

Schlußbericht 2000

Th/U (Massenspektrometrische)-Datierung von archäologisch relevanten Karbonatablagerungen

Zuwendungsempfänger	Heidelberger Akademie
Projektleiter	Prof. Dr. G. A. Wagner
FKZ	03-WA9HE1
Laufzeit	01.01.97 bis 30.06.2000
Personalmittel	176.937,00 DM
Betriebsmittel	43.435,00 DM
Investition	0,00 DM
Zuwendung	220.372,00 DM

Anzahl der Ergebnisdarstellungen

<i>Diplomarbeiten</i>	: <u>0</u>	<i>Konferenzbeiträge</i>	: <u>6</u>
<i>Doktorarbeiten</i>	: <u>1</u>	<i>Publikationen in Zeitschriften</i>	: <u>6</u>
<i>Habilitationsschriften</i>	: <u>0</u>		

Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Datierung sekundärer Karbonate, wie Travertin, ist von großer Wichtigkeit, da häufig archäologisch bedeutende Funde, wie Werkzeuge und Knochenfragmente des frühen Menschen, darin konserviert sind. Travertine bestehen aus mehreren Calcitphasen: aus primär gebildeten feinkörnigem Mikrit sowie grobkörnigem Sparit und aus sekundär gebildetem Porenzement. Es wurde eine neue Technik zur präzisen und hochempfindlichen massenspektrometrischen $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierung von Travertin entwickelt. Sie ermöglicht die Mikro-Beprobung (~ 40 mg Material) und damit die Abtrennung der Mikrit- und Sparit-Phasen von Porenzement und detritischem Material. Anhand mineralogischer und geochemischer Untersuchungen, insbesondere auch Kathodolumineszenz, lässt sich eine Überprägung durch Sickerwässer erkennen. Diese neue Technik wurde auf mehrere Travertinvorkommen in Thüringen angewendet. Für die Vorkommen Burgtonna (105.000 bis 127.000 Jahre), Weimar-Ehringsdorf (190.000 bis 250.000 Jahre) und Bad Langensalza (7.100 bis 11.000 Jahre) konnte die Chronologie deutlich verbessert werden. Die Travertine von Bilzingsleben sind stark von Verwitterungsprozessen beeinflusst. Für die Bildung dieser Travertine, in denen auch Homo erectus mit ältesten Feuerspuren vorkommt, konnte ein Mindestalter 350.000 Jahren bestimmt werden. Mit der neu entwickelten Technik ist es nun möglich, eine zuverlässige Chronologie für das Auftreten des frühen Menschen in Mitteleuropa zu erstellen.

2. Sachbericht

2.1. Wissenschaftliche Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Mikro-Beprobungstechnik für Travertine entwickelt werden, die es ermöglicht, direkt die primärgebildeten Calcitphasen (Abb. 1) zu beproben.

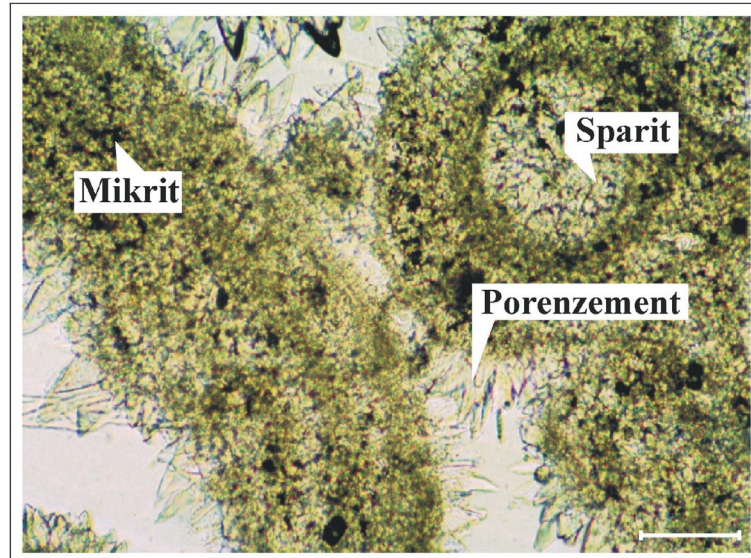


Abbildung 1 Burgtonna, Probe Bt1/4; die drei in allen Travertinproben vorkommenden Phasen: primärer Mikrit (dunkel), primärer Sparit (hell) und sekundärer Porenzement (spitze Kristalle). Balkenlänge 100 μm .

Die beiden primären Calcitphasen im Travertin, Mikrit und Sparit, werden dabei durch zwei unterschiedliche Prozesse gebildet. Sparite entstehen durch physikochemische Prozesse, wie Entgasung von CO_2 in turbulenten Gewässern; Mikrite dagegen in ruhigen Gewässern unter der Mitwirkung eines Biofilms, der aus Mikroorganismen auf einem pflanzlichen Substrat besteht. Die Entwicklung der Travertine stellt ein Wechselspiel dieser beiden Prozesse dar, wobei sie sich oft saisonal abwechseln. Da die Travertine ständig im Kontakt mit der Atmosphäre und Sickerwässern stehen, formt sich neben diesen beiden primären Phasen auch eine dritte sekundäre Calcitphase, nämlich Porenzement. Diese Porenzemente werden aus Sickerwässern in Porenhohlräumen in Travertin ausgefällt. Dabei kann Karbonat aus dem Travertin gelöst und an anderer Stelle wieder abgelagert werden. Aus diesen Befunden zeigt sich eine komplexe Entstehung der Travertine und das Zusammenwirken verschiedener Prozesse und Komponenten, von denen eine präzise Datierung abhängt. Neben organischen Resten werden auch immer Fremdminerale, wie Almosilikate, mit im Travertin abgelagert, die eine präzise Datierung erschweren.

Mit der neuen Mikro-Beprobungstechnik können die Proben direkt auf Auswirkungen solcher Prozesse bei der Entstehung untersucht werden. Als wichtige Voraussetzung mußte als erstes geklärt werden, ob eine Messung bei geringem Probenmaterial überhaupt gewährleistet ist. Dabei wurde über Verdünnungsexperimente festgestellt, daß Probenmengen von 30 bis 60 mg Material ausreichen, um eine Datierung zu ermöglichen.

Die neue Mikro-Beprobungstechnik besteht aus mehreren Schritten zur Charakterisierung und späteren Beprobung von Travertinproben.

1. Probennahme (Abb. 2): Es sollen möglichst frische und unverwitterte Travertinproben genommen werden. Auf Proben, die einen Verwitterungsüberzug zeigen, sollte verzichtet werden.



Abbildung 2 Weimar-Ehringsdorf; deutlich ist der Pariser Horizont als Grenze zwischen dem Unteren und Oberen Travertin zu erkennen.

2. Optische Charakterisierung der Proben: Die Proben werden mit Hilfe von optischen Methoden, wie Durchlichtmikroskopie und Kathodolumineszenzmikroskopie, auf die primären und sekundären Phasen untersucht. Mit der Kathodolumineszenz (Abb. 3) können zusätzlich diagenetische Veränderungen der Proben, wie einen Wechsel des Wasserchemismus und der Redox-Bedingungen, sichtbar gemacht werden.

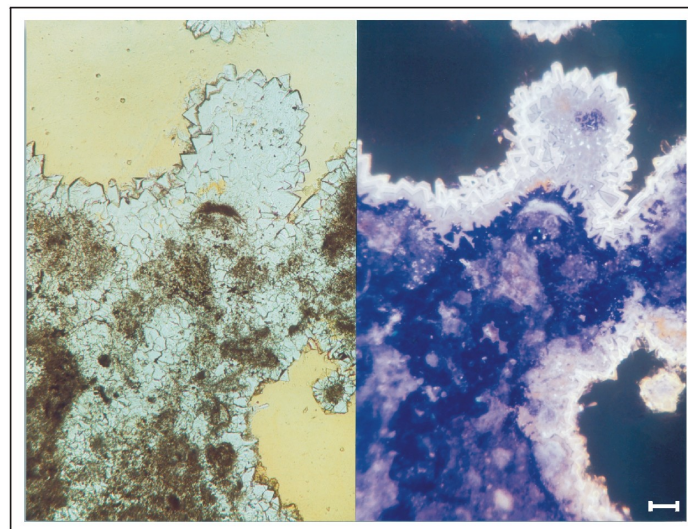


Abbildung 3 Bilzingsleben, Probe 2B11; typische Kathodolumineszenz der Travertine von Bilzingsleben. Es zeigt sich eine starke, teilweise zonierte Lumineszenz der Porenzemente und auch stärkere Lumineszenz der Mikrite (braun). Balkenlänge 100 μm .

3. Geochemische Charakterisierung der Proben: Mit Hilfe der AAS und einer Elektronenstrahl-Mikrosonde werden die Spurenelemente Mg, Sr, Mn, Fe und Al in den Travertinproben untersucht. Mg, Sr, Fe und Mn können dabei Ca im Karbonat ersetzen und lassen Rückschlüsse auf eine diagenetische Veränderung zu (Abb. 4). Al als Hauptbestandteil von Alumosilikaten

dient zusammen mit ^{232}Th als Detritusindikator.

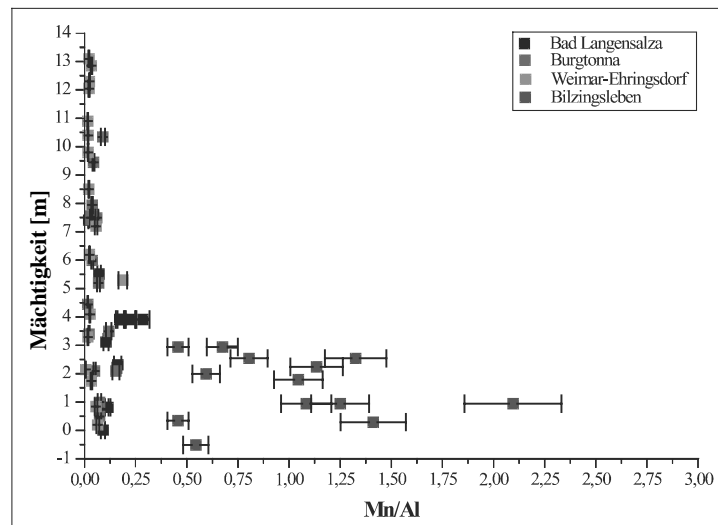


Abbildung 4 Mn normiert auf Al, aufgetragen gegen die Mächtigkeit. Deutlich ist ein Einfluß einer weiteren Quelle für Mn in Bilzingsleben zu erkennen. Die Vorkommen Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf zeigen nur detritische Verunreinigungen terrigenen Einflusses (um 0,009).

4. Mögliche Untersuchungen der Verteilung von Uran im Karbonat mittels Spaltspuren. Dabei zeigte sich, dass die Spaltspuren bis auf Bilzingsleben relativ homogen im Calcit verteilt sind. Da die Kornpräparate aus Calcit-Clustern (Abb. 5) bestehen, ist aber eine Bestimmung der Verteilung im einzelnen Calcitkristall nicht möglich.

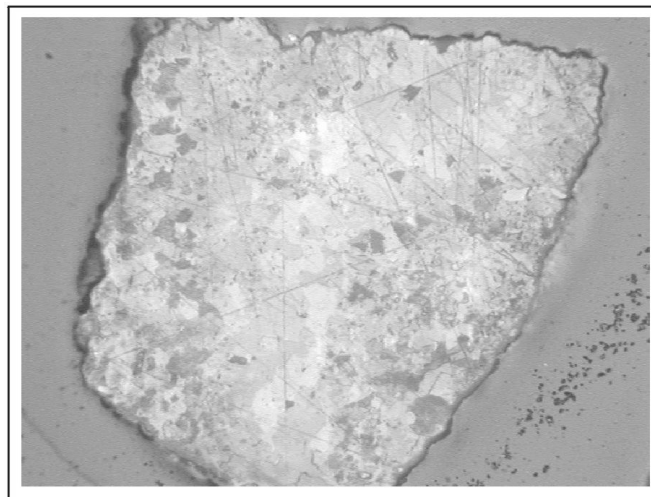


Abbildung 5 Probe aus Burgtonna (Bt1/4). Es ist deutlich zu erkennen, daß das Mineralkorn aus mehreren Subkörnern (unterschiedliche Lichtbrechung) aufgebaut ist (Cluster). Korngröße 125 bis 250 μm .

5. Falls sich ein positives Ergebnis für die untersuchten Proben ergibt, d.h. kein Einfluß von Sickerwässern oder anderen diagenetischen Prozessen vorhanden ist, kann mit einem Mikrobohrer Probenmaterial entnommen werden.

6. Uran und Thorium werden nach dem herkömmlichen Verfahren mit Hilfe von Ionenchromatographie getrennt und deren Konzentrationen mit einem Thermionen-Massenspektrometer bestimmt.

Die Datierungsergebnisse

Die neue Mikro-Beprobungstechnik wurde an den Travertinfundplätzen Bad Langensalza, Burgtonna, Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben angewendet.

Aus den optischen und geochemischen Untersuchungen ergab sich für die Fundplätze von Bad Langensalza, Burgtonna und Weimar-Ehringsdorf keine diagenetische Veränderung der Travertine. Vor allem in den Kathodolumineszenzaufnahmen zeigen diese Fundplätze ein einheitliches Bild mit einer schwachen Lumineszenz der Mikrite und keine Lumineszenz (nur intrinsische Lumineszenz) der Sparite und Porenzemente. Bilzingsleben dagegen zeigt eine komplexe diagenetische Geschichte. Die Kathodolumineszenz zeigt intensive Lumineszenz der Porenzemente und teilweise der Mikrite aufgrund einer Änderung in der Wasserchemie. Auch aus den Uran- und $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnissen ergeben sich eine komplexe Uranmobilisierung, die aus Akkumulation und Verlust von Uran besteht.

Für Bad Langensalza (Abb. 6) ergab sich ein Alter an der Basis des aufgeschlossenen Profils von 11 ka. Am Top des Profils zeigt der Travertin ein Alter zwischen 7,1 bis 8,7 ka, was möglicherweise das Ende der Travertinbildung in Bad Langensalza darstellt. Dabei zeigt der Travertin eine mittlere Wachstumsrate von 3,1 mm/a. Der Travertin zeigt einen deutlichen Wechsel zu einem langsameren Wachstum, der mit einem Wechsel im Travertintyp einhergeht. Es konnte die von Brunnacker et al. (1983) bestimmte Bildung der Travertine im Frühholozän bestätigt werden.

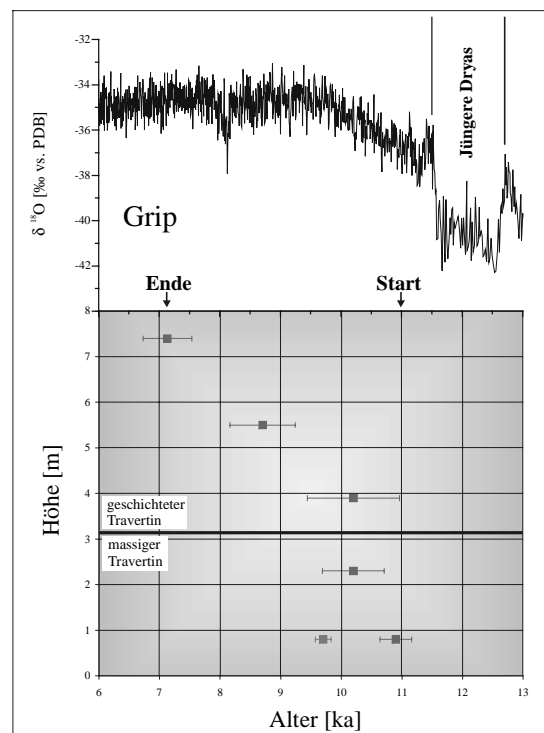


Abbildung 6 Die Alter von Bad Langensalza aufgetragen gegen die Tiefe, zusammen mit der Isotopenkurve des Holozäns aus dem GRIP Eisbohrkern (JOHNSEN et al., 1997, DANSGAARD et al., 1989). Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m.

Auch die Bildung der Travertine von Burgtonna (Abb. 7) im letzten Interglazial (MIS 5 oder Eem) konnte bestätigt werden. Dabei zeigten die Messungen der primären Phasen immer höhere oder identische Alter im Vergleich zu Gesamtgesteinsmessungen. Aus den Messungen der primären Phasen ergab sich ein genaueres Bild der Travertinentstehung. Im Süd- und im Nordfeld ergibt sich eine Bildung der Travertine um 125 ka. Alter um 125 ka zeigen im Nordfeld die Travertine von der Basis bis zum Top der Profile. Im Südfeld dagegen werden die Proben zum Top des Profils jünger und zeigen Alter um 105 ka. Die Alter im Südfeld zeigen einen Übergang vom Stadium 5.5 zum Stadium 5.3, obwohl im Gelände keine Anzeichen von der Abkühl-Episode 5.4 gefunden wurden. Möglicherweise zeigt sich in den jungen Altern auch schon der Einfluß des Deckschichtprofils, welches im Südfeld die untersuchten Profile überlagert. Brunnacker et al. (1983) haben für einen Travertin nahe des Deckschichtprofils ein Alter von 101 ka erhalten. Der Travertin von Burgtonna zeigt mit einer Wachstumsrate von 1 bis 1,3 mm/a im Südfeld und von 2,2 mm/a im Nordfeld ähnliche Werte wie in Bad Langensalza.

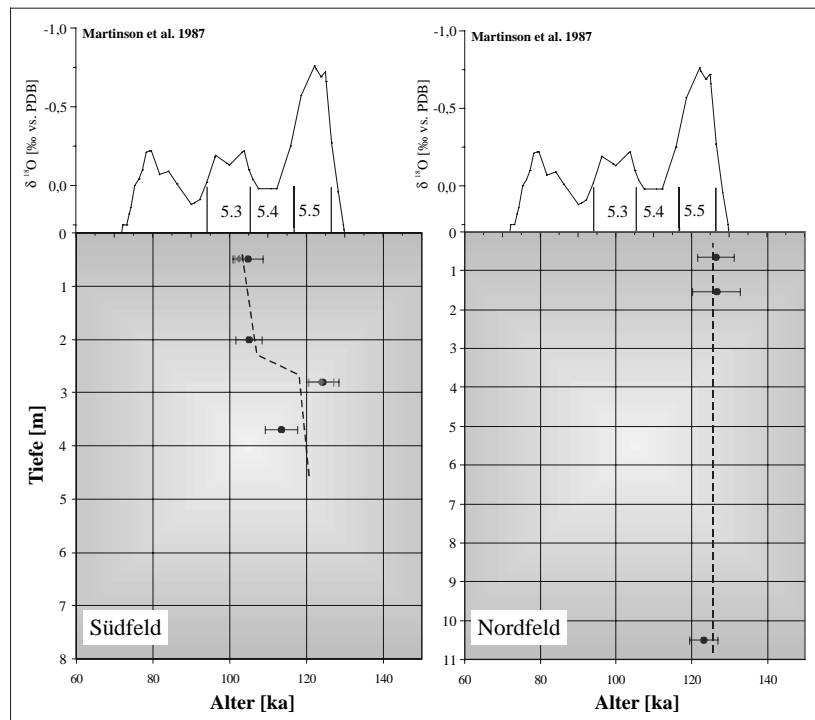


Abbildung 7 Die Alter aus den primären Phasen des Südfeldes und des Nordfeldes von Burgtonna, zusammen mit der Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987); blau = Alter der primäre Phasen, rot = Alter aus Isochrone. Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m.

Die Bildung des Travertins von Weimar-Ehringsdorf (Abb. 8), mit seinen archäologisch bedeutenden Funden, wie der Schädel eines *Homo erectus*, konnte bis jetzt nicht vollständig geklärt werden. Die bisherigen Daten streuen über einen Bereich von zwei Interglazialen. Die neuen Ergebnisse aus der Mikro-Beprobung der primären Phasen liefern für den Unteren Travertin ein mittleres Alter von 236 ka. Dies bedeutet eine Bildung zu Beginn des marinen Isotopenstadiums 7. Der Obere Travertin ergibt ein mittleres Alter von 198 ka, was eine Bildung möglicherweise im Stadium 7,3 nahelegt. Damit könnte der Pariser Horizont, ein Abtragungshorizont der nahen Hänge, in der Kälte-Episode 7,4 mit dem Temperaturminimum um etwa 225 ka entstanden sein.

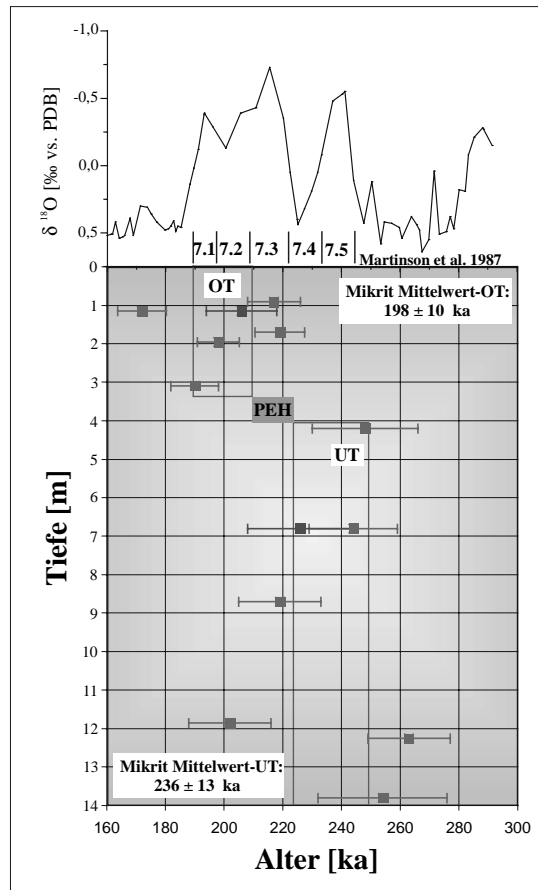


Abbildung 7. 1 Alter der primären Phasen aus Weimar-Ehringsdorf aufgetragen gegen die Höhe. Im oberen Teil der Abbildung ist die Isotopenkurve nach MARTINSON et al. (1987) aufgetragen. Die Travertinoberkante befindet sich bei 0 m. OT = Oberer Travertin, UT = Unterer Travertin und PEH = Pariser Horizont.

Trotz der vielen Anzeichen einer diagenetischen Veränderung der Travertine von Bilzingsleben, wie intensive Kathodolumineszenz und höhere Gehalte im Mn/Al-Verhältnis, wurden einige Proben der Terrasse II gemessen. Es ergaben sich für alle Proben $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse nahe dem radioaktiven Gleichgewicht, zwischen 1,0 und 1,2. Mit diesen Aktivitätsverhältnissen ließen sich keine Alter mehr berechnen. Aber es konnte ein Mindestalter der Travertinbildung von 350 ka abgeleitet werden, da sich nach dieser Zeit wieder radioaktives Gleichgewicht zwischen Mutter- und Tochternukliden eingestellt hat. Messungen von Travertinen der Terrassen I, III und IV, die sich zu unterschiedlichen Zeiten gebildet haben sollen, ergaben ähnliche $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse wie die Proben der Terrasse II. Auch hier sind keine Alter mehr berechenbar. Mit diesen Ergebnissen konnte die von Mania aufgestellte Stratigraphie für Bilzingsleben nicht bestätigt werden. Ein einfaches Uran-Austauschmodell zeigt, daß die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Terrassen von Bilzingsleben möglicherweise überschätzt und somit die Alter unterschätzt werden.

2.2 Tätigkeitsbericht

Es war das Ziel des Projekts, eine neue Technik zu entwickeln, um Travertine - die sich als Sinterkalke an Quellen ablagern - zuverlässig und präzise zu datieren. Bisherige Techniken erfüllten diese Forderung nicht. Quellen waren bevorzugte Aufenthaltsplätze für den frühen Menschen, so dass Travertine archäologisch und paläoanthropologisch wichtige Archive sind. Dies gilt insbesondere für die weltbekannten thüringischen Fundplätze Weimar-Ehringsdorf und Bilzingsleben.

Die Voraussetzungen für das Projekt waren aus drei Gründen außerordentlich günstig:

(1) Ein modernes Thermoionisations-Massenspektrometer einschließlich eines Aufbereitungslabors stand in der Forschungsstelle Radiometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften zur Verfügung.

(2) Die Probennahme der Travertine sowie die archäologische Interpretation der Ergebnisse erfolgte zusammen mit den Bearbeitern der Fundstellen, nämlich Prof. K.D. Jäger von der Universität Halle und Prof. D. Mania von der Universität Jena, so dass der archäologische Bezug des Projekts immer gegeben war.

(3) Das Projekt profitierte von anderen archäochronometrischen Untersuchungen an der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften.

Die Ablauf des Projekts entsprach im Wesentlichen seiner Planung. Zu Beginn wurden das Massenspektrometer für die speziellen Belange des Vorhabens optimiert und Verdünnungsexperimente durchgeführt, um die erforderliche Probenmenge zu minimieren, was eine entscheidende Voraussetzung für das Gelingen war. Die Proben wurden während zweier Geländeaufenthalte im März 1998 und September 1999 interaktiv mit der Analytik genommen. Durch Laborumzug in ein anderes Gebäude stand Anfang 1999 das Massenspektrometer und das Aufbereitungslabor für ca. 2 Monate nicht zur Verfügung. Die Analysen wurden im Frühjahr 2000 abgeschlossen. Die Dateninterpretation erfolgte parallel zur Analytik. Im Juli 2000 wurde der mit den Arbeiten hauptsächlich betraute R. Mallick an der Universität Heidelberg zum Dr. rer. nat. promoviert. Die Forschungsergebnisse werden z.Zt. für zwei Abschlusspublikationen, wobei eine in einer geowissenschaftlichen Zeitschrift und die andere in einer archäologischen Zeitschrift eingereicht wird, aufbereitet.

Bitte die nachfolgende Liste mit den Angaben auf dem Deckblatt des Zwischenberichtes abstimmen!

7. Liste der Publikationen mit Ergebnissen aus 2000

a) Fachzeitschriften und Bücher

b) Konferenzbeiträge

c) Diplomarbeiten, Dissertationen, Habilitationen

a)

Frank, N., Braun, M., Hambach, U., Mangini, A. & Wagner, G.A. (2000): Precise timing of Last Interglacial and Holstein Interglacial travertine growth episodes in central Europe. *Quaternary Research*, 54, 38-48

b)

HEIDELBERG, Kolloquium „Frühe Menschen in Mitteleuropa – Chronologie, Kultur, Umwelt“ (09.03. – 11.03.2000), Mallick, R., Mangini, A., Wagner, G.A.: Präzise U/Th-Datierung archäologisch relevanter Travertinvorkommen Thüringens

c) Dissertation: Ronzon Mallick (Promotionsprüfung am 26.07.2000)

„Entwicklung einer Mikrobeprobung zur Th/U-Datierung und Anwendung an quartären Travertinen aus dem Thüringer Becken – Universität Heidelberg, 162 Seiten

Literatur

- FRANK, N. (1997): Anwendung der Thermionen-Massenspektrometrie zur Uranreihen-Datierung pleistozäner, mitteleuropäischer Travertinvorkommen, Inaugural-Dissertation an der Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 132 S.,
 - KOBAN, CH. G. (1993): Faziesanalyse und Genese der quartären Sauerwasserkalke von Stuttgart, Baden-Württemberg, Profil 5, S. 47-118
 - MANIA, D. et al. (1997): Bilzingsleben V - Homo erectus- seine Kultur und Umwelt, Verlag Ausbildung + Wissen, Bad Homburg, Leipzig, 264 S.
 - TURI, B. (1986): Stable isotope geochemistry of travertines, in: Fritz, P. und Fontes, J. CH.: Handbook of environmental isotope geochemistry, Volume 2, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 557 S.
-