dem Knochen Stärke und Flexibilität, während das Hydroxyapatit dem Knochen seine Härte und seine feste Struktur verleiht. Die Zusammensetzung von menschlichen Knochen kann man auch auf tierische Knochen übertragen, da sie sich kaum voneinander unterscheiden. Insgesamt beträgt das Gewicht des menschlichen Skeletts 12 % des Körpergewichts. Im Körper befindet sich zirka 40% Hydroxylapatit dabei bestehen Kalzifizierungszonen von Gelenkknorpel/Zahnbein aus zirka 70% und die Zahnschmelze aus 95% Hydroxylapatit. Im Bereich der Medizin wird Hydroxylapatit als Biomaterial für Knochenersatz und als Beschichtung von Titanimplantaten verwendet.

Das thermische Verhalten von Knochen

Physikalische und chemische Veränderung am Knochen:

Beim Verbrennungsvorgang kommt es makroskopisch zu einer Farb- und Formveränderung, ebenso zu einer Fragmentierung und Schrumpfung. Mikroskopisch kommt es zu einer geringen Modifikation der Oberflächenstruktur und einer Umwandlung im Kristallgitter des Apatits welche zu einer Veränderung der chemischen Eigenschaften und zu Schrumpfung führen.

Schrumpfung:

Zur Schrumpfung kommt es durch das Ausbrennen und Verdampfen von Material. Dabei handelt es sich um circa 2/3 anorganisches Material (überwiegend Calciumphosphat) und 1/3 organisches Material (hauptsächlich Kollagen). Zwischen 150°C und 300°C kommt es zu einem geringen Volumenverlust, der wahrscheinlich durch das Schrumpfen der Kollagenfibrillen und das Verdampfen des Kristallwassers bedingt ist. Zwischen 750°C und 800°C startet die Umstrukturierung des Mineralgefüges durch die Umwandlung von Hydroxylapatit zu Tricalciumphosphat. Hier setzt auch der Schrumpfungsvorgang stark ein, der sich erst wieder bei circa 1000°C verlangsamt. Einflussfaktoren für die Schrumpfung sind:

- Temperatur und Brenndauer
- Knochenart (Kompakta/Spongiosa)
- Wandstärke des Knochens
- Mineralgehalt
- Fragmentgröße

Das thermische Verhalten von Knochen wird außerdem stark beeinflusst durch mehrere Komponenten:

- Beschaffenheit des Untergrundes (in welchem er eingebettet war)
- Fäulnisgrad
- Luftfeuchtigkeit/Wetter
- Insektenfraß

Farbveränderung von Knochen:

Beim Erhitzen von Knochen kommt es zu einer Veränderung der Knochenfarbe je nach Knochenart und Temperatur (Abb. 4).

Änderung der Mikrostruktur:

Unverbrannte Knochen besitzen eine lamellenartige Struktur. Diese findet sich bei verbrannten Knochen aber nicht mehr, hier tritt eine gesinterte Mikrostruktur auf. Durch die Hitze kommt es zu einer starken Fragmentierung, einer hitzespezifischen Deformation und zu dafür charakteristischen Rissmustern. Nach der durch die Hitze bedingten Schrumpfung wirken die Knochen sehr fragil. Verbrannte Knochen teilt man in verschiedene Kategorien auf:

Eingeäscherte Knochen

Diese Knochen wurden für längere Zeit bei 600°C erhitzt und dadurch sind auch das Collagen, die Fette und die Proteine verbrannt. Diese Knochen haben normalerweise eine weiße Farbe und

wenn man sie durchbricht, sind sie auch von innen vollständig weiß. Wenn Knochen bei über 600°C erhitzt werden, wandelt sich das Osteocalcin (Apatit) im Knochen in strukturelles Karbonat um. Knochen, die nicht bei mehr als 600°C erhitzt wurden weisen schwarze, blaue oder graue Flecken an der äußeren oder inneren Oberfläche auf. Das weist darauf hin dass nicht alle Fette und Proteine komplett verbrannt wurden und damit das Osteocalcin noch nicht komplett in strukturelles Karbonat umgewandelt wurde.

Verkohlte Knochen

Knochen in verkohltem Zustand sind durch ihre meist komplett schwarze Färbung erkenntlich. Sie sind für gewöhnlich in einer Umgebung mit sehr geringem Sauerstoffgehalt und bei weniger

Abb. 4:
Farbtabelle von verbrannten Knochen (Großkopf, 2004).
Fig. 4: Colour table of burnt bones (Großkopf, 2004)

Autor	Deskription
Wahl 1981a	gelblich weiß bis ca. 250°C; braun bis schwarz bei 300° bis 400 °C; Graustufen um 550 °C; milchig weiß, mattkreideartig bis 700 °C; altweiß >= 800 °C.
Shipman et al. 1984	<285° C neutral weiß, schwach gelb, gelb 285°-525°C rotbraun, stark dunkelbraun, dunkel grau, rot-gelb 525°-645°C schwarz, graublau und einige rötlich gelbe Erscheinungen 675°-940°C überwiegend weiß, teils leichte grau- blaue und hellgrau Areale > 940°C weiß, teils mit mittelgrau oder rötlich- gelben Abschnitten
Holck 1987	300°C braun, 400°C schwarz/dunkelgrau 500°C grau 600°C hellgrau 800°C weiß/grau
Herrmann 1988:	(Angegeben sind jeweils Temperaturbereiche) ab ca. 100°C gelb ab ca. 300°C braun ab ca. 400°C schwarz ab ca. 550°C graublau ab ca. 850°C weiß
Quatrehomme et al. 1998:	150°C gelblich 300°C dunkelgrau 400°C schwarz-grau 500°C beginnend Schwarzfärbung 600°C schwarz 700°C hellgrau 900°C weiß 1000°C weiß 1150°C weiß

als 600°C über eine sehr lange Zeitspanne verkohlt. Das Osteocalcin ist verbrannt und nur die verkohlten Fette und die Proteine (Collagen) bleiben zurück. Die Brüchigkeit kann auf humitische Säuren, die möglicherweise im Bereich der Fundstelle zugegen waren zurückzuführen sein. Ist der Knochen durchgehend weiß gebleicht so gilt im Allgemeinen dass kein verkohltes Kollagen mehr vorhanden ist.

Experimentelle Untersuchungen zum Hoch-*T* Verhalten von rezenten Rinderknochen

Im Zuge dieser Untersuchungen wurden Rinderknochen zu Pulver aufgearbeitet. In der oben beschriebenen 6770 Frezzer/Mill wurden diese zermahlen, da die Knochen zu zäh für die Aufarbeitung in einem Korund Mörser waren. Zuerst wurde die Probe „Rind“ (Pulverprobe) im Röntgenpulver-Diffraktometer D5005 bei Raumtemperatur gemessen. Die Intensität bei Raumtemperatur

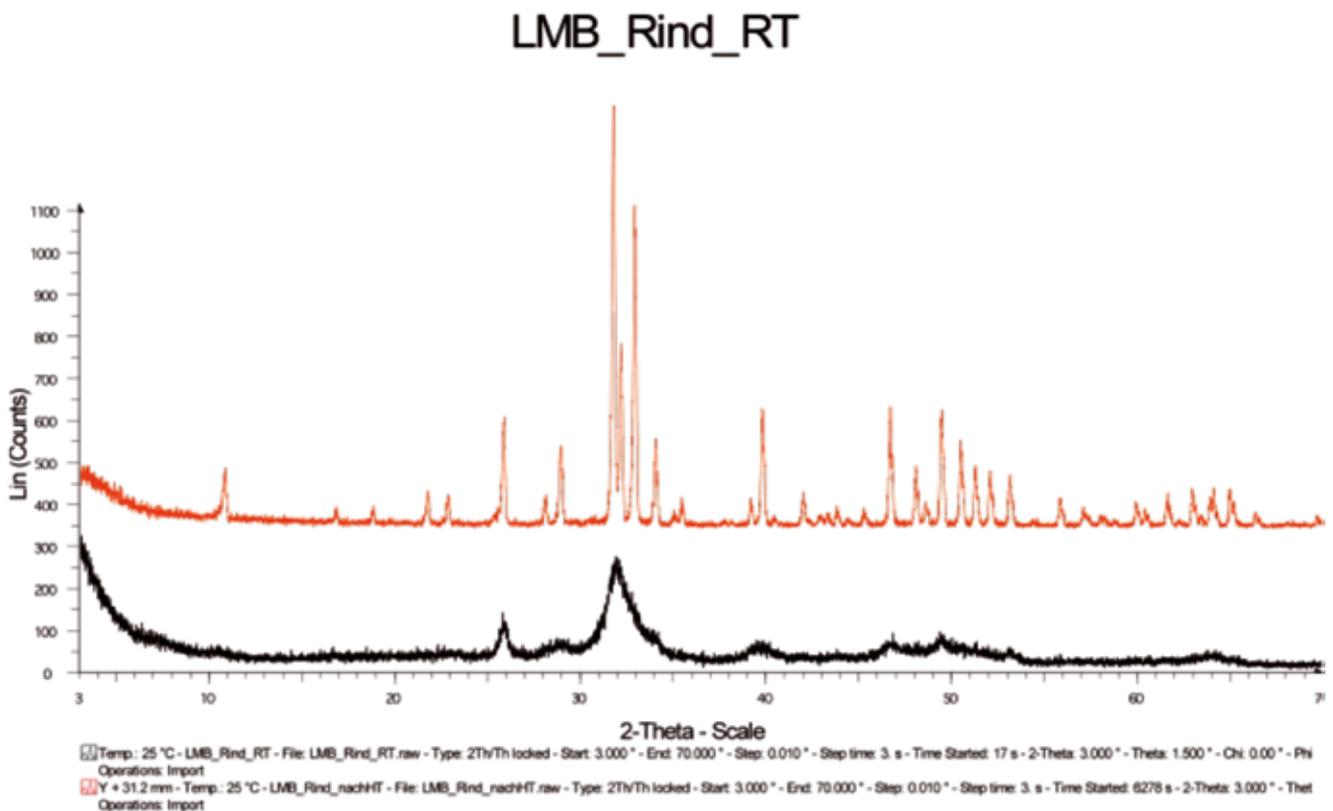


Abb. 5: Oben: Hochtemperaturuntersuchung der Rinderknochen bei 900°C. Die Peaks der Probe sind schmal und scharf ausgebildet. Unten: Untersuchung Pulver-Diffraktometer; Hochtemperatur Rind, bei 50°C. Die breiten Peaks des Diffraktogramms können Hydroxylapatit zugeordnet werden.

Fig. 5: Upper Figure: High-*T* powder XRD investigation of bovine bones at 900°C. The diffraction peaks are sharp. Below: High-*T* powder XRD investigation of bovine bones at 50°C. The broad diffraction peaks can be attributed to badly crystallized hydroxylapatite

war schlecht (Abb. 5), jedoch konnte herausgefunden werden, dass es sich bei dem Knochenpulver um Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$ handelt. Es wurde vermutet, dass die Intensität bei höheren Temperaturen zunehmen würde und sich dadurch der Hydroxylapatit bestätigen würde. Anschließend wurde die Probe in 50°C-Schritten von 50 auf 1150°C erhitzt und nach jeder Temperaturerhöhung ein in-situ Röntgenpulver-Diffraktogramm gemessen.

Die Daten zeigten auch einen unerwarteten Ausschlag bei 200-250°C, der damit interpretiert wurde, dass es sich hier um ein Ausbrennen des restlichen organischen Materials handelte. Abbildung 6 zeigt die Abfolge der XRD Diffraktogramme als Funktion der Temperatur von 50°C bis

1150°C. Je höher die Temperatur, desto schärfer sind die Beugungsreflexe ausgebildet.

In der Arbeit von Peters (2010) wurde das Hoch-*T* Verhalten von zwei künstlich hergestellten Knochen (Apatit), zwei natürlichen Knochen und synthetisch hergestelltem Hydroxylapatit untersucht. Dabei wurden festgestellt, dass es durch den Eintrag organischen Materials nur zu leichten Abänderungen in der Intensität kommt (Peters, 2010). Die Röntgenbeugungsmuster verschiedener Knochenfragmente weisen einen erhöhten Untergrund auf, welcher auf Kollagen und organische Verbindungen zurückzuführen ist. Kleinere Abweichungen der Peaks sind die Folge verschiedener Orientierungen der Hydroxylapatit-Kristalle (Pijoan et al., 2007).

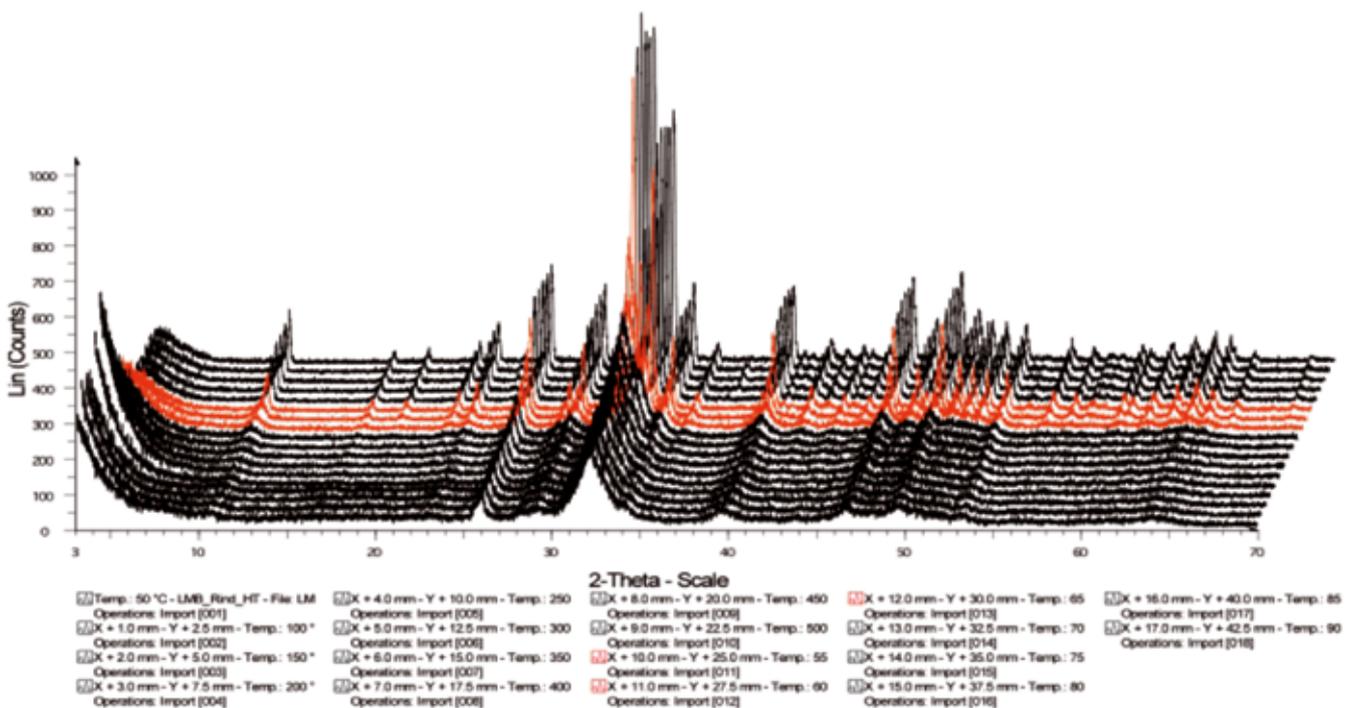


Abb. 6: Auswertung Röntgenpulver-Diffraktometrie der Rinderknochen von 50°C (vorne) bis 1150°C (hinten).
Fig. 6: Compiled high-*T* powder XRD data of bovine bones from 50°C to 1150°C.

DTA-TGA Messungen an Rinderknochen

Die Materialkomplexität der Knochen durch die gleichzeitige Existenz von organischen und anorganischen Komponenten waren der Grund die DTA-TGA Analysenmethode zu wählen. Vom qualitativen Standpunkt aus den DTA-Mustern können Knochen in drei Gruppen unterteilt werden (David 1969). Alte Knochen zeigen eine deutliche Spitze (exothermer Effekt) bei 340°C (hoher Gewichtsverlust). Kürzlich entnommene Knochen besitzen einen viel komplexeren Kurvenverlauf, wobei ein endothermer Effekt bei 380°C und ein exothermer Effekt bei 270°C und 470°C sichtbar sind. Knochen „mittleren Entnehmungsalters“ besitzen ihren höchsten Peak in der Nähe von 350°C, ähnlich den Knochen älteren Entnehmungsdatums. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die größten Gewichtsverluste zwischen 300°C und 500°C stattfinden und ca. 38 % ausmachen (Bonucci & Grazini 1975).

Für das DTA-TGA Experiment wurden 50.41 mg pulverisierter Rinderknochen benutzt (Abb. 7). Bis zur Maximaltemperatur ergibt sich ein Gesamtmasseverlust von 14%. Der Masseverlust kann grob in drei Ereignisse unterteilt werden. Bis ca. 200°C werden 1.8% der Masse abgegeben, wobei die größte Rate bei 100°C auftritt (grüne Kurve in Abb. 7). Das DTA Signal zeigt einen endothermen Effekt (blaue Kurve in Abb. 7). Die Massenspektrometrie in Abbildung 8 zeigt zu diesem Zeitpunkt ein Maximum bei $m/z = 18$; also Wasser. Der zweite und größte Masseverlust tritt zwischen 200 und 550°C auf und macht etwa 11% der Gesamteinwaage aus. Die erste Ableitung des TGA Signals, sowie das DTA Signal zeigen, dass neben dem Maximum bei 330°C noch ein Nebenmaximum bei ca. 420°C besteht. Die MS zeichnet in diesem Temperaturbereich Maxima bei $m/z = 18$ und 44 auf. Während Wasser zum Nebenmaximum (420°C) wieder abfällt zeigt der CO_2 -Peak ($m/z = 44$) eine deutliche Schulter. Die

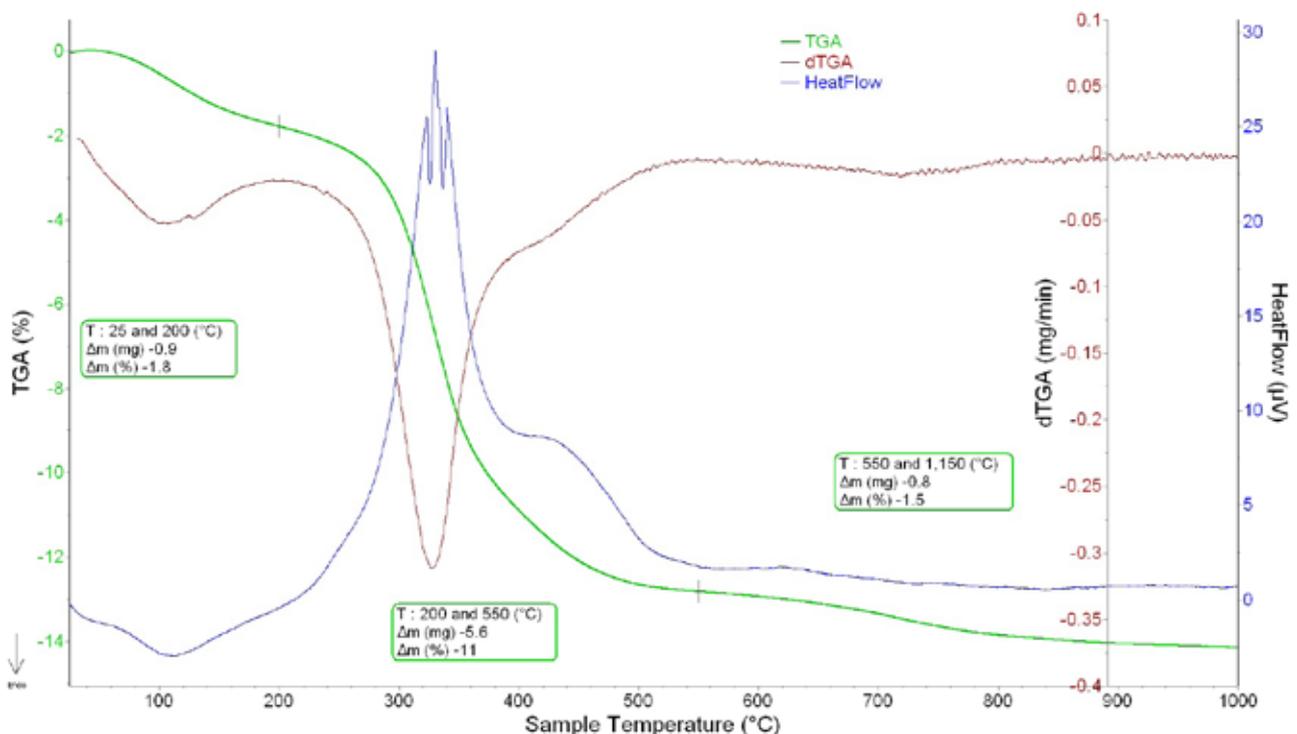


Abb. 7: DTA-TGA Untersuchung von Rinderknochen. Massenverlust bis 1150°C. Die dTGA-Kurve (rot) zeigt zwei deutliche Massenverluste (100°C und 320°C), sowie zwei weitere, weniger stark ausgeprägt Effekte bei 420°C und 720°C.

Fig. 7: DTA-TGA investigation of bovine bones. Loss of mass below 1150°C. The dTGA-curve (red) shows two distinct mass loss signals at 100°C and 320°C and two smaller signals at 420°C and 720°C.

Temperaturdifferenzen beweisen deutlich exotherme Reaktionen. Weitere 1.5 % der Masse werden deutlich langsamer zwischen 550°C und der Maximaltemperatur des Experiments abgegeben. Ein flaches Maximum besteht bei ca. 720°C, hier zeigt die Massenspektrometrie einen weiteren Peak für CO₂.

Laut Dimovic et al. (2008) tritt im Bereich zwischen 200°C und 400°C die Zersetzung von Kollagen auf während es bei höheren Temperaturen zur Verbrennung der restlichen organischen Anteile kommt. Aufgrund der Freisetzung von absorbierten Wassermolekülen kommt es bei einem Temperaturintervall von 20 bis 200°C zu einem Gewichtsverlust von 7.37%. Im zweiten Schritt wird die Masse um 25.31% reduziert dies wird auf die Zersetzung von Kollagen zurückgeführt. Dieses Intervall beginnt bei 200°C und endet bei 400°C. Im Temperaturbereich von 400-640°C beträgt der Gewichtsverlust nur noch 9.11% es kommt zur Verbrennung der restlichen organischen Komponenten (Dimovic et al. 2008). Das Knochenmaterial besteht hauptsächlich aus

Apatit, wie uns die Raman-Spektroskopie auch bestätigte (Abb. 9). Bei circa 500-600°C kommt es zur Umwandlung von Apatit zu Hydroxylapatit. Im Pulver-Diffraktometer konnten deutliche Auskristallisation bei 550°C erkannt werden.

Mineralogische Untersuchungen der Knochen von Weer-Stadlerhof

Die Rinderknochenfragmente von der Fundstelle Weer-Stadlerhof (Abb. 10) weisen makroskopisch eine graue- bis graublau Farbe auf, was auf Brandtemperaturen zwischen 550°C und 700°C je nach Autor in Abbildung 4 schliessen lässt. Ein Knochenfragment wurde auch mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht wobei rückgestreute Elektronenbilder (BSE Bilder) gemacht wurden (Abb. 11). Die Schrumpfungsrisse traten dabei deutlich hervor (Abb. 11).

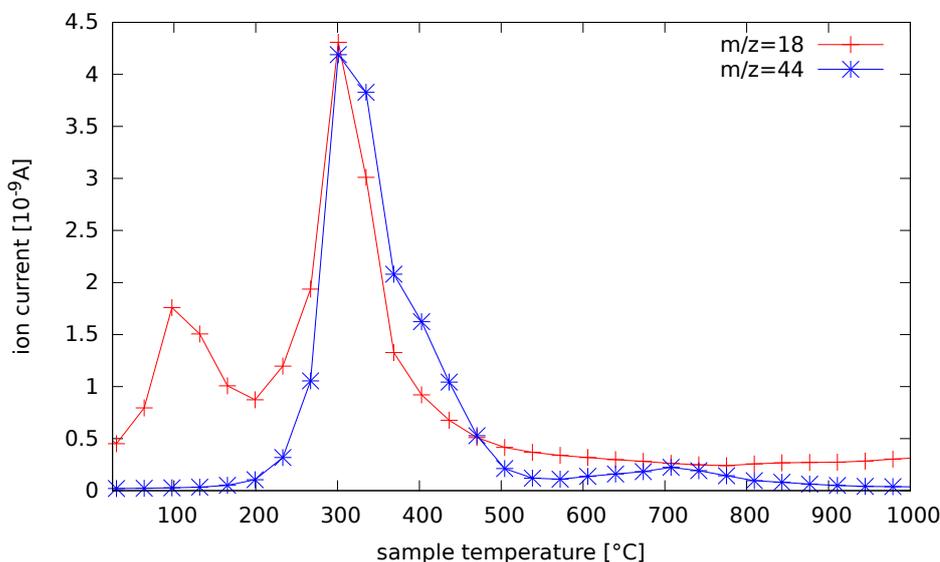


Abb. 8: Verlauf der Massenspektrometriemessung von H₂O (m/z = 18) und CO₂ (m/z = 44). Der Verlauf zeigt zwei deutliche Massenverluste (100°C, Verlust von H₂O und 320°C, Verlust von CO₂), sowie einen weiteren, weniger stark ausgeprägten Effekt bei 720°C (Verlust von CO₂).

Fig. 8: Mass spectrometry data of the degassing behaviour of H₂O (m/z = 18) and CO₂ (m/z = 44). The curve shows two distinct signals at 100°C attributed to the loss of H₂O and at 320°C attributed to the loss of CO₂ as well as a smaller one at 720°C (loss of CO₂).

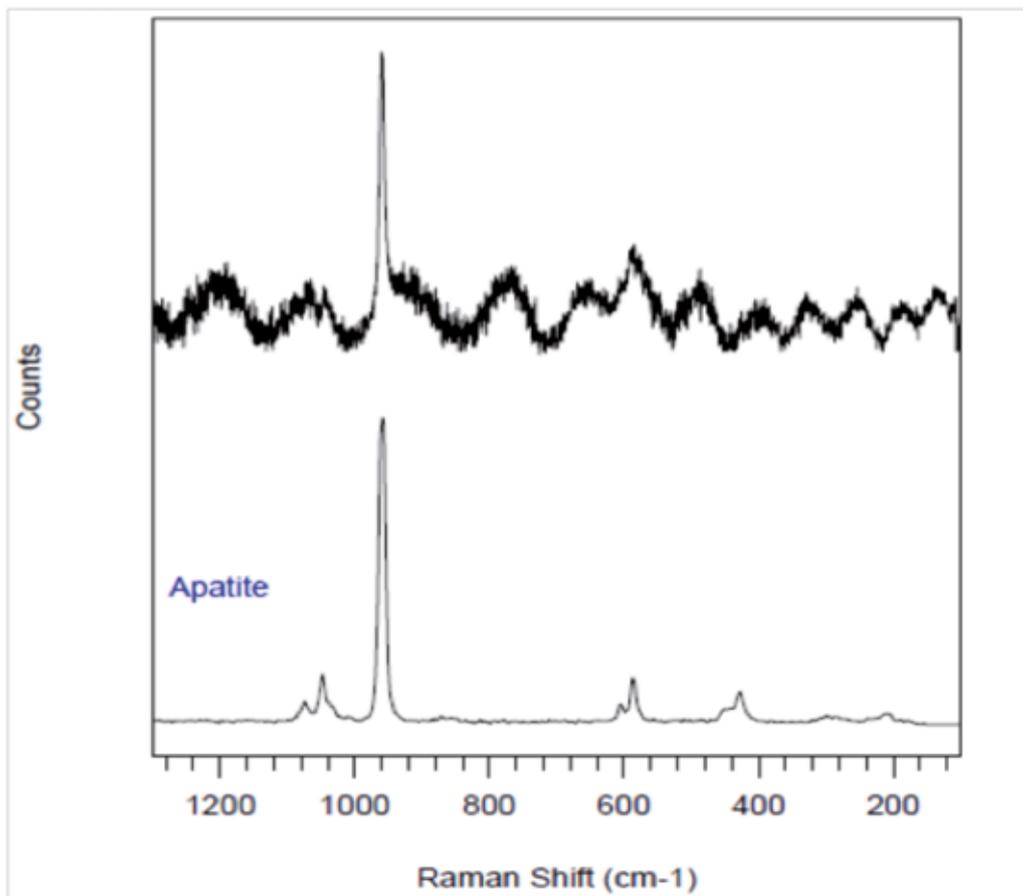


Abb. 9: RAMAN-Auswertung des Schafs-Knochen (oberes Spektrum); Vergleich mit Apatit (unteres Spektrum).

Fig. 9: Raman spectroscopy of a sheep bone (black) and its comparison with apatite.

Während der Verbrennung von Knochen kommt es nicht nur zur Rekristallisation von Hydroxylapatit sondern auch zum thermisch gesteuerten Wachstum der Hydroxylapatitkristalle. Piga et al. (2008) führten eine Kalibration der Kristallitgröße als Funktion der Temperatur (200-1000°C) und der Brenndauer (0,18 und 60 Minuten) an menschlichen Knochen durch. Die Untersuchungen zeigten, dass die Kristallitgröße stark ansteigt (Abb. 12). Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

wurde an einer Rinderknochenprobe aus Weer die Kristallitgröße bestimmt und es ergaben sich Kristallitgrößen von 300-380 nm was einer Temperatur von >750°C bei einer Brenndauer unterhalb einer Minute oder >650°C bei einer Brenndauer von 60 Minuten entspricht (Abb. 13). Diese Temperaturen stimmen mit Abschätzungen von Holzgefeuerten Feuern (650-800°C) sehr gut überein (Livingstone Smith 2001).



Abb. 10: Rinderknochenfragmente aus Weer-Stadlerhof (Töchterle, 2010).
Fig. 10: Bovine bone fragments from Weer-Stadlerhof (Töchterle, 2010).

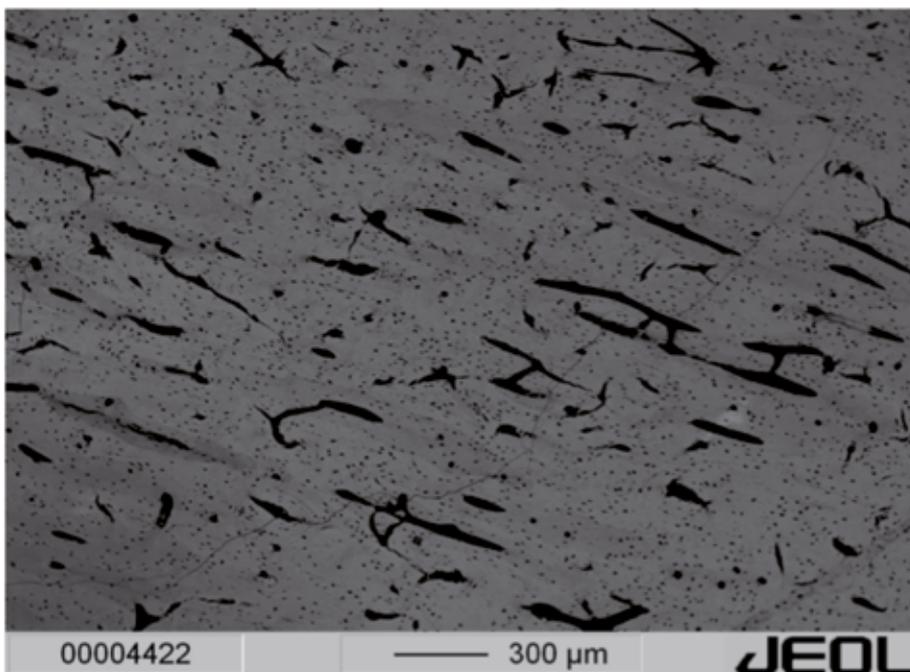


Abb. 11: BSE Bild eines Rinderknochens, Fundstelle Weer-Stadlerhof. Gut zu erkennen sind die Schrumpfungsrisse im Knochen.
Fig. 11: BSE image of a bovine bone fragment from Weer-Stadlerhof. Note the visible fractures due to shrinking.

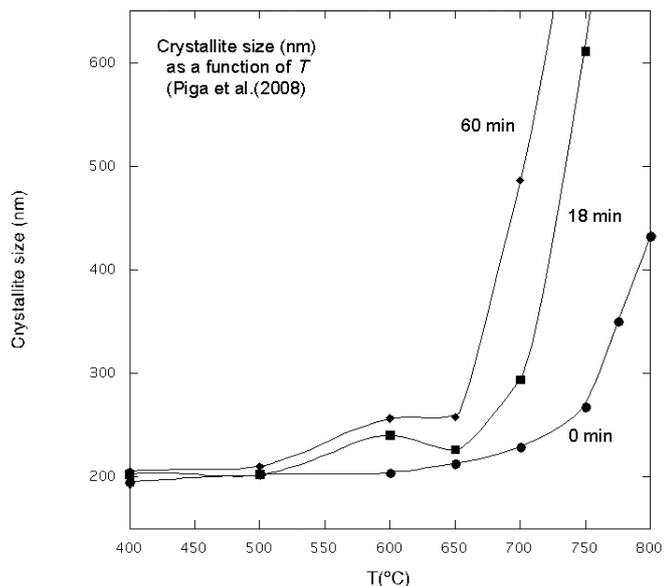


Abb. 12: Variation der Kristallitgröße von menschlichem Knochenapatit als Funktion der Temperatur und Brenndauer nach Piga et al. (2008).

Fig. 12: Crystallite size variation of human bone apatite as function of temperature and firing duration according to Piga et al. (2008).

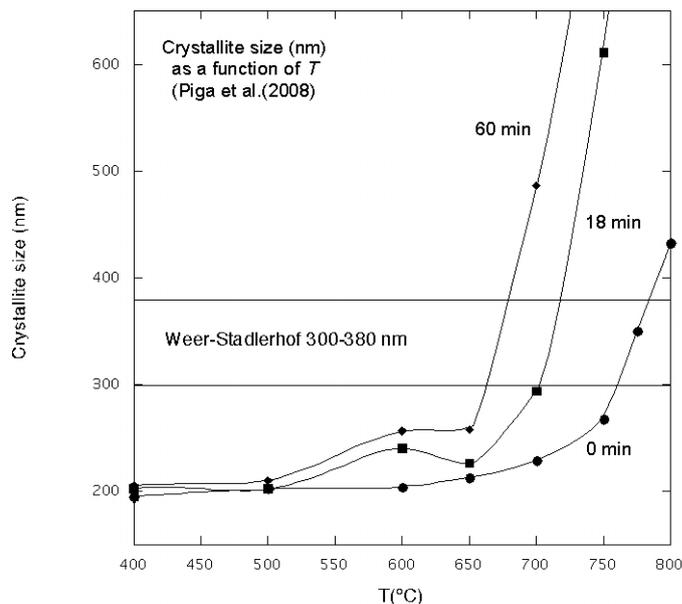


Abb. 13: Variation der Kristallitgröße von Rinderknochenapatit aus Weer-Stadlerhof als Funktion der Temperatur und Brenndauer nach Piga et al. (2008).

Fig. 13: Crystallite size variation of apatite from bovine bones from Weer-Stadlerhof as function of temperature and firing duration according to Piga et al. (2008).

Zusammenfassung

Diese Studie untersucht das thermische Verhalten von tierischen Knochen und die Auswirkungen von Temperatur auf die Kalzifizierung der Knochenfunde. Im Zuge dieser Arbeit wurden „frische“ Knochen und Knochen von der bronzezeitlichen-Opferungsstelle Weer-Stadlerhof thermisch untersucht. DTA-TGA, Hoch-T XRD und verschiedene thermische Versuche wurden an Kuh-, Schaf-/Ziege- und Schweineknochen durchgeführt. Die Hoch-T XRD Experimente zeigen dass

das Knochenmaterial bei tiefen Temperaturen hauptsächlich aus schlecht kristallisiertem Apatit besteht der bei höheren Temperaturen in Hydroxylapatit umgewandelt wird. Die Größe der Kristallite der verbrannten Rinderknochen weist auf Temperaturen > 650°C hin. Die DTA-TGA Experimente zeigen, dass bei circa 320-350°C der größte Teil des organischen Materials entgast. Durch die Untersuchung der Knochenfragmente können so Rückschlüsse auf die Knochenart (Mensch/Tier) und die Feuerungsbedingungen und daher auch auf das Kultverhalten gezogen werden.

Literaturverzeichnis

- Bonucci, E., Graziani, G. (1975): Comparative thermogravimetric X-ray diffraction and electron microscope investigations of burnt bones from recent, ancient and prehistoric age. – *Atti del Accad. Nazionale. Linc.*, 59, 517-32.
- David, P.K. (1969): Thermoanalytical study of human bone remains. – *A Móra Ferenc Múzeum Évkönyve*, 5.
- Dimović, S., Smičiklas, I., Plečaš, I., Antonović, D., Mitrić, M. (2009): Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. – *J. Haz. Mat.*, 164, 279-287.
- Grosskopf, B. (2004): Leichenbrand-Quellenmaterial zur Rekonstruktion vorund frühgeschichtlicher Populationen und ihrer Funeralpraktiken. – Unveröff. Diss. Universität Leipzig.
- Heiss, A. (2008): Weizen, Linsen, Opferbrote – Archäobotanische Analysen bronze- und eisenzeitlicher Brandopferplätze im mittleren Alpenraum. – Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften 214.
- Herrmann, B., Grupe, G. (1988): Trace element content in prehistoric cremated human remains. – Trace elements in environmental history. Springer Berlin Heidelberg, 91-101.
- Holck, P. (1987): Cremated Bones. – *Antropol. Skrift. nr. 1* Anatom. Inst. Universitetet i Oslo.
- Livingstone-Smith, A. (2001): Bonfire II: the return of pottery firing temperatures. – *J. Archaeol. Sci.*, 28, 991-1003.
- Mäder, A. (2002): Die spätbronzezeitlichen und spätlätenezeitlichen Brandstellen und Brandbestattungen in Elgg (Kanton Zürich). Untersuchungen zu Kremation und Bestattungsbrauchtum. – *Zürch. Arch.*, 9 (Zürich/Egg).
- Mandl, F., Stadler, H. (2010): Archäologie in den Alpen. Alltag und Kult. – *Forschungsber. ANISA 3/Nearchos* 19.
- Nelle, O. (2003): Woodland history of the last 500 years revealed by anthracological studies of charcoal kiln sites in the Bavarian Forest, Germany. – *Phytocoenologia* 33, 667-682.
- Oeggli, K. (2013): Die Vegetations- und Siedlungsgeschichte im mittleren Unterinntal seit dem Neolithikum. – In: Oeggli, K., Schaffer, V. (Hrsg.), *Montanwerke Brixlegg AG, Cuprum Tyrolense – 5550 Jahre Bergbau und Kupferverhüttung in Tirol*, 29-54.
- Peters, F. (2010): The structure of bone studied with synchrotron X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermal analysis. – *Thermochim. Acta*, 131-138.
- Piga, G., Malgosa, A., Thompson, T.J.U., Enzo, S. (2008): A new calibration of the XRD technique for the study of archaeological burned human remains. – *J. Archaeol. Sci.*, 35, 2171-2178.
- Pijoan, C., Mansilla, J., Leboeiro, I., Lara, V.H., Bosch, P. (2007): Thermal alterations in bones. – *Archaeometry*, 49, 713-727.
- Quatrehomme, G., Bolla, M., Muller, M., Rocca, J.P., Grévin, G., Bailet, P., Ollier, A. (1998): Experimental single controlled study of burned bones: contribution of scanning electron microscopy. – *J. Forens. Sci.*, 43 (2), 417-422.
- Riemer, H. (2005): Die Aschenaltäre aus dem Reitia-Heiligtum von Este im mitteleuropäischen und mediterranen Vergleich. – *Stud. Vor- Frühgesch. Heil.*, 4.
- Schibler, J., Deschler-Erb, S., Hüster Plogmann, H., Pöllath, N., Stopp, B. (2009): Fleischversorgung in Fundstellen des bronzezeitlichen Bergbaus: Beispiele aus dem HiMAT-Projekt. – In: K. Oeggli/M. Prast (Hrsg.), *Die Geschichte des Bergbaus in Tirol und seinen angrenzenden Gebieten. Proceedings zum 3. Milestone-Meeting des SFB HiMAT vom 23.-26.10.2008 in Silbertal*, 91-107.
- Schütte, E. (1963): Mineralisation des Knochens als Stoffwechselprozeß. – *Verh. Dt. Ges. Path.*, 47, 31.
- Schwarz, S. A., Oeggli, K. (2013): Vegetation change during the Bronze Age studied in a multi-proxy approach: use of wood linked to charcoal analysis. – *Veg. Hist. Archaeobot.* 22, 493-507.
- Shipman, P., Foster, G., Schoeninger, M. (1984): Burnt bones and teeth: an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage. – *J. Archaeol. Sci.*, 11(4), 307-325.
- Steiner, H. (2010): Alpine Brandopferplätze. Archäologische und naturwissenschaftliche Untersuchungen. – *Forsch. Denkmal. Südtirol*, 5 (Trient).
- Stopp, B. (2008): Archäozoologische Untersuchungen. In: A. Mäder, *Die mittelbronzezeitlichen Gräber von Birrmenndorf-Rameren*. – *Zürch. Archäol.*, 24, 29-30.
- Stopp, B., Hüster Plogmann, B., Schibler, J. (2010): Production, Consumption and Ritual: the evidence of the animal bones in the Tyrolian area during the Bronze Age. – In: Anreiter, P. et al. (Hrsg.), *Mining in European History and its Impact on Environment and Human Societies – Proceedings for the 1st Mining in European History-Conference of the SFB HiMAT*, 215-219.
- Töchterle, U., Klaunzer, M., Staudt, M., Goldenberg, G., Tomedi, G. (2011): KG Weer, OG Weer, PB Schwaz. – *Fundber. Österr.*, 49, 441-442.
- Töchterle, U. (2013): Ein Vorbericht zu den laufenden Auswertungen der bronzezeitlichen Brandopferplatzdeponie Weer-Stadlerhof (Tirol). – In: Stadler, H., Leib, S., Gamon, T. (Hrsg.), *Brandopferplätze in den Alpen. Der Scheibenstuhl in Nenzing. Prearchos 3/Nenzing Schriftenr.* 6, 113-122.

- Töchterle, U., Tomedi, G. (2006): KG Weer, OG Weer, VB Schwaz. – *Fundber. Österr.*, 44, 2005 (2006), 487.
- Tomedi, G., Töchterle, U., Altenburger, A. (2006): Ein neu entdecktes Gräberfeld der Bronzezeit in Weer. – In: J. Zeisler/G. Tomedi (Hrsg.), *ArchaeoTirol Kleine Schriften*, 5, 65-73.
- Vezeli, M. (2002): Die Tierknochen aus den spätlatènezeitlichen Befunden. In: Mäder, A. (Hrsg.), *Die spätbronzezeitlichen und spätlatènezeitlichen Brandstellen und Brandbestattungen in Elgg (Kanton Zürich). Untersuchungen zu Kremation und Bestattungsbrauchtum.* – *Zürch. Archäol.*, 9 (Zürich/Egg).
- Wahl, J. (1981): Ein Beitrag zur metrischen Geschlechtsdiagnose verbrannter und unverbrannter menschlicher Knochenreste – ausgearbeitet an der Pars petrosa ossis temporalis. – *Zeitsch. Rechtsmed.*, 86(2), 79-101.
- Wahl, J. (1982): Leichenbranduntersuchungen. Ein Überblick über die Bearbeitungs- und Aussagemöglichkeiten von Brandgräbern. – *Prähist. Zeitschr.*, 57, 1-125.
- Wahl, J., Wahl, S. (1983): Zur Technik der Leichenverbrennung: I. Verbrennungsplätze aus ethnologischen Quellen. – *Archäol. Korr.*, 13, 513-520.
- Wahl, J., Wahl, S. (1984): Zur Technik der Leichenverbrennung: II. Verbrennungsplätze aus ethnologischen Quellen. – *Archäol. Korr.*, 14, 443-451.
- Weiss, R. M. (1997): Prähistorische Brandopferplätze in Bayern. – *Intern. Archäol.*, 35.
- Zohmann S., Forstenpointer, G., Galik, A. (2010): Die Tierreste vom Opferplatz St. Walburg im Ultental. – In: Steiner, H. (2010). *Alpine Brandopferplätze. Archäologische und naturwissenschaftliche Untersuchungen.* *Forsch. Denkmal. Südtirol*, 5 (Trient).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Geo.Alp](#)

Jahr/Year: 2016

Band/Volume: [012](#)

Autor(en)/Author(s): Bitterlich Lukas, Tropper Peter, Töchterle Ulrike, Schmidmair Daniela, Krüger Hannes, Stopp Barbara, Schwarz Anton Stefan

Artikel/Article: [Die Untersuchung kalzinierter Schaf/Ziegen-, Schweine- und Rinderknochen der bronzezeitlichen Brandopferdeponie Weer-Stadlerhof und deren Hoch-T Verhalten 5-22](#)