

**Untersuchung von  
(Spuren-)Elementkonzentrationsprofilen  
in archäologischer Keramik  
mittels Neutronenaktivierungsanalyse**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)

der

Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich – Wilhelms – Universität Bonn

vorgelegt von

Alexander Schwedt

aus

Essen

Bonn 2004



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Analytische Verfahren</b>	<b>3</b>
1.1 Allgemeines zu archäometrischen Keramikanalysen . . . . .	3
1.2 Neutronenaktivierungsanalyse . . . . .	4
1.3 Die Herkunftsbestimmung . . . . .	7
1.4 Röntgendiffraktometrie . . . . .	9
1.5 TL-Datierungen . . . . .	11
<b>2 Zur Problematik der Bodenlagerung</b>	<b>13</b>
2.1 Ansätze zum Studium von Verwitterungseinflüssen . . . . .	13
2.2 Vergleichende Studien . . . . .	14
2.3 Experimentelle Simulationen der Bodenlagerung . . . . .	15
2.4 Profilmessungen . . . . .	16
<b>3 Zur Mathematik von Konzentrationsänderungen</b>	<b>19</b>
3.1 Direkte und indirekte Konzentrationsänderungen . . . . .	19
3.2 Korrektur indirekter Konzentrationsänderungen . . . . .	20
3.3 Relative Konzentrationsänderungen . . . . .	21
3.4 Natürliche Inhomogenitäten . . . . .	22
<b>4 Vergleich von Oberflächen- und Kernproben</b>	<b>27</b>
4.1 Zur Idee des Projekts . . . . .	27
4.2 Individuelle Vergleiche einzelner Scherben . . . . .	29
4.3 Die Erdalkali-Elemente Ca und Ba . . . . .	33
4.4 Die Alkali-Elemente Na, K, Rb und Cs . . . . .	35
4.5 Die Seltenen Erden . . . . .	40

4.6	Die Actiniden Th und U . . . . .	45
4.7	Die Übergangsmetalle . . . . .	46
4.8	Sonstige Elemente . . . . .	49
4.9	Elementkorrelationen . . . . .	51
4.10	Einfluß auf die Gruppierung der Daten . . . . .	56
4.11	Abschließende Bemerkungen . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Zum Einfluß des Brennens</b>	<b>63</b>
5.1	Das Experiment . . . . .	63
5.2	Sesk T1 . . . . .	66
5.3	Midw T . . . . .	69
5.4	Olym T2 . . . . .	72
5.5	Theb T1 . . . . .	76
5.6	Witt T . . . . .	79
5.7	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Analcim-Kristallisation und Elementprofile</b>	<b>85</b>
6.1	Die Problematik . . . . .	85
6.2	Zur Archäologie der Proben . . . . .	86
6.3	Charakterisierung der Fragmente als Ganzes . . . . .	88
6.4	Ergebnisse der Profiluntersuchung . . . . .	91
6.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	97
6.6	Auswirkungen auf TL-Analysen . . . . .	98
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Rechnungen zu Kapitel 3</b>	<b>101</b>
A.1	Die Größe indirekter Änderungen . . . . .	101
A.2	Relative Änderungen . . . . .	102
<b>B</b>	<b>Daten zu Kapitel 4</b>	<b>103</b>
B.1	Probenliste . . . . .	103
B.2	NAA-Rohdaten der Proben . . . . .	106
<b>C</b>	<b>Rohdaten zu Kapitel 6</b>	<b>119</b>

C.1 Cal Ros de les Cabres . . . . .	120
C.2 Sa Mesquida . . . . .	123
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>128</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>Danksagung</b>	<b>139</b>



# Einleitung

Die Archäometrie, der Einsatz naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden zur Lösung archäologischer Fragestellungen, gewinnt in der modernen Archäologie zunehmend an Bedeutung. Oft lassen sich so ergänzend zu rein archäologischen Verfahren Aussagen über untersuchte Artefakte treffen, anhand derer die archäologische Einstufung weitgehend unabhängig überprüft werden kann.

Die untersuchten Objekte selbst erfordern ihrerseits vom naturwissenschaftlichen Bearbeiter eine Anpassung seiner Arbeitsweise: Ist es oftmals Inhalt experimentell-naturwissenschaftlicher Forschung, unter fest definierten experimentellen Bedingungen an einer wohlbekannten Probe Änderungen herbeizuführen, diese zu quantifizieren und mit den Parametern des Experimentes in Beziehung zu setzen, so beschränkt sich die Arbeit des Archäometers zwangsläufig meist auf die Beobachtung und Interpretation des Endzustandes diverser anthropogener und natürlicher Prozesse, die allerdings zum Meßzeitpunkt oft nur schlecht oder gänzlich unbekannt sind. Darüber hinaus sind die untersuchten Objekte naturgemäß von ihren Produzenten nie für die wissenschaftliche Untersuchung vorgesehen gewesen, so daß sie schon von Anfang an alles andere als wohldefinierte Proben darstellen.

So kommt es, daß die archäometrischen Meßapparaturen – in der Regel analytisch auf dem Stand der Zeit – zwar sehr gute Daten liefern, die Interpretation dieser Daten aber nur unter gewissen Annahmen über den Anfangszustand und die Veränderungen des Artefaktes in der Zeit zwischen seiner Produktion und der Analyse möglich ist.

Diese Annahmen bedürfen natürlich ihrerseits wieder der Überprüfung. Da jedoch auch dies experimentell mitunter kaum möglich ist, und sich Anzeichen für eine Ungültigkeit zumeist erst mit wachsender Datenmenge ergeben, kann es passieren, daß eine solche Überprüfung erst erfolgt, wenn die Meßapparatur schon seit Jahren Daten produziert. Eine solche Überprüfung, speziell der Annahme der Unveränderlichkeit des gemessenen Spurenelementmusters während der Bodenlagerung der Artefakte, ist deshalb Inhalt der vorliegenden Arbeit.





# Kapitel 1

## Analytische Verfahren zur Untersuchung archäologischer Keramik in Bonn

### 1.1 Allgemeines zu archäometrischen Keramikanalysen

Unter den Objekten, die bei archäologischen Grabungen anfallen, nimmt die Keramik eine besondere Stellung ein, da sie nahezu bei jeder Grabung und in fast allen Kulturen auftritt. Diese Häufung hat dazu geführt, daß bereits von archäologischer Seite eine Vielzahl von Klassifizierungs- und Datierungsmethoden entwickelt wurden, die auf der Beschreibung von Keramik beruhen.

Aber auch von naturwissenschaftlicher Seite trägt die Keramik als erster Kunststoff der Menschheitsgeschichte [Rice87] bei weitem den höchsten Informationsgehalt unter den archäologischen Fundobjekten. Die naturwissenschaftlich adressierbaren Fragen betreffen dabei vor allem die Herkunft, die Herstellungstechnologie, das Alter und z. T. den Gebrauch der Gefäße. Über die Herkunft können weitere Rückschlüsse auf die Handelsbeziehungen einer Kultur zu anderen Kulturen gezogen werden, über die Herstellungstechnologie auf den allgemeinen Entwicklungsstand der produzierenden Kultur.

Die Verfahren, die zur Lösung dieser Fragestellungen vor allem eingesetzt werden, sind

- *Herkunft:*  
Analyse der chemischen Zusammensetzung, vor allem der Spurenelemente, die als charakteristisch für den Herkunftsort angesehen werden (s.u.);  
Petrographische Analyse der Einschlüsse oder Magerungsbestandteile und Vergleich mit geologischen Proben
- *Technologie:*  
Erkennung intentioneller Veränderungen der Tonmasse durch chemische Analyse, vor allem der Hauptelemente, und mikroskopische Untersuchungen des Scherbens; Bestimmung der Brenntemperatur und der Brennatmosfera über die mineralogische Zusammensetzung und über Nachbrennversuche

- *Datierung:*

Messung der Energiedeposition durch natürliche Radioaktivität in bestimmten Mineralkörnern innerhalb der Keramik

Das Hauptarbeitsgebiet der Bonner Archäometriearbeitsgruppe ist dabei die Herkunftsbestimmung. Seit 1983 ist eine Anlage zur instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) in Betrieb, die vorwiegend zur Analyse und Herkunftsbestimmung von archäologischer Keramik genutzt wird. Da die Anlage weitgehend automatisiert ist, ist ein Durchsatz von derzeit 72 Proben pro Monat möglich.

Ergänzend zur NAA konnte 2001 eine Anlage zur Röntgendiffraktometrie (XRD) in Betrieb genommen werden, mit der ausgewählte Proben auf ihre Mineralzusammensetzung hin untersucht und ihre Brenntemperaturen abgeschätzt werden können.

Das Feld der Datierung ist in der Bonner Arbeitsgruppe selbst nicht vertreten, allerdings werden immer wieder auch Proben im Auftrag von auswärtigen Thermolumineszenz (TL) - Labors zur Konzentrationsbestimmung der natürlichen Radionuklide mit der NAA analysiert, so daß die in Bonn gewonnenen Daten auch Einfluß auf diese Meßmethode haben. Alle drei Methoden werden daher im Folgenden beschrieben.

## 1.2 Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse benötigt im Gegensatz zu manchen chemischen Analysen geringe Probenmengen trotz hoher Präzision und Genauigkeit, wodurch sie sich zur Analyse archäologisch oder kunsthistorisch wertvoller Objekte besonders gut eignet. Dabei können gleichzeitig ca. 30 Elemente bis in den sub-ppm Bereich gemessen werden. Standardmäßig werden in Bonn 80 mg Probenmaterial verwendet (s. auch [Hein93]). Erfahrungsgemäß führt diese Menge zu reproduzierbaren und somit für den Scherben repräsentativen Ergebnissen, solange keine inhomogen verteilten Einschlüsse spurenelementreicher Mineralkörnchen vorhanden sind (für diesen Fall s. [Brom76]).

Im Regelfall wird diese Probenmenge (oder falls möglich auch mehr zugunsten eventueller Wiederholungsmessungen) nach Reinigung der Scherbenoberfläche mit einem flachen Korundbohrer auf der zumeist uninteressanten Innenseite der Scherbe entnommen, wo nach der Probennahme eine Mulde von ca. 1 cm Durchmesser und 1 mm Tiefe zurückbleibt (vgl. Abb. 1.1). Gelegentlich kommt es allerdings vor, daß von archäologischer Seite nur ein Bruchstück zur Verfügung gestellt wird, das zum Bohren zu klein ist. In diesem Fall wird die Scherbe als Ganzes gemörsert, nachdem die Oberfläche zuvor mit einer Diamantfeile gereinigt und, so gut es geht, von eventueller Glasur befreit wurde.

Das so entstandene Keramikpulver wird zusammen mit 60 mg Avicel, einer Zelluloseverbindung als Bindemittel, zu einer Pille gepreßt und in hochreine Aluminiumfolie verpackt. 36 solcher Pillen werden zusammen mit 7 Standardpillen (einer Leerpille, bestehend nur aus Avicel und der verpackenden Folie, zur Korrektur der Konzentrationen auf Beiträge aus Bindemittel und Verpackung; zwei Pillen mit 80 mg  $\text{CaCO}_3$  zur Bestimmung des Calciumgehaltes der Proben und vier Pillen mit der in Bonn verwendeten Standardkeramik bekannter Zusammensetzung) in einem 'Run' im Reaktor FRG-1 der GKSS Geesthacht bei einem thermischen Fluß von ca.  $6 \cdot 10^{13}$  Neutronen/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) 90 min lang bestrahlt.

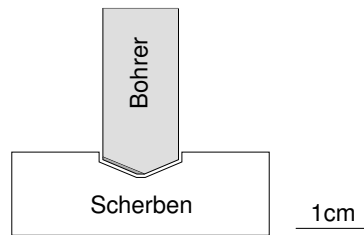


Abbildung 1.1: Zur Geometrie der Probennahme

Die dabei auftretenden Reaktionen sind zumeist von der Form



so daß aus dem im Labor beobachtbaren Zerfall von  $B$  nach  $C$ , bei welchem auch die gemessene  $\gamma$ -Strahlung auftritt, auf das Vorhandensein von  $A$  in der Probe geschlossen werden kann. Eine eventuelle Produktion von  $B$  über andere Kanäle ( $(n, \alpha)$ -,  $(n, p)$ - oder  $(n, \text{fiss.})$ -Reaktionen) kann später rechnerisch korrigiert werden (s. [Bei90], [Schw00]).

Nach einer Abklingzeit von ca. 3 Tagen werden die Proben zurück nach Bonn gefahren, wo dann nach folgendem Schema über einen Zeitraum von 4 Wochen von jeder Probe vier  $\gamma$ -Spektren aufgenommen werden:

Zeit nach EoB <sup>1</sup>	Meßdauer	Energiebereich	Detektor
4 – 7 Tage	2000 s	40 – 1800 keV	POPTOP
7 – 9 Tage	3000 s	10 – 400 keV	ETEC
17 – 20 Tage	5000 s	10 – 400 keV	ETEC
20 – 25 Tage	5000 s	40 – 1800 keV	POPTOP

Bei den Detektoren handelt es sich um zwei Germanium-Detektoren, und zwar um den Ortec GEM-30185-P (‘POPTOP’) für die Messungen 1 und 4, sowie den Intertechnique EGNC-2000 (‘ETEC’) für die niederenergetischeren Messungen 2 und 3.

Aus den gemessenen  $\gamma$ -Spektren lassen sich die gesuchten Elementkonzentrationen prinzipiell direkt bestimmen: Für die Linienzählrate einer Linie  $l$  des aus dem natürlichen Nuklid  $n$  entstandenen radioaktiven Nuklids  $n'$  zum Zeitpunkt  $t$  (seit EoB) der Messung gilt nach [Mom87]

$$I_{l,n}(t) = w_l \cdot \varepsilon_l \cdot t_{\text{live}} \cdot \left( \frac{d\Omega}{4\pi} \right) \cdot \int \Phi(E) \sigma_{n,n'}(E) dE \cdot \left( 1 - e^{-\lambda_{n'} t_B} \right) \cdot \frac{N_A W f_n K}{M} \cdot D_{n'}(t) \quad (1.2)$$

<sup>1</sup>engl.: End of Bombardment, Ende der Bestrahlung

Dabei sind

$w_l$	die $\gamma$ -Ausbeute der Linie $l$ pro Zerfall von $n'$ ,
$\varepsilon_l$	die Nachweiswahrscheinlichkeit der Apparatur für einfallende Quanten der Linie $l$ ,
$t_{\text{live}}$ $d\Omega/4\pi$	der Anteil der Livezeit an der Meßdauer, der Raumwinkelfaktor,
$\Phi(E)$ $\sigma_{n,n'}(E)$ $\int \dots dE$	der Neutronenfluß bei der Energie $E$ , der Wirkungsquerschnitt der $n'$ erzeugenden Neutroneneinfangsreaktion des Nuklids $n$ , und damit die Reaktionsrate pro Kern des Isotops $n$ ,
$\lambda_{n'}$ $t_B$ ( $1 - \dots$ )	die Zerfallskonstante des erzeugten radioaktiven Nuklids $n'$ , die Dauer der Bestrahlung, und damit der Bestrahlungszeitfaktor,
$N_A$ $W$ $f_n$ $K$ $M$ $N_A W f_n K / M$	die Avogadrokonstante, die Probenmasse, die relative Isotopenhäufigkeit des Isotops $n$ , die Konzentration des natürlichen Ausgangselements, das Atomgewicht des Ausgangselements, und damit die Zahl der Nuklide $n$ in der Probe und
$D_{n'}(t)$	schließlich der Zerfallsfaktor des entstandenen radioaktiven Isotops.

Entsteht das gemessene  $\gamma$ -Quant direkt aus dem Zerfall des Nuklids  $C$  aus (1.1), ist der Zerfallsfaktor einfach gegeben durch

$$D = e^{-\lambda_C t}. \quad (1.3)$$

Dabei ist  $t$  nach [Bei90] die Zeit, nach der genau die Hälfte der insgesamt während der Meßdauer zerfallenden Kerne des betreffenden Nuklids zerfallen sind. Es gilt

$$t = t_{\text{Meßbeginn}} + \frac{\ln 2 - \ln(1 + e^{-\lambda_C t_{\text{Meßzeit}}})}{\lambda_C}. \quad (1.4)$$

Für die Zusammenhänge, falls das gemessene  $\gamma$ -Quant aus  $C$  über einen Mutter-Tochter-Zerfall entsteht, siehe [Bei90].

In der Praxis wird die Konzentration eines Elements in einer vermessenen Probe meistens aber nicht über Glg. (1.2) bestimmt, da die eingehenden Größen z. T. sehr ungenau bekannt sind. Stattdessen wird die gemessene, auf EoB zurückgerechnete und auf das Probengewicht normierte Zählrate innerhalb fest vorgegebener Kanäle mit der unter gleichen Bedingungen bestrahlten, vermessenen und zurückgerechneten Zählrate einer Standardkeramik ('Bonn-Standard') verglichen, deren Zusammensetzung bekannt ist.

Es gilt dann:

$$\left[ \frac{I_{l,n}(t_{\text{EoB}})}{K} \right]_{\text{Probe}} = \left[ \frac{I_{l,n}(t_{\text{EoB}})}{K} \right]_{\text{Standard}} \quad (1.5)$$

Auf diese Art und Weise werden in Bonn standardmäßig die Konzentrationen der 31 Elemente As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Ga, Hf, K, La, Lu, Mo, Na, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, W, Yb und Zn gemessen. Von dieser Konzentrationsbestimmung ausgenommen sind die Elemente Ca (Konzentrationsbestimmung über Vergleich mit den  $\text{CaCO}_3$ -Pillen) sowie Se, Zr, Au und Pr, die im Bonn-Standard nicht in ausreichender Menge vorhanden sind. Die Konzentration der letzten vier Elemente wird über Glg. (1.2) bestimmt, nachdem zuvor anhand einer stärkeren Linie der Neutronenfluß bestimmt wurde.

### 1.3 Grundannahmen und Realisierung der chemischen Herkunftsbestimmung

Seit den 1960er Jahren [Perl69] haben zahlreiche erfolgreiche Analysen gezeigt, daß die chemische Zusammensetzung von Keramik, insbesondere in den Spurenelementanteilen, dazu genutzt werden kann, die Herkunft der Keramik zu bestimmen.

Die Grundvoraussetzung für solche Herkunftsbestimmungen, das sogenannte “provenance postulate”, wurde am prägnantesten von Weigand *et al.* im Zusammenhang mit Analysen an Türkisen formuliert, “... *namely that there exist differences in chemical composition between different natural sources that exceed, in some recognizable way, the differences observed within a given source*” [Weig77].

Im Kontext chemischer Keramikanalysen muß diese Voraussetzung jedoch erweitert werden. Da der Ton oftmals erst nach gründlicher Aufbereitung durch den Töpfer zur Keramikproduktion eingesetzt wurde, kann es sein, daß die Variabilität unter den aus dem Ton einer einzelnen Lagerstätte hergestellten Gefäßen die Variabilität innerhalb der Lagerstätte selbst deutlich übersteigt, wenn für die unterschiedlichen Gefäße unterschiedliche Aufbereitungstechniken verwendet wurden.

Wenn aber der Ton innerhalb einer Lagerstätte eine homogene Zusammensetzung hat, und der Töpfer für verschiedene Gefäße eine *Tonmasse* verwendet, die er nach einer festen Aufbereitungsrezeptur aus dem Rohton hergestellt hat, so haben die fertigen Gefäße zwar vielleicht eine andere Zusammensetzung als der Rohton, aber ihre Zusammensetzung untereinander stimmt überein. Umgekehrt lassen sie sich anhand ihrer Zusammensetzung von Proben aus anderen Tonmassen, d. h. anderen Tönen oder dem gleichen Ton, allerdings unterschiedlich aufbereitet, durch Messung einer hinreichend großen Anzahl von Elementen unterscheiden.

Findet man also in den Analyseergebnissen Proben gleicher Zusammensetzung, so sind sie mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der gleichen Tonmasse hergestellt. Sind in einer solchen Gruppe von Proben gleicher Zusammensetzung nun Proben mit einem bekannten Produktionsort enthalten, z. B. Fehlbrände, kann die ganze Gruppe diesem Produktionsort zugewiesen werden, vorausgesetzt, der Ton wurde nicht über größere Distanzen verhandelt.

Um innerhalb der Analyseergebnisse solche Gruppen von Proben gleicher Zusammensetzung zu finden, wird in Bonn ein auf einer modifizierten Mahalanobis-Distanz als Dissimilaritätsmaß basierendes Filterverfahren eingesetzt ([Bei93], [Bei94]):

$$d^2 = \frac{1}{m-1} \cdot {}^t(\vec{x} - f\vec{y}) \cdot (S_x + f^2 S_y)^{-1} \cdot (\vec{x} - f\vec{y}). \quad (1.6)$$

Dabei sind  $\vec{x}$  und  $\vec{y}$  die zu vergleichenden Analyseergebnisse, aufgefaßt als Datenvektoren in einem Vektorraum, dessen Dimensionalität der Zahl der gemessenen bzw. beim Vergleich berücksichtigten Elemente  $m$  entspricht. Falls es um die Zuweisung zu einer schon bestehenden Gruppe geht, ist eins von beiden der entsprechende Vektor, bestehend aus den Gruppenmittelwerten.  $S_x$  und  $S_y$  sind die entsprechenden Varianz-Kovarianz-Matrizen, die für die einzelne Probe nur die Quadrate der statistischen Meßfehler als Diagonalelemente enthalten, für Gruppen entsprechen die Diagonalelemente den Quadraten der Standardabweichungen der Einzeldaten um die Gruppenmittelwerte. Die Kovarianzen werden allerdings nur in besonderen Fällen berücksichtigt, da die Matrixinversion überhaupt erst möglich ist, wenn die Gruppen mehr Proben enthalten als Elemente gemessen werden, und die Berechnung der Kovarianzen selbst nur sehr ungenau ist, wenn nicht mindestens etwa doppelt so viele Proben wie gemessene Elemente in der Gruppe enthalten sind [Bei93].

Vor dem Berechnung des  $d^2$  wird der Datenvektor  $\vec{y}$  über einen Faktor  $f$  dem zu vergleichenden Datenvektor  $\vec{x}$  bestmöglich angepaßt. Dadurch werden alle Effekte korrigiert, die die Konzentrationen aller Elemente gleichermaßen anheben oder absenken, z. B. Fehler bei der Bestimmung des Probengewichts oder Verdünnungen des Tons (s. auch Kap. 3). Der letztlich berechnete Wert der Dissimilarität ist das Minimum von  $d^2$  unter Variation von  $f$ .

Alles in allem stellt Glg. (1.6) nichts anderes dar als die Verallgemeinerung eines reduzierten  $\chi^2$ s unter Berücksichtigung der Fehler sowohl der Einzelprobe als auch der Streuung bereits gebildeter Gruppen und einer Korrektur auf kollektive Konzentrationsveränderungen wie sie auch in Kap. 3 besprochen werden. Letztere setzt die Zahl der Freiheitsgrade um 1 herab, was zu dem  $m-1$  im Normierungsfaktor führt. Insbesondere gehorcht  $d^2$ , unter der Annahme, daß die einzelnen Elementkonzentrationen innerhalb der Gruppe normalverteilt sind, den Gesetzen der  $\chi^2$ -Verteilung, so daß sich die berechneten Abstände direkt in Zugehörigkeitswahrscheinlichkeiten übersetzen lassen. Neue Proben werden einer Gruppe zugeordnet, wenn das zugehörige  $d^2$  kleiner als ein bestimmter Grenzwert ist, der meist so gewählt ist, daß 95% der Gruppe als zugehörig erkannt werden. Je nach Anzahl der Freiheitsgrade liegt dieser Grenzwert in der Regel bei 1.6. Mit den Mittelwerten einer so erweiterten Gruppe wird die Datenbank erneut nach passenden Proben durchsucht, solange bis keine zugehörigen Proben mehr gefunden werden.

Auf diese Art und Weise werden also Proben zusammengefaßt, die zum Zeitpunkt der Messung innerhalb gewisser Inhomogenitäten (s. Kap. 3) dieselbe Zusammensetzung haben, also aus einer nach der gleichen Aufbereitungsrezeptur hergestellten Tonmasse produziert wurden. Allerdings verbleiben bei den Analysereihen immer auch etwa 10% – 20% an Proben, die sich nicht gruppieren lassen. Deshalb scheint die Frage

gerechtfertigt, ob eine Herstellung aus der gleichen Tonmasse auch immer zu einer gleichen Zusammensetzung zum Zeitpunkt der Analyse führt, solche Einzelstücke also tatsächlich aus einer anderen, bis dato unbekanntem Tonmasse hergestellt wurden, oder ob das Zurückweisen dieser Proben fälschlicherweise geschieht.

Damit aus der gleichen Tonmasse hergestellte Proben zum Zeitpunkt der Analyse noch die gleiche Zusammensetzung zeigen, müssen neben der homogenen Zusammensetzung der Tonmasse noch einige weitere Voraussetzungen erfüllt sein:

So darf zum einen das Brennen des Tones selbst die Zusammensetzung des Gefäßes nicht ändern, da ansonsten bei unterschiedlichen Brenntemperaturen gebrannte Gefäße wiederum eine unterschiedliche Zusammensetzung hätten. Diese Annahme ist bislang in mehreren Brennexperimenten getestet worden (z. B. [Kili88], [Cogs96]).

Die hauptsächlich beobachteten Änderungen sind dabei das Verdampfen des auch im getrockneten Scherben noch enthaltenen Wassers aus der Tonmasse (bei 100 °C) sowie das Entweichen des in den Tonmineralen enthaltenen Kristallwassers (zwischen 400 °C und 600 °C). Auch das Entweichen von CO<sub>2</sub> aus der Zersetzung des oftmals enthaltenen Calcits ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) zwischen 600 °C und 800 °C führt zu Änderungen der Zusammensetzung. Diese Prozesse wirken sich aber auf die übrigen Elemente nur insofern aus, als daß ihre Konzentrationen durch den Verlust an Gesamtmasse gleichmäßig erhöht werden (s. auch Kapitel 3). Für den Spezialfall calcitreicher und NaCl-haltiger Tone berichten [Bea89] ein Entweichen von Li, K und Rb. Darüber hinausgehende Änderungen wurden bislang nur für einzelne Halogene (Br, Cl) berichtet [Cogs96], sowie für As (U. Wagner, mdl. Mittl.). Die einzigen Elemente des Bonner Elementsatzes, für die also bislang eine Verflüchtigung während des Brennens berichtet wurde, sind demnach As, und unter bestimmten Bedingungen K und Rb.

Weiterhin darf sich das Elementmuster durch den Gebrauch der Gefäße und während der Zeit der Bodenlagerung nicht verändern, da ansonsten je nach Umgebungsbedingungen unterschiedliche Zusammensetzungen am Ende der Bodenlagerung resultieren. Der große Erfolg vieler chemischer Herkunftsbestimmungen hat dazu geführt, daß diese Unveränderlichkeit insbesondere für den Spurenelementanteil zumeist stillschweigend angenommen wurde, zumal viele Überprüfungen dieser Annahme wiederum unter anderen fraglichen Annahmen durchgeführt wurden. Die Überprüfung dieser Voraussetzung speziell für den Bonner Elementsatz ist deshalb Ziel dieser Arbeit. Bisher durchgeführte Untersuchungen dieser Frage werden daher in Kapitel 2 gesondert beschrieben.

## 1.4 Röntgendiffraktometrie

Seit 2001 können die chemischen Analysedaten der Spurenelemente durch röntgendiffraktometrische Daten zur mineralogischen Zusammensetzung der Scherben ergänzt werden, die hauptsächlich von der Hauptelement-Zusammensetzung bestimmt wird. Für Keramiken sind dies im wesentlichen die Gehalte an Si, Al, Ca, Fe und Mg, in kleineren Anteilen auch Na, K, P, Ti und Mn. Bis auf Ca, Fe, Na, K und Ti sind dies alles Elemente, die mit der NAA in Bonn nicht gemessen werden können. Somit gestatten die XRD-Daten es, zumindest qualitativ ein generelleres Bild der Zusammensetzung

der untersuchten Keramik zu gewinnen, zumal über die Mineralzusammensetzung, wie eingangs erwähnt, auch Rückschlüsse auf die Brandführung, also die Herstellungstechnologie gewonnen werden können. Auch wurden einzelne Verwitterungsprozesse bereits intensiv mineralogisch untersucht, so daß aus dem Vorkommen bestimmter Mineralphasen Rückschlüsse auf eine Veränderung der Scherben im Boden gezogen werden können.

Die Röntgendiffraktometrie macht sich die Reflexion von Röntgenstrahlung an den einzelnen Netzebenen der Kristalle zunutze. Zwei an verschiedenen Netzebenen des Kristalls im Abstand  $d$  reflektierte Röntgenquanten der Wellenlänge  $\lambda$  interferieren unter einem Winkel  $\vartheta$  zwischen ein-/auslaufendem Strahl und reflektierender Ebene konstruktiv in  $n$ -ter Ordnung, wenn die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllt ist:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \vartheta \quad (1.7)$$

Bestrahlt man also eine pulverförmige Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung und dreht Pulver und Detektor gegen den einfallenden Strahl, wobei die Drehung des Detektors mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gegenüber der der Probe verläuft, so sind die Winkel, bei denen Interferenzmaxima auftreten, ein direktes Maß für die Netzebenenabstände der im Pulver enthaltenen Minerale. Damit sind sie letztlich auch ein Maß für die enthaltenen Minerale selbst, da die vorhandenen Netzebenenabstände charakteristisch für die jeweiligen Kristallstrukturen sind. Durch die zufällige Lage der Kristalle im Pulver ist bei hinreichender Probenmenge gewährleistet, daß zu allen möglichen Netzebenenabständen auch Kristalle in der entsprechenden geometrischen Anordnung innerhalb des Pulvers liegen.

Durch Vergleich der gewonnenen Diffraktogramme mit in der Literatur gegebenen Diffraktogrammen einphasiger Materialien können somit die in der jeweiligen Probe enthaltenen Mineralphasen bestimmt werden. Als Referenzquellen dienten dabei [Brind80], [Moor97], einzelne Datensätze der Datenbank PDF-2 des Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)<sup>2</sup> sowie eine im WWW verfügbare Datenbank des Instituts für Experimentelle Mineralogie der Russischen Akademie der Wissenschaften<sup>3</sup>.

Das zur Analyse eingesetzte Diffraktometer PW 1130 der Firma Philips wird mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  bei einer Betriebsspannung von 35 kV und einem Anodenstrom von 30 mA betrieben. Als Monochromator dient ein Ni-Filter im einfallenden Strahl. Der Winkelbereich wird üblicherweise in  $0.05^\circ 2\vartheta$  – Schritten durchfahren bei einer Meßzeit von 10 s pro Schritt.

Die Probe selbst wird ohne weitere Aufbereitung auf einen Si-Wafer als Probenhalter aufgebracht, dessen Oberfläche parallel zur kristallographischen (100)-Ebene geschnitten ist, so daß im untersuchten Bereich keinerlei Reflexionen auftreten. Er erbrachte unter einer Vielzahl ausprobiertter Materialien auch das geringste Untergrund-Diffraktogramm. Das Pulver wird ohne weiteres Bindemittel in eine Vertiefung gedrückt, so daß die bestrahlte Oberfläche hinreichend glatt ist. Steht nur wenig Probenmaterial zur Verfügung, wird

---

<sup>2</sup>Für die Möglichkeit der Einsichtnahme sei Herrn B. Barbier vom Mineralogischen Institut der Universität Bonn gedankt

<sup>3</sup><http://database.iem.ac.ru/mincryst/>



das Pulver durch Besprühen mit Ethanol auf einem glatten Stück Si-Wafer fixiert. Die Auswertung erfolgt rein qualitativ durch graphischen Vergleich mit idealisierten Referenzspektren aus besagten Quellen, gegebenenfalls kann der Mineralgehalt über die Zählrate einzelner Reflexionen im Diffraktogramm semi-quantifiziert werden. Eine weitere Quantifizierung ist wegen der Vielzahl schlecht zu kontrollierender Größen, die die Linienintensitäten beeinflussen, und der oftmals sehr kleinen Probenmengen nicht möglich.

## 1.5 TL-Datierungen

Da Thermolumineszenzdatierungen selbst in Bonn nicht durchgeführt werden, sollen hier nur die groben Prinzipien beschrieben werden (s. auch [Mom86]):

Keramik besteht aus Kristallen isolierender Materialien, deren elektronische Struktur im wesentlichen durch das Bändermodell beschrieben werden kann. Aufgrund von Kristallbaufehlern existieren in der Bandstruktur eine Reihe von Haftstellen, in denen Elektronen bei normalen Temperaturen mitunter eine sehr hohe Lebensdauer haben. Da diese Haftstellen durch die Energiezufuhr beim Brand gelöscht, und in der Folge durch Strahlung aus der Scherbe selbst (radioaktive Isotope) oder aber aus der Umgebung (kosmische Strahlung, radioaktive Isotope im umgebenden Boden) wieder neu besetzt werden, ist die Zahl der Elektronen auf den Haftstellen ein direktes Maß für die Zeit, die nach dem Brand bzw. der letzten Erhitzung vergangen ist.

Sie kann gemessen werden, indem die Probe erneut erhitzt wird. Dabei rekombinieren die auf den Haftstellen gebundenen Elektronen unter Aussendung von Licht ('TL-Signal'), dessen Intensität ein Maß für die gespeicherte Energie ist. Durch Bestrahlung mit künstlichen Dosen radioaktiver Strahlung kann das gemessene TL-Signal in eine äquivalente Dosis umgewandelt werden, die im Laufe der Zeit von der Scherbe absorbiert worden ist. Kennt man nun die Dosisrate der auf die Scherbe einwirkenden Strahlung, ergibt sich das Alter über

$$\text{Alter} = \frac{\text{äquivalente Dosis}}{\text{Dosisrate}}. \quad (1.8)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Reichweite der Strahlungsarten wird der Anteil der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung dabei von den radioaktiven Isotopen in der Scherbe selbst dominiert, insbesondere ihrem Gehalt an  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$ . Diese können wiederum aus den Gesamtgehalten an K, Th und U berechnet werden, wie sie beispielsweise von der NAA gemessen werden.



## Kapitel 2

# Zur Problematik der Bodenlagerung

### 2.1 Ansätze zum Studium von Verwitterungseinflüssen

Obwohl Keramiken im wesentlichen aus silikatischen Phasen bestehen, und damit den Gesteinen der Erdkruste ähneln, können geologische Verwitterungsstudien nur bedingt auf archäologische Keramik übertragen werden (vgl. [Free01]): So unterscheiden sich Keramiken von natürlichen Gesteinen vor allem durch ihre Feinkörnigkeit, ihre hohe Porosität und den höheren Gehalt an metastabilen Mineralphasen, die eine schnellere Verwitterung ermöglichen.

Daher haben sich in der Archäometrie drei eigene Ansätze zum Studium von Bodenlagerungseffekten auf die chemische Zusammensetzung von Keramik entwickelt, die im folgenden beschrieben werden sollen:

- **Vergleichende Studien:**  
Bei diesem Ansatz werden Proben vermessen, bei denen archäologische Gründe für die Annahme existieren, daß ihre Zusammensetzung anfänglich übereinstimmte. Werden bei der Analyse Abweichungen gefunden, werden sie als Effekt der Bodenlagerung interpretiert.
- **Experimentelle Simulationen der Bodenlagerung:**  
Hier wird keramisches Material mit bekannter Zusammensetzung unter definierten experimentellen Bedingungen dem Einfluß verschiedener Reagenzien ausgesetzt, und die Veränderung der Zusammensetzung wird beobachtet.
- **Profiluntersuchungen:**  
Bei diesem dritten Ansatz wiederum werden einem archäologischen Scherben Proben an verschiedenen Stellen (für gewöhnlich von der Oberfläche und aus tieferen Schichten) entnommen. Beobachtet man systematische Änderungen der Zusammensetzung zur Oberfläche hin, wird dies als Indiz für Änderungen während der Bodenlagerung gewertet.

Die bislang in der Literatur berichteten Untersuchungen, die diesen Ansätzen folgten, betrachten vor allem die den Röntgenfluoreszenzanalysen zugänglichen Haupt- und Nebenelementgehalte der Keramik, nur vereinzelt findet man auch Untersuchungen, die sich auf den Spurenelementgehalt beziehen.

Bevor in dieser Arbeit deshalb der dritte dieser Ansätze speziell für den Elementsatz der Bonner Neutronenaktivierungsanalyse besprochen wird, werden in den nächsten Abschnitten die prinzipiellen Eigenschaften und vor allem Risiken aller drei Ansätze sowie die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen beschrieben.

## 2.2 Vergleichende Studien

Vergleichende Studien nehmen zahlenmäßig unter den in der Literatur berichteten Projekten bei weitem den größten Raum ein. Die Stichhaltigkeit der archäologischen Annahme schwankt dabei stark:

So variieren die untersuchten Ensembles, für die eine ursprünglich identischen Zusammensetzung angenommen wird, von Fragmenten derselben Gefäßart und desselben Alters, die in der Abfallgrube desselben Töpfereiofens gefunden wurden, und bei denen Abweichungen im Elementmuster mit dem Auftreten spezieller Mineralphasen korreliert sind, die nur nach dem Brand entstanden sein können, bis hin zu dem Vergleich von nachmittelalterlicher und römischer Keramik von verschiedenen Fundorten in ganz Europa, für deren Produktion Ton aus derselben Tongrube postuliert wird.

Diese unterschiedliche Plausibilität der Annahme stellt auch das größte Risiko dieses Ansatzes dar. Selbst innerhalb der Töpfereiabfälle einer einzelnen Töpferei ist prinzipiell nicht auszuschließen, daß der Töpfer für verschiedene Gefäße Tonmassen benutzt hat, die er nach unterschiedlichen 'Rezepten' aus den verwendeten Rohmaterialien zubereitet hat.

Beispiele für diesen Ansatz gibt es in einer unüberblickbaren Vielzahl. Um nur einige zu nennen:

[Pic76] untersucht einen Satz von Amphoren des 1. Jhs. n. Chr. aus Aspiran und findet bei sonst gleichem Elementmuster bei einigen starke Absenkungen in den K-Gehalten. In einer zweiten Probenserie vergleicht er Proben aus Wrackfunden mit an Land gefundenen Proben und findet systematische Erhöhungen der Mg-Konzentrationen.

[Schn78] berichtet von Phosphor-Anreicherungen in Terra Sigillata, die in gedüngtem Boden lag.

[Olin78] führen Unterschiede in den Ca- und Cs-Gehalten, die sie an in Mittelamerika gefundenen Majolika messen, auf die Bodenlagerung zurück.

[Duf79] findet Beispiele für Kontaminationen in den K- und Mn-Konzentrationen unter der Keramik zweier Töpfereien in Argentan bzw. Montreuil-sur-Lozon.

[Lem81] führen weitere Untersuchungen an Wrackfunden durch und finden Anreicherungen in den Elementen Mg, Na und F, Konzentrationsabsenkungen jedoch für Ba, K, Rb und Cs. Auch bei Ca-reichen, überfeuerten Proben aus Bodenfunden finden sie Absenkungen von K verbunden mit Anreicherungen von Na.

[Rott81], [Rott82], [Rott83] und [Rott89] untersucht eine Reihe von jeweils gut bzw.

schlecht erhaltenen Scherben von der Römerzeit bis in die frühe Neuzeit, für die er die Benutzung desselben Tones aus einer Frechener Tongrube postuliert und die an mehreren Fundorten gefunden wurden. Er kommt durch den Vergleich dieser Proben untereinander zu dem Schluß, daß Ti und Zr grundsätzlich stabil sind, Si, K und Rb grundsätzlich ausgewaschen werden, Al, Fe, Ca, Mg, Mn und Na sich je nach Bodenumgebung entweder stabil oder löslich zeigen.

[Fran80] untersuchen einen Teil derselben Scherben, und kommen zu dem Schluß daß beobachtete Variabilitäten nicht auf die Bodenlagerung und den Erhaltungsgrad zurückzuführen sind.

[Pic91] berichtet von Anreicherungen in den Erdalkali-Elementen Ba und Sr in Sediment- bzw. Erzlagerstättenumgebung.

[Bux99], [Bux01a], [Bux02], u. a., berichten von mehreren Keramikgruppen, in denen in hochgebrannten Scherben eine Absenkung von K einhergeht mit einer Erhöhung der Na-Konzentrationen und einer Kristallisation des Zeolithen Analcim (s. auch Kap. 6). [Bux01a] berichtet innerhalb von Töpferiabfall eines bronzezeitlichen Töpferofens ferner von Absenkungen der Alkali-Elemente bei mittelhoch (ca. 950 °C) gebrannten Scherben, sowie bei niedriggebrannten Proben von einer Erhöhung der Cs-Konzentration durch Adsorption an den Tonmineralen.

## 2.3 Experimentelle Simulationen der Bodenlagerung

Deutlich seltener als vergleichende Studien lassen sich in der Literatur Bodenlagerungsexperimente finden. Wie bereits beschrieben, wird bei diesen die zu untersuchende Keramik experimentell dem Einfluß diverser Lösungen ausgesetzt, und die Zusammensetzung vor und nach dem Experiment wird verglichen. Um die starken Unterschiede hinsichtlich der Dauer von Experiment und realer Bodenlagerung zu kompensieren, werden jedoch meist andere experimentelle Parameter gewählt als in der Natur gegeben, z. B. wird die Keramik vor dem Experiment zu Granulat zerkleinert zwecks Vergrößerung der Oberfläche, die benutzten Lösungen sind oftmals konzentrierter als in der Natur, oder das Experiment wird bei höheren Temperaturen durchgeführt, um die Reaktionsraten zu erhöhen. Inwieweit diese Veränderungen die Vergleichbarkeit mit Prozessen wahren, die über Jahrtausende in natürlichen Böden stattfinden, muß fraglich bleiben.

So untersuchen [Hedg76] die Kationen-Austausch-Kapazität gebrannter Tone und stellen fest, daß die Austausch-Kapazität der Tonminerale für Ionen der Elemente Na, K, Mg, Ca, Ba und U bis zu Brenntemperaturen von etwa 1000 °C erhalten bleibt.

[Sege80] versetzen ein Granulat aus zermahlener Terra Sigillata mit einer Citrat/Acetat-Pufferlösung mit pH 4.5 bei 40 °C und stellen bei einer Laufzeit des Experiments von bis zu 500 d eine Auswaschung von K, Rb, Cs, Mn und As fest. In einem zweiten Experiment versetzen sie das Granulat mit einer Lösung, in der diverse Metallsalze gelöst waren, und beobachten eine Adsorption von Ce, Sc, Zn und Zr. In einem dritten Experiment vergraben sie das Granulat in einem selbst hergestellten Boden bekannter Zusammensetzung bei 40 °C, pH 4.4 und einer Feuchtigkeit von 15 %. Nach einer Laufzeit von bis zu 5.5 a finden sie schließlich eine Auswaschung, die dem ersten

Experiment vergleichbar ist, eine Adsorption, die deutlich kleiner ist als im vorigen Experiment, aber zusätzlich eine Anreicherung des Granulats mit P.

[Schn78] berichtet von eigenen Experimenten, bei denen er keine Mobilisierung von Cs feststellt, lediglich eine Anreicherung an P und Zn.

Im Zusammenhang mit P finden sich eine Reihe weiterer experimenteller Studien, z. B. [Bea94], [Coll96].

[Tubb80] versetzen einen Teil einer Romano-Britischen Scherbe mit Wasser bei pH 6 und stellen nach 14 d eine Reduktion der Na-, Ca-, Ba- und Mn-Konzentrationen fest.

## 2.4 Profilmessungen

Die interpretatorischen Unsicherheiten der beiden vorigen Ansätze werden durch den Profilanatz vermieden. So ist die ganze Scherbe mit Sicherheit aus derselben Tonmasse hergestellt, und im Gegensatz zu den Proben der Bodenlagerungsexperimente ist die Scherbe natürlichen Bodenbedingungen über archäologische Zeiträume hinweg ausgesetzt gewesen. Wenn also systematische Unterschiede zwischen verschiedenen Stellen jeweils derselben Scherbe (insbesondere zwischen Oberfläche und Kern, unter der Annahme, daß die Oberfläche von der Verwitterung besonders stark betroffen ist) gefunden werden, so ist dies ein vergleichsweise sicherer Hinweis auf Veränderungen durch die Bodenlagerung, wenn solche Veränderungen beim Brand der Scherbe ausgeschlossen werden können (s. Kap. 5). Bei dem Vergleich von Oberflächen- und Kernproben muß jedoch gewährleistet sein, daß die Zusammensetzung der Oberfläche nicht durch eine spezielle Oberflächenbehandlung, z. B. Bemalung, verändert wurde.

Auch Beispiele für Profiluntersuchungen finden sich nur vereinzelt (zumeist für einzelne Scherben innerhalb eines größeren Projekts) und wiederum in der Regel nur für die der Röntgenfluoreszenz zugänglichen Elemente:

So untersucht [Pic76] und [Pic91] im Zusammenhang mit den Analysen an Amphoren aus Aspiran (s. Abschnitt 2.2) zwei überfeuerte Wandscherben, bei denen die Überfeuerung an verschiedenen Stellen des Scherbens unterschiedlich stark ausgeprägt ist, und findet an den Stellen mittelstarker Überfeuerung eine Absenkung der K- und Ba-Konzentrationen bei gleichzeitiger Erhöhung der Na-, Mg- und Sr-Gehalte, die er als Verwitterung einer instabilen K-reichen Glasphase interpretiert (s. auch Kap. 6).

[Duf79] gibt für zwei auf dem Boden eines Brennofens gefundene Scherben K-Profile mit ansteigenden Konzentrationen zur Oberfläche an.

[Tubb80] untersuchen eine Romano-Britische Scherbe an den beiden Oberflächen und im Kern und finden eine Erhöhung der Ca- und Ti-Konzentrationen an der Oberfläche.

[Lem81] geben für drei der Amphoren aus den gefundenen Schiffswracks (s. auch Abschnitt 2.2) die K- und Mg-Profile an, und finden, daß die beobachtete Absenkung der K-Konzentration homogen durch den ganzen Scherben erfolgt ist, die beobachtete Erhöhung der Mg-Konzentrationen jedoch bei zweien in der Mitte und bei der dritten zu den Oberflächen hin erfolgt. Für die von [Pic76] untersuchten Scherben aus Aspiran finden sie, daß die Kalium-Absenkung an den Stellen mittelstarker Überfeuerung einhergeht mit einer Erhöhung der Rb- und Cs-Konzentrationen.

[Free85] geben Profile für vier in England gefundene Scherben, die während der Bodenlagerung Phosphor aufgenommen haben. Neben Erhöhungen der P-Konzentration (besonders am Rand der Scherben, aber auch im Kern) finden sie Anreicherungen in Ca und Fe, sowie Absenkungen in Si zu den Oberflächen hin.

[Thie92] nimmt an 8 Amphorenbruchstücken Profiluntersuchungen mit der Röntgenfluoreszenz vor und findet lediglich Erhöhungen der Ba- und P-, sowie Absenkungen der Ca-Konzentrationen zur Oberfläche dieser Scherben hin.

[Magg01] schließlich gibt ein Profil einer Amphore, bei der die P-, Ba- und Mn-Konzentrationen zum Rand hin erhöht sind, die Ca-Konzentration erniedrigt.

Wie man sieht, fehlen Profiluntersuchungen der für die NAA wichtigen Spurenelementgehalte in der Literatur noch völlig. Diese Lücke soll mit dieser Arbeit geschlossen werden.





## Kapitel 3

# Zur mathematischen Beschreibung von Konzentrationsänderungen

### 3.1 Direkte und indirekte Konzentrationsänderungen

Die Ergebnisse chemischer Analysen sind in der Regel Konzentrationsdaten. Als solche haben sie den Vorteil, unabhängig von der konkreten Probenmasse zu sein. Auf der anderen Seite führt die Normierung auf 100 % zu einigen Problemen bei der weiteren Auswertung der Daten, wie folgendes Beispiel verdeutlichen soll:

Man stelle sich eine zweikomponentige Probe vor, mit einem Gehalt von 50 % einer Komponente  $A$  und 50 % einer Komponente  $B$ . Nun gebe man diese Probe in eine Lösung, mit der sie teilweise reagieren kann, und nach einer gewissen Reaktionszeit messe man die Zusammensetzung erneut. Jetzt bestehe die Probe zu 60 % aus  $A$  und zu 40 % aus  $B$ . Was ist passiert ?

Allein aus den Konzentrationsdaten der Probe ist eine Antwort unmöglich. So könnte sich  $A$  aus der Lösung in der Probe abgesetzt haben, es könnte aber auch sein, daß  $B$  aus der Probe ausgewaschen wurde. Auch könnten beide Vorgänge in entsprechenden Verhältnissen passiert sein. Solange keine zusätzlichen Daten (z. B. die Zusammensetzung der Lösung, oder die Probenmasse vorher und nachher) zur Verfügung stehen, ist die Frage, was passiert ist, nicht entscheidbar.

Daran ändert sich prinzipiell auch nichts, wenn eine größere Zahl an Elementen gemessen wird. Allerdings sind dann die verschiedenen Möglichkeiten unterschiedlich wahrscheinlich: Mißt man 30 Elemente, von denen nach der Reaktion eines eine verminderte Konzentration, die anderen 29 allerdings alle leicht erhöhte Konzentrationen zeigen, so ist es zwar möglich, daß die 29 erhöhten Elemente sich in entsprechenden Verhältnissen in der Probe angelagert haben, ungleich wahrscheinlicher ist aber, daß das eine Element, dessen Konzentration erniedrigt wurde, tatsächlich an einer Reaktion teilgenommen hat ('direkte Konzentrationsänderung'), während die Konzentrationsänderung der

anderen 29 Elemente eine Folge aus der Normierung der Daten ist ('indirekte Konzentrationsänderung'). Falls eine beobachtete Konzentrationsänderung bei einer größeren Zahl gemessener Elemente indirekt ist, ergibt sich ein weiteres Indiz: Für die Elemente, deren Änderung nicht auf chemische Prozesse zurückzuführen ist, ändern sich zwar die einzelnen Konzentrationen, nicht aber ihre Verhältnisse.

Ändert die direkt an der Reaktion teilnehmende Komponente ihre Konzentration von  $c_A$  auf  $c_{A'}$ , so ändert dies die Konzentration einer unbeteiligten Komponente mit Anfangskonzentration  $c_B$  auf die neue Konzentration

$$c_{B'} = \frac{100\% - c_{A'}}{100\% - c_A} \cdot c_B =: f \cdot c_B, \quad (3.1)$$

also so, daß ihr Anteil an dem nicht direkten Änderungen unterworfenen Teil der Probe konstant bleibt. Bei direkter Veränderung mehrerer Komponenten gehen statt  $c_A$  und  $c_{A'}$  die Summen über die Konzentrationen der direkt veränderten Komponenten vorher und nacher in die Berechnung von  $f$  ein (zur Herleitung s. Anhang A.1). Aber auch in diesem Fall werden die Konzentrationen aller unbeteiligten Komponenten um einen für all diese Komponenten gleichen Faktor  $f$  angehoben bzw. erniedrigt. Ausgehend von dieser Beobachtung haben sich eine Reihe von Korrekturverfahren für indirekte Konzentrationsänderungen entwickelt, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden sollen.

### 3.2 Verfahren zur Korrektur indirekter Konzentrationsänderungen

In der Praxis kann der Faktor  $f$  der indirekten Konzentrationsänderung zumeist nicht über Glg. (3.1) bestimmt werden, da insbesondere für Spurenelementanalysen die indirekten Änderungen oft durch eine Veränderung von Elementen bewirkt werden, die selbst gar nicht gemessen werden. Für den Bonner Elementsatz betrifft dies z. B. Silizium, vom ubiquitären Sauerstoff ganz zu schweigen. Deshalb muß die Größe der indirekten Konzentrationsänderung aus den gemessenen Daten direkt abgeschätzt werden. Auf diese Art und Weise können außerdem auch technische Konzentrationsänderungen, wie z. B. durch Fehler bei der Bestimmung des Probengewichtes, korrigiert werden.

Das einfachste Verfahren, indirekte Konzentrationsänderungen zu korrigieren, ist es, bei der Analyse nicht von den Konzentrationen selbst auszugehen, sondern von Konzentrationsverhältnissen (s. z. B. [Ait86], [Roll93]). Da nach Glg. (3.1) die Konzentration zweier indirekt veränderter Elemente um denselben Faktor  $f$  geändert wird, kürzt sich dieser bei Verhältnisbildung wieder heraus, so daß eine Änderung des Verhältnisses auf die direkte Änderung einer der beiden ins Verhältnis gesetzten Komponenten schließen läßt. Zweckmäßigerweise sollte deshalb als gemeinsamer Divisor eine Komponente gewählt werden, die selbst keinen direkten Konzentrationsänderungen unterworfen ist. Praktisch hat dies den Nachteil, daß die weitere Auswertung stark davon abhängt, ob diese Wahl geglückt ist. Die Wahl der Divisor-Komponente wird von denjenigen, die dieses Korrekturverfahren einsetzen, zumeist entweder mit Kenntnissen aus der Geologie begründet

(z. B. bei [Rott89]), oder es wird innerhalb des gemessenen Elementsatzes dasjenige Element verwendet, dessen Gebrauch als Divisor bei den Konzentrationsverhältnissen zu den kleinsten Variabilitäten führt (z. B. bei [Bux99] oder [Bux01a]). Es bleibt festzuhalten, daß in all diesen Fällen die natürliche Variabilität des Divisor-Elements der Schwankung der anderen Elemente überlagert wird, auch wenn letztere Wahl versucht, diesen Effekt zu minimieren. Weiterer Nachteil der Benutzung von Konzentrationsverhältnissen ist die Tatsache, daß das als Divisor eingesetzte Element in der nachfolgenden Analyse nicht mehr benutzt werden kann, da das entsprechende Konzentrationsverhältnis per definitionem 1 ist.

Diese Probleme lassen sich teilweise dadurch umgehen, daß die zwei zu vergleichenden Konzentrationsmuster einander nicht nur durch ein einzelnes Element (entsprechend  $f = c_{B'}/c_B$ ) angepaßt werden, sondern der Faktor  $f$  über Mittelung der Konzentrationsverhältnisse für eine größere Anzahl von Elementen bestimmt wird (Sayre, zitiert in [Harb76]). Im einfachsten Fall geschieht dies über arithmetische Mittelung. Auf diese Art und Weise bleibt es jedem einzelnen der in die Mittelung eingehenden Elemente erlaubt, um das Mittel selbst zu schwanken, und alle Elemente können für die weitere Auswertung benutzt werden. Allerdings reduziert sich insgesamt die Zahl der Freiheitsgrade auch hier um 1, nur daß diese Reduktion gleichmäßig auf alle in die Mittelung eingehenden Elemente verteilt wird. Auch ist die Anfälligkeit des Verfahrens für den Fall, daß ein zur Anpassung benutztes Element selbst direkten Veränderungen unterliegt, kleiner, da ein solches je nach Anzahl der weiteren in die Mittelung eingehenden Elemente nur einen kleinen Einfluß auf die Größe der Korrektur hat. Ein durch die Mittelung neu auftretendes Problem ist allerdings, daß der über das arithmetische Mittel bestimmte Faktor  $f$  nicht symmetrisch ist, d. h. bei Anpassung eines Konzentrationsvektors  $\vec{y} = (c'_1, \dots, c'_n)$  an einen anderen  $\vec{x} = (c_1, \dots, c_n)$  ergibt sich als Faktor nicht genau der Kehrwert des Faktors, den man bei Anpassung von  $\vec{x}$  an  $\vec{y}$  erhalten würde. Abhilfe schafft die Verwendung des geometrischen Mittels anstelle des arithmetischen (s. [Harb76]).

Die elaborierteste Möglichkeit, die Größe indirekter Konzentrationsänderungen zu bestimmen, ist das von [Bei93] eingeführte Verfahren,  $f$  über die Minimierung der in Glg. (1.6) gegebenen modifizierten Mahalanobisdistanz zu bestimmen. Zum einen erhält eine solche Bestimmung die Symmetrie, zum anderen berücksichtigt sie als einziges der bisher genannten Verfahren die unterschiedlichen experimentellen Fehler der verschiedenen Elemente (für die Bonner NAA s. auch Tab. 3.1). Dabei muß man sich allerdings dessen bewußt sein, daß durch Minimierung von Glg. (1.6) implizit die Annahme einer Normalverteilung der Komponenten in die Berechnung eingeht, da  $f$  so bestimmt wird, daß die Hypothese im Mittel normalverteilter Konzentrationen für die korrigierten Daten bestmöglich erfüllt wird (s. auch [Bax01]).

### 3.3 Relative Konzentrationsänderungen

Bei der Messung von Konzentrationsprofilen vergleicht man die Analyseergebnisse verschiedener Proben aus einer einzelnen Scherbe miteinander, wobei es nach dem im letzten Abschnitt gesagten sinnvoller ist, die einander über die Bestimmung des Faktors  $f$  angepaßten Daten zu vergleichen, um direkte von indirekten Änderungen unterscheiden zu können.

Will man nun über die Änderung innerhalb der einzelnen Scherbe hinaus die Stärke der Änderung unter verschiedenen Scherben vergleichen, so macht ein Vergleich der absoluten Änderung nur dann Sinn, wenn die ursprünglichen Konzentrationen vergleichbar sind, die zu vergleichenden Scherben also denselben chemischen Gruppen angehören. Ist das Ziel der Untersuchung aber, wie bei dieser Arbeit und insbesondere dem in Kapitel 4 beschriebenen Projekt, nicht jedes einzelne Profil vollständig zu untersuchen, sondern eher einen Überblick zu gewinnen, welche Elemente besonders häufig bestimmte Änderungen an der Oberfläche der Scherben zeigen, so ist es sinnvoller, die relativen Unterschiede zwischen den Konzentrationen im Inneren des jeweiligen Scherbens  $c_c$  und an der Oberfläche  $c_s$  zu vergleichen. Auch hier gibt man also anstelle der aus den Rohkonzentrationen berechneten relativen Änderung

$$\Delta c_{\text{rel.}} = \frac{c_s - c_c}{c_c} = \frac{c_s}{c_c} - 1 \quad (3.2)$$

besser die relative Änderung auf Basis der korrigierten Konzentrationen

$$\Delta c_{\text{rel.,korr.}} = \frac{f^{-1} \cdot c_s}{c_c} - 1 \quad (3.3)$$

an. Zum einen führt die Korrektur auch hier wieder dazu, daß nur für direkt veränderte Elemente ein von Null verschiedener Wert auftritt, zum anderen ist der korrigierte Wert auch für die direkt veränderten Elemente die aussagekräftigere Angabe: Faßt man die Konzentrationsmessungen an Oberflächen- und Kernprobe als Messungen an zwei ursprünglich identischen Probenvolumina auf, bei denen sich in der Oberflächenprobe die vorhandene Masse der betrachteten Komponente geändert hat, so entspricht  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$ , wie in Anhang A.2 gezeigt wird, der relativen Massenänderung bezogen auf die ursprüngliche Masse, wie sie in der Kernprobe noch vorhanden ist.

### 3.4 Natürliche Inhomogenitäten

Hat man, wie bei dem in Kap. 4 vorgestellten Projekt, nur zwei Proben pro Scherbe, ist es mitunter schwierig zu entscheiden, ob ein beobachteter Unterschied nun tatsächlich auf eine Änderung zurückzuführen ist, oder ob er nur die natürliche Inhomogenität innerhalb der Scherbe widerspiegelt. Natürliche Inhomogenitäten sind a priori unbekannt, aus der Messung selbst kennt man nur die Meßfehler, die im wesentlichen auf die Zählstatistik innerhalb der  $\gamma$ -Spektren zurückzuführen sind. Sie stellen damit eine untere Grenze für natürliche Inhomogenitäten dar.

Beim üblichen Gruppieren auf Basis des in [Bei93] entwickelten Filterverfahrens startet man deshalb ausgehend von den Meßfehlern der Einzelmessung, erweitert einmal gebildete Gruppen Schritt für Schritt, und berechnet die Streuung der Gruppe nach jeder Erweiterung erneut. Im Idealfall bricht dieser iterative Prozeß irgendwann ab, und man hat alle zur Gruppe gehörigen Proben gefunden. Aus der Streuung der Einzeldaten um die Gruppenmittelwerte kann somit eine Obergrenze für die natürlichen Inhomogenitäten gewonnen werden.

Im Regelfall wird die Streuung innerhalb einer Gruppe allerdings viel größer sein als

die Inhomogenität innerhalb einer einzelnen Scherbe, da je nach Größe der Gruppe und Entstehungszeit ihrer Mitglieder davon ausgegangen werden muß, daß die Variabilität innerhalb einer ganzen Gruppe einerseits von der Variabilität innerhalb des Tonlagers, andererseits auch von leichten Variationen in der Aufbereitungsweise oder aber auch durch Veränderungen während der Bodenlagerung, die nicht so stark sind, daß sie zum Gruppenausschluß führten, dominiert ist. Somit sollte die Variabilität innerhalb einer einzelnen Scherbe, die aus einem vom Töpfer gut homogenisierten Tonklumpen produziert wurde, deutlich kleiner sein, als die einer ganzen Gruppe, zumindest bei hinreichend großen Probenmengen (s. auch [Hein93], [Brom76]). Allerdings wurden in ethnoarchäometrischen Studien vereinzelt auch schon Gegenbeispiele gefunden (z. B. [Bux03]).

Einen Überblick über die Größe der experimentellen Fehler als Untergrenze bzw. der Gruppenstreuungen als Obergrenze für natürliche Inhomogenitäten gibt Tab. 3.1. Gegeben sind jeweils der Median, sowie unteres und oberes Dezil aller bislang gemessenen Proben bzw. gebildeten Gruppen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß große experimentelle Fehler oftmals mit Konzentrationen in der Nähe der Nachweisgrenze verbunden sind. Auch sind in Tab. 3.1 zeitliche Veränderungen der experimentellen Bedingungen enthalten, wie z. B. Veränderungen im Flußprofil der verwendeten Bestrahlungsplätze, die dazu führten, daß Elemente, die über Reaktionen mit schnellen Neutronen bestimmt werden, z. B. Ca, Ti und Ni, nach einer Änderung des Reaktorkerns in Geesthacht (s. [Schw00]) in den letzten Jahren nur noch schlecht meßbar sind.

Im Hinblick auf die Analyse relativer Unterschiede ist nun zu beachten, daß deren Verteilungen nicht symmetrisch sind, auch wenn die Unterschiede selbst nur auf natürlichen Inhomogenitäten beruhen. Dies hängt mit der Berechnungsvorschrift in Glg. (3.3) zusammen. Die ursprünglichen Konzentrationen  $c_s$  bzw.  $c_c$  haben als möglichen Wertebereich das Intervall  $[0;1]$  bzw.  $[0\%;100\%]$ , wobei die obere Grenze für die Spurenelementdaten ohnehin nicht erreichbar ist. Durch die Transformation auf relative Unterschiede gemäß Glg. (3.3) wird der Wertebereich auf das Intervall  $[-1;\infty)$  erweitert. Sind  $c_s$  und  $c_c$  nur zwei willkürliche Werte einer durch die natürliche Inhomogenität gegebenen Ausgangsverteilung, wird der Median dieser Verteilung durch die Transformation auf 0 abgebildet, eine Hälfte der Werte der relativen Unterschiede sollte also im Intervall  $[-1;0]$  liegen, die andere im Intervall  $[0;\infty)$ . Dabei kommt es aufgrund der Division, je nach Größe der natürlichen Inhomogenität, zu einer mehr oder weniger schiefen Verteilung für die relativen Unterschiede. In Abb. 3.1 sind die Ergebnisse einiger Monte-Carlo-Experimente gegeben. Unter Annahme normalverteilter Konzentrationswerte innerhalb des einzelnen Scherbens, was nach guter Homogenisierung durch den Töpfer ab einer gewissen Probenmenge gerechtfertigt scheint, sind die relativen Unterschiede zweier beliebiger der Normalverteilung entnommener Konzentrationswerte für 50000 Wertepaare berechnet und in Histogrammen mit Binbreite 0.005 aufgetragen worden. Als Standardabweichungen der ursprünglichen Normalverteilungen wurden 5%, 10% und 20% des Mittelwertes gewählt. Wie man sieht (Abb. 3.1, oben), läßt sich die Verteilung der relativen Unterschiede bei 5% Streuung der eingehenden Konzentrationswerte gerade eben noch durch eine Normalverteilung beschreiben, bei höheren Streuungen ergeben sich deutliche Abweichungen dergestalt, daß im positiven große Unterschiede wahrscheinlicher und kleine

weniger wahrscheinlich werden als von der Normalverteilung angenommen. Für negative Werte der relativen Unterschiede ist es genau umgekehrt. So sind stark negative relative Unterschiede gegenüber der Normalverteilung unterdrückt, leichte dagegen häufiger als von der Normalverteilung beschrieben. Insgesamt ist also für Elemente mit hohen natürlichen Inhomogenitäten mit Verteilungen der relativen Unterschiede zu rechnen, deren Median bei 0 und deren wahrscheinlichster Wert leicht im negativen Bereich liegt, bei denen aber die positiven Werte im Mittel weiter von 0 entfernt liegen als die negativen.

Da die Asymmetrie der Verteilung nur durch die Quotientenbildung  $c_s/c_c$  zustande kommt, ist sofort einsichtig, daß die Symmetrie der Verteilung wieder hergestellt werden kann, wenn man statt der Verhältnisse die Logarithmen der Verhältnisse betrachtet.

Wie Abb. 3.1 (unten) zeigt, lassen sich die Verteilungen der relativen Unterschiede, die allein durch natürliche Inhomogenitäten zustande kommen, anstelle von Normalverteilungen besser durch Lognormalverteilungen beschreiben, für deren Wahrscheinlichkeitsdichte gilt (s. [Rinn97]) :

$$f_{\text{nat.Inh.}}(\Delta c_{\text{rel.}}) = \frac{1}{2\sigma_{\text{rel.}}\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta c_{\text{rel.}} + 1} \cdot \exp \left[ -\frac{\ln^2(\Delta c_{\text{rel.}} + 1)}{4\sigma_{\text{rel.}}^2} \right] \quad (3.4)$$

Dabei ist  $\sigma_{\text{rel.}} = \sigma/\mu$  die relative Standardabweichung der eingehenden Normalverteilung. Das heißt, die Logarithmen der Quotienten  $c_s/c_c$  können in guter Näherung wiederum als normalverteilt angesehen werden. Für  $\sigma_{\text{rel.}} > 30\%$  zeigen sich im negativen Teil der Verteilung allerdings auch zunehmend Abweichungen von der Lognormalverteilung, jedoch ist bei solchen Streuungen schon die angenommene Normalverteilung der Konzentrationen wegen deren Beschränkung auf positive Werte nur noch eine schlechte Näherung.

Vergleicht man nun – wie in Kapitel 4 – die relativen Unterschiede zwischen Oberflächen- und Kernprobe für eine größere Zahl unterschiedlicher Scherben, so wird man a priori für jede Scherbe eine andere natürliche Inhomogenität annehmen müssen. Damit sollte die resultierende Verteilung, wenn sie denn ausschließlich durch die natürliche Inhomogenität bestimmt ist, einer Summe über Wahrscheinlichkeitsdichten gemäß Glg. (3.4) mit unterschiedlichen  $\sigma_{\text{rel.}}$  entsprechen. Die konkrete Form dieser Verteilung hängt dabei von den einzelnen, unbekanntenen Inhomogenitäten ab und ist somit selbst unbekannt. Die Symmetrieeigenschaften dieser Verteilung müssen jedoch dieselben sein wie die jeder einzelnen eingehenden Wahrscheinlichkeitsdichte, nämlich die der Lognormalverteilung: Median bei 0, wahrscheinlichster Wert kleiner oder gleich 0 und ein Auslaufen der Verteilung zu positiven Werten. Insbesondere sollten die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse auch im Falle verschiedener eingehender natürlicher Inhomogenitäten bei hinreichender Probenanzahl nach wie vor symmetrisch verteilt sein, sofern die beobachteten Unterschiede allein durch die Inhomogenität zustande kommen. Beobachtet man also in logarithmischer Darstellung asymmetrische Verteilungen der Konzentrationsverhältnisse, ist dies ein eindeutiges Indiz für systematische, nicht durch natürliche Inhomogenitäten erklärbare Unterschiede zwischen Oberflächen- und Kernproben.

Tabelle 3.1: Zur Abschätzung der Größenordnung natürlicher Inhomogenitäten:  
Verteilungen der Meßfehler als unterer und der Gruppenstreuungen als oberer Grenze

	Meßfehler (8167 Proben)			Gruppenstreuung (431 Gruppen)		
	unt. Dez. (in % des Meßwertes)	Median	ob. Dez.	unt. Dez. (in % des Gruppenmittelwertes)	Median	ob. Dez.
As	0.4	<b>1.1</b>	2.8	8.2	<b>36.2</b>	71.1
Au	5.0	<b>13.3</b>	27.3	15.7	<b>37.3</b>	77.0
Ba	3.0	<b>8.6</b>	17.4	8.0	<b>17.0</b>	36.9
Br	5.3	<b>8.3</b>	28.9	18.2	<b>49.5</b>	79.6
Ca	1.9	<b>7.2</b>	50.8	9.1	<b>30.3</b>	55.2
Ce	0.5	<b>0.7</b>	1.8	1.4	<b>3.5</b>	8.2
Co	0.5	<b>0.6</b>	1.3	2.5	<b>8.5</b>	25.0
Cr	0.4	<b>0.6</b>	0.9	1.8	<b>6.3</b>	15.1
Cs	0.6	<b>1.2</b>	2.7	2.0	<b>7.8</b>	18.0
Cu	1.3	<b>2.3</b>	8.5	5.5	<b>23.3</b>	51.9
Eu	1.6	<b>2.0</b>	2.6	2.1	<b>4.0</b>	8.7
Fe	0.3	<b>0.4</b>	0.7	1.2	<b>4.4</b>	16.0
Ga	2.9	<b>8.3</b>	21.0	5.5	<b>13.5</b>	34.3
Hf	0.9	<b>1.3</b>	2.1	2.6	<b>6.5</b>	13.5
K	0.7	<b>1.2</b>	2.7	2.3	<b>6.8</b>	15.1
La	0.2	<b>0.3</b>	0.8	1.0	<b>3.4</b>	7.2
Lu	2.6	<b>3.4</b>	5.7	3.2	<b>5.5</b>	13.5
Mo	15.4	<b>36.1</b>	76.9	24.7	<b>44.1</b>	73.9
Na	0.5	<b>0.8</b>	2.0	3.7	<b>15.4</b>	38.8
Nd	3.1	<b>7.0</b>	14.1	5.0	<b>9.1</b>	15.5
Ni	3.2	<b>11.6</b>	30.7	6.0	<b>16.4</b>	38.5
Pr	13.0	<b>27.8</b>	56.9	15.9	<b>31.0</b>	50.5
Rb	1.5	<b>1.9</b>	3.7	2.3	<b>6.3</b>	13.1
Sb	2.0	<b>6.9</b>	13.8	6.0	<b>13.9</b>	32.9
Sc	0.1	<b>0.1</b>	0.2	1.2	<b>3.6</b>	7.0
Se	27.2	<b>58.0</b>	88.9	40.1	<b>59.0</b>	80.9
Sm	0.3	<b>0.5</b>	0.9	1.6	<b>5.3</b>	10.2
Ta	1.5	<b>2.8</b>	4.3	2.6	<b>4.9</b>	10.4
Tb	3.9	<b>5.6</b>	8.2	4.7	<b>7.0</b>	12.0
Th	0.4	<b>0.5</b>	0.9	1.2	<b>3.4</b>	8.0
Ti	2.2	<b>5.7</b>	17.2	4.5	<b>10.9</b>	26.3
U	1.4	<b>2.9</b>	6.3	3.4	<b>7.6</b>	16.2
W	2.5	<b>6.0</b>	10.4	4.8	<b>10.1</b>	19.7
Yb	1.3	<b>1.8</b>	2.5	1.8	<b>3.8</b>	8.0
Zn	1.8	<b>2.3</b>	3.5	3.3	<b>9.7</b>	29.3
Zr	5.9	<b>11.8</b>	23.5	8.5	<b>14.6</b>	31.3

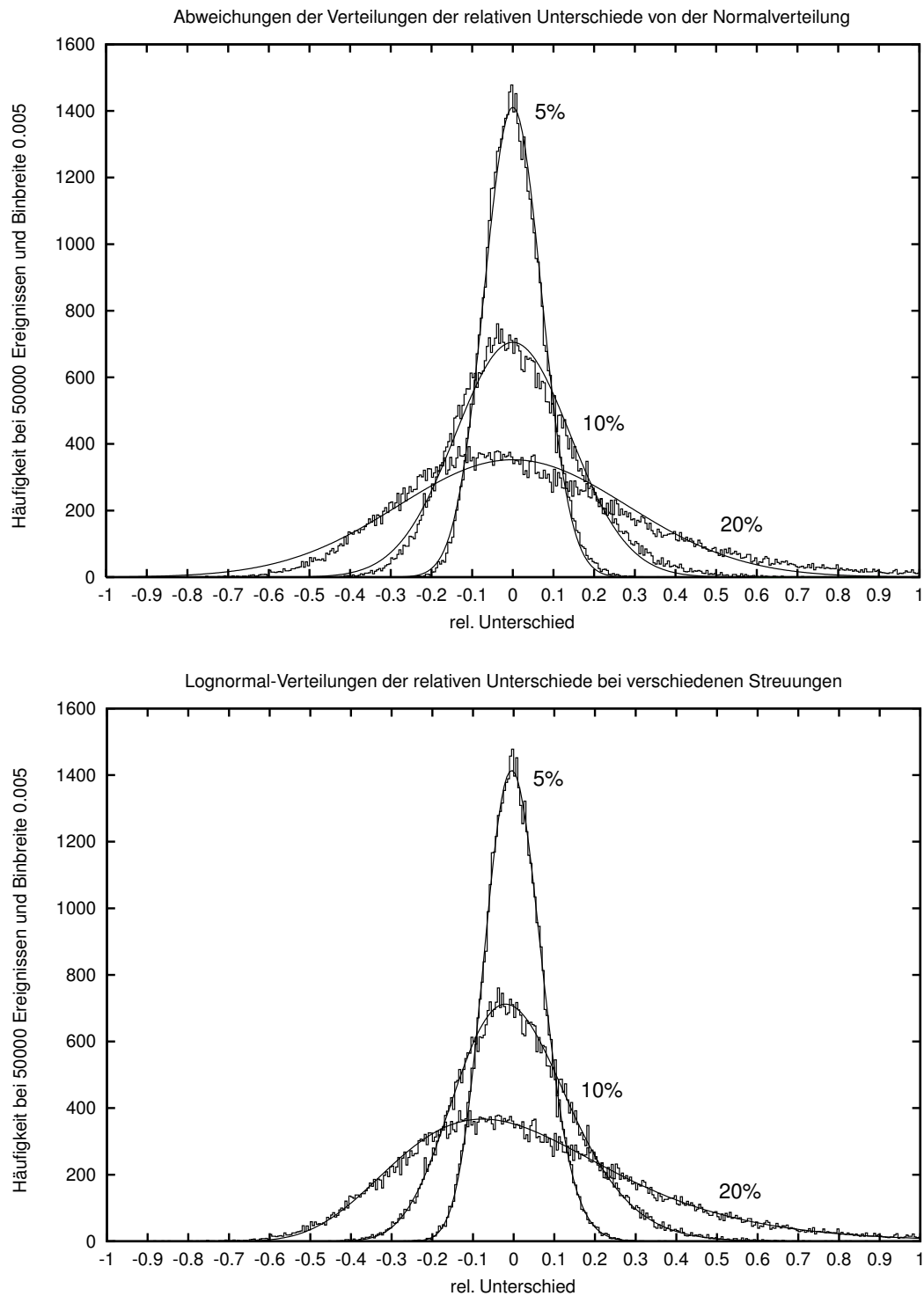


Abbildung 3.1: Monte-Carlo-Simulationen der Verteilung relativer Unterschiede allein aufgrund natürlicher (als normalverteilt angenommener) Inhomogenitäten bei verschiedenen Streuungen der Elementkonzentrationen. Zum Vergleich eingezeichnet oben Normalverteilungen mit den entsprechenden Parametern, unten Lognormalverteilungen



## Kapitel 4

# Vergleich von Oberflächen- und Kernproben

### 4.1 Zur Idee des Projekts

Bei einer ausgedehnten Kampagne zur Beprobung bronzezeitlicher Keramik in Griechenland im Jahre 1995 fanden sich Gefäßbruchstücke, an denen Spuren der Verwitterung bereits mit bloßem Auge auszumachen waren. Die Verwitterung war bereits so weit fortgeschritten, daß die fraglichen Scherben eine weiche und brüchige Oberfläche aufwiesen. Auch waren manche der Fragmente so in mykenischen Gräbern gefunden worden, daß sie vor der Bergung nur zum Teil in den Boden eingelassen waren, so daß die Verwitterung an der ehemaligen Grenzfläche zwischen Boden und Luft wegen des häufigeren Wechsels der Umgebungsbedingungen besonders ausgeprägt war. Wann immer ein Fragment derart auffiel, wurden zwei Proben pro Scherbe genommen: eine oberflächennahe Probe, nachdem die oberste Schicht mit einem Schaber aus hochreinem Korund entfernt worden war, um Störeinflüsse rein äußerlicher Verschmutzung oder auch einer möglichen Reinigung der Oberfläche mit leicht sauren Lösungen durch die Ausgräber<sup>1</sup> zu minimieren, und eine weitere aus tieferen Schichten desselben Bohrlochs. Keine der beprobten Stellen wies erkennbare Spuren von Bemalung oder anderen Arten der Oberflächenbehandlung auf. Ein Vergleich der Analyseergebnisse der jeweiligen zwei Proben sollte also Aufschluß darüber geben, welche Elemente des Bonner Elementsatzes von der Verwitterung hauptsächlich betroffen sind.

In der Folgezeit wurde dieser Probensatz noch um einzelne Proben aus dem bronzezeitlichen Griechenland und sowie dem römischen bis frühneuzeitlichen Deutschland erweitert, die nach demselben Prinzip beprobt wurden. Insgesamt konnten auf diese Weise 38 Fragmente von 17 verschiedenen Fundorten beprobt werden, die in Abb. 4.1 gegeben sind.

---

<sup>1</sup>Eine evtl. Reinigung mit HCl-haltigen Lösungen hat allerdings nach [Schn91] und Schneider (mdl. Mittl.) einen vernachlässigbaren Einfluß auf die chem. Zusammensetzung des Scherbens.

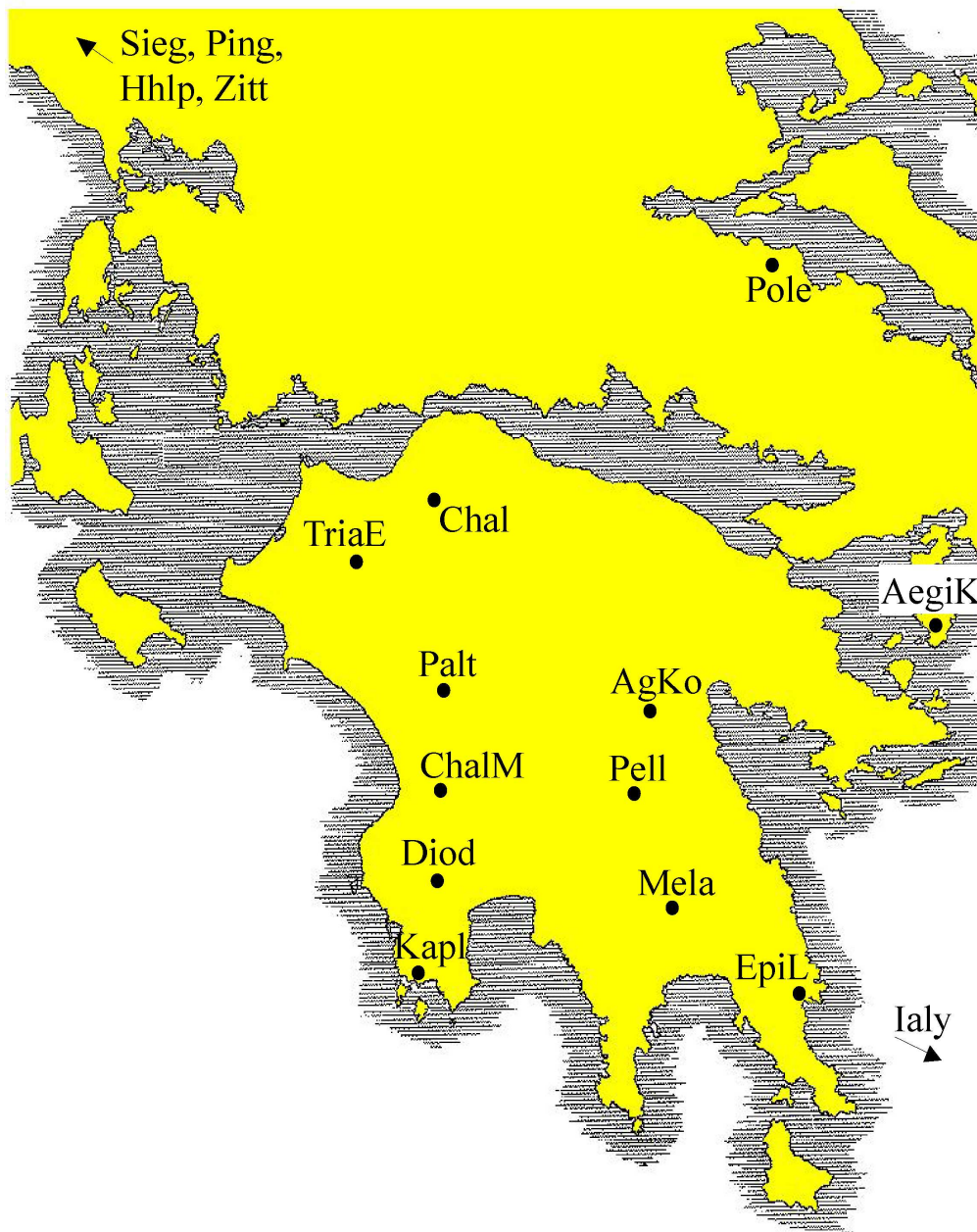


Abbildung 4.1: Karte der Probenfundorte in Griechenland:

Golemi (Probenkennung Pole), Chalandritsa (Chal), Agia Triada/Elis (TriaE), Palaeokastro (Palt), Agios Konstantinos (AgKo), Aegina Kolonna (AegiK), Pellana (Pell), Melathria Skoura (Mela), Epidavros Limira (EpiL), Chalkias/Messenien (ChalM), Diodia (Diod) und Kaplani (Kapl). Außerhalb der Karte gefundene Proben kommen aus Ialysos/Rhodos (Ialy), Siegburg (Sieg) und Pingsdorf (Ping) im Rheinland, Hohenleipisch (Hhlp) in Brandenburg und Zittau (Zitt) in Sachsen.

Eine Liste der Proben findet sich in Anhang B.1. Die Proben wurden über die Jahre hinweg in den ‘Runs’ o030, o045, o083, o085, o086, o120, o130, o135, o136, o138, o141, p005, p009, p013, p015, p018, p019, p020 und p021 bestrahlt. Trotz des langen Zeitraums wurde dabei darauf geachtet, daß möglichst beide Proben einer Scherbe im selben ‘Run’ bestrahlt wurden, um Unterschiede in der Bestrahlung oder bei der Vermessung der Spektren zu minimieren. Die NAA-Rohdaten sind in Anhang B.2 gegeben.

Da sowohl die Probennahme als auch die chemische Analyse in den meisten Fällen zu einer Zeit erfolgte, zu der eine zusätzliche Untersuchung der Mineralzusammensetzung der Scherben über Röntgendiffraktometrie weder geplant noch in der Bonner Arbeitsgruppe möglich war, stand für mineralogische Untersuchungen zumeist nur noch ein Rest der Kernprobe zur Verfügung, wenn überhaupt etwas von den Proben übrig geblieben war.

## 4.2 Individuelle Vergleiche einzelner Scherben

Ein erster Schritt zur Auswertung der NAA-Daten ist der direkte Vergleich zusammengehöriger Oberflächen- und Kernproben. Dies bietet die Möglichkeit, die in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 beschriebenen Konzepte mit Beispielen zu versehen.

Die Ergebnisse solcher Vergleiche für die direkt der Messung entnommenen Rohkonzentrationen sind für drei exemplarische Scherben in Abb. 4.2 gegeben. Aufgetragen sind die unkorrigierten relativen Konzentrationsunterschiede  $\Delta c_{\text{rel}}$  gemäß Gleichung (3.2) für die 30 Elemente, die für gewöhnlich publiziert werden<sup>2</sup>. Positive Werte stehen dabei für eine höhere Konzentration des entsprechenden Elementes an der Oberfläche, negative für eine geringere.

Ialy 95 repräsentiert den Fall, daß sich Oberflächen- und Kernprobe nicht unterscheiden. Zwar zeigen einzelne Elemente stärkere Unterschiede (z. B. Ni, Ti und Zr), diese sind jedoch schon durch die Größe der Meßfehler als nicht signifikant anzusehen. Umgekehrt wären die Abweichungen einzelner Elemente (z. B. As) auf Basis der rein statistischen Meßfehler durchaus signifikant. Läßt man aber natürliche Inhomogenitäten innerhalb der Scherbe in Größenordnungen einiger Prozent zu, verlieren auch diese Elemente ihre Signifikanz.

Diod 1 steht stellvertretend für den Fall, daß fast alle Elemente ein einheitliches Verhalten zeigen, in diesem Fall eine leichte Erhöhung der Konzentrationen an der Oberfläche, nur einzelne Elemente (hier Ca) weichen von diesem generellen Trend ab.

Der weitaus größere Teil der Scherben wird jedoch von Palt 6 repräsentiert. Wie im Fall von Diod 1 ist wiederum das Ca an der Oberfläche in seiner Konzentration abgesenkt. Die übrigen Werte zeigen eine Tendenz zu erhöhten Konzentrationen an der Oberfläche, jedoch streuen die Werte für die einzelnen Elemente stark, so daß von der Veränderung einer größeren Zahl der gemessenen Elemente ausgegangen werden muß.

---

<sup>2</sup>Die Elemente Au, Br, Cu, Mo, Pr und Se werden aufgrund ihrer schlechten Meßbarkeit mit der Bonner NAA (s. Tab 3.1) normalerweise nicht publiziert. Sie werden auch hier von der weiteren Betrachtung ausgenommen.

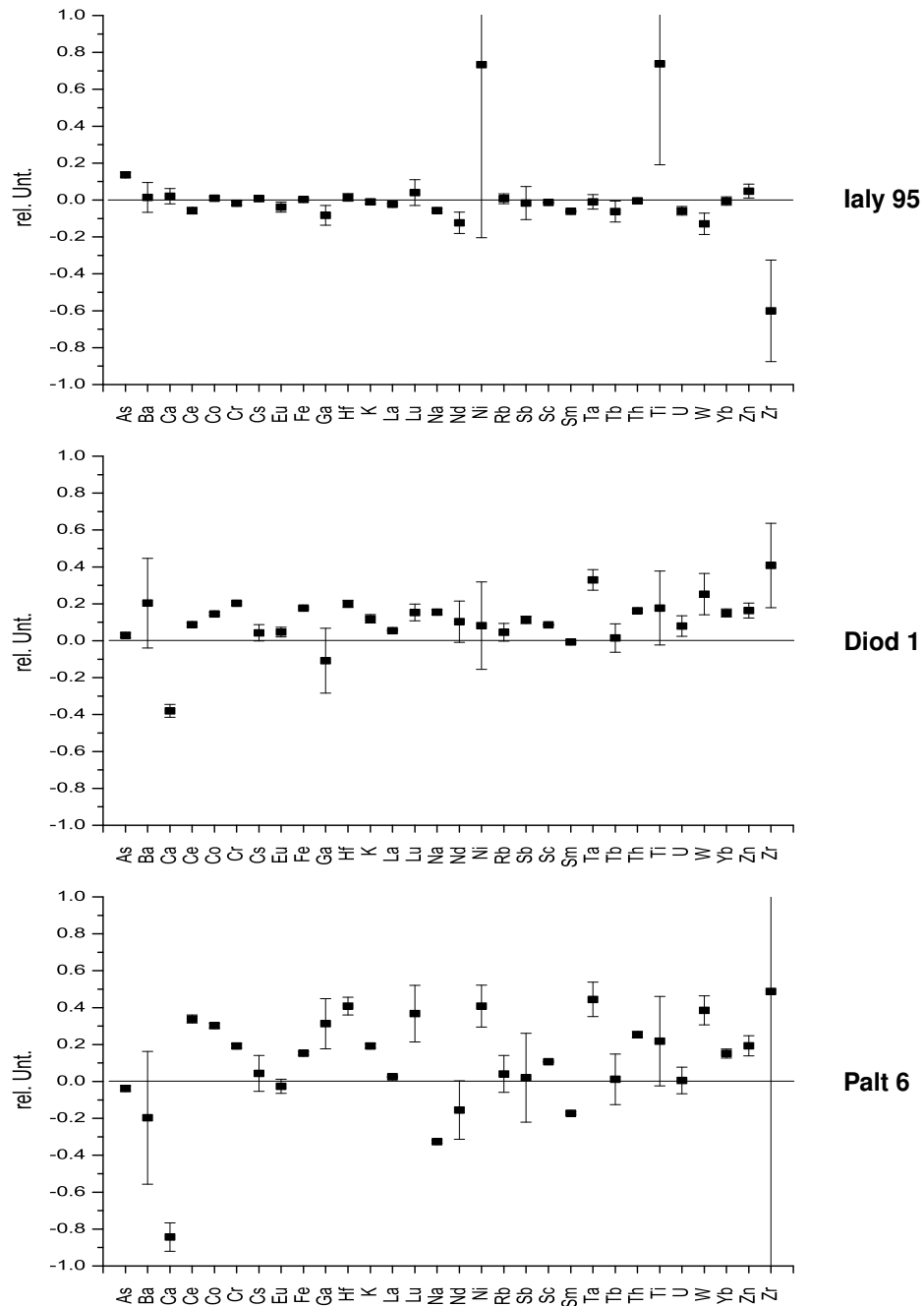


Abbildung 4.2: Individuelle Vergleiche der gemessenen Elementmuster zwischen Oberflächen- und Kernprobe. Aufgetragen ist für jedes Element der relative Konzentrationsunterschied  $\Delta c_{rel}$  auf Basis der unkorrigierten Rohkonzentrationen.

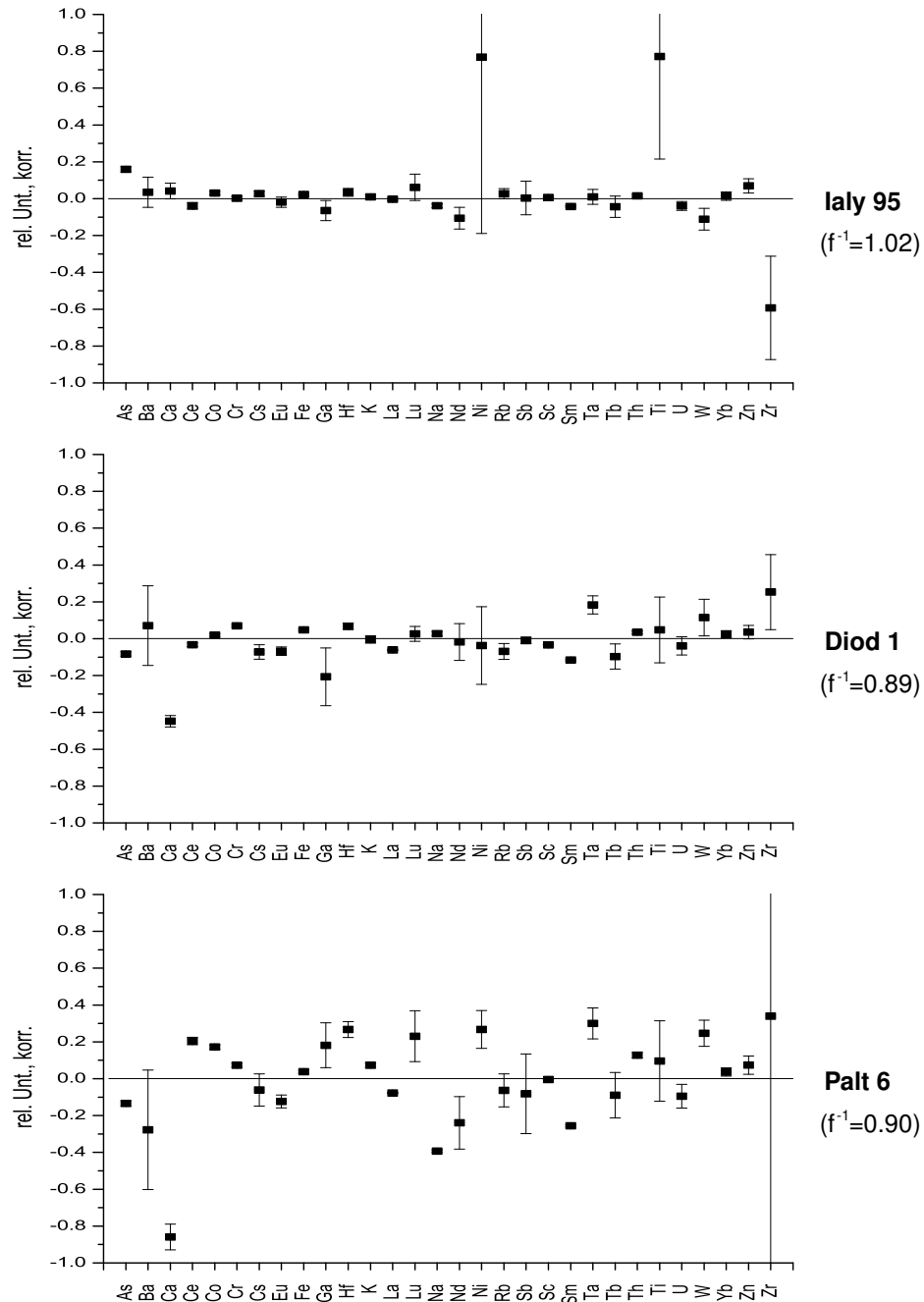


Abbildung 4.3: Individuelle Vergleiche der gemessenen Elementmuster zwischen Oberflächen- und Kernprobe. Aufgetragen ist für jedes Element der relative Konzentrationsunterschied  $\Delta c_{\text{rel.,korrr.}}$  auf Basis der verdünnungskorrigierten Konzentrationen.

Zur Abschätzung der indirekten Konzentrationsänderungen wurden die Korrekturfaktoren  $f^{-1}$  zur Anpassung der an der Oberfläche gemessenen Elementmuster an diejenigen der Kernprobe berechnet.  $f$  wurde dabei nach [Bei93] durch Minimierung der in Glg. (1.6) gegebenen modifizierten Mahalanobisdistanz in einem Unterraum des Konzentrationsraums bestimmt. Als Elemente, die diesen Unterraum aufspannen, wurden dabei diejenigen 10 Elemente gewählt, die bei den bislang in Bonn gebildeten Gruppen (s. Tab. 3.1) im Median mit weniger als 6 % die kleinsten Gruppenstreuungen aufweisen und somit am wenigsten anfällig für Veränderungen zu sein scheinen. Dies sind die Elemente Ce, Eu, Fe, La, Lu, Sc, Sm, Ta, Th und Yb. Damit die Elemente einigermaßen gleichberechtigt in die Bestimmung des Faktors eingehen, wurde ein Mindestfehler von 3 % für jedes Element angenommen. Auf diese Weise wird verhindert, daß die gewichtete Berechnung aufgrund kleiner Meßfehler von einzelnen Elementen, z. B. Sc, dominiert wird. Auf der anderen Seite werden Elemente schwächer gewichtet, falls ihr Meßfehler zu groß ist. Dies kann insbesondere die Elemente Lu und Ta betreffen (s. Tab. 3.1).

Die Abb. 4.2 entsprechenden Diagramme mit den korrigierten relativen Unterschieden  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$  gemäß Glg. (3.3) finden sich in Abb. 4.3:

Wie erwartet hat die Korrektur das Diagramm für Ialy 95 kaum verändert.

Im Fall von Diod 1 führte die Korrektur zu einer Absenkung der Konzentrationswerte an der Oberfläche um 11 %. Damit haben ca. 45 % des ursprünglich vorhandenen Calciums die Oberflächenprobe verlassen. Setzt man jedoch die Ca-Konzentrationen von  $c_s = 2.94\%$  und  $c_c = 4.74\%$  (s. Anhang B.2) in Glg. (3.1) ein, kommt man nur auf einen Korrekturfaktor von  $f^{-1} = 0.98$ . Selbst unter der Annahme, daß das Ca in Form von  $\text{CaCO}_3$  vorliegt, und daß mit dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion auch das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion den Scherben verlassen hat, erreicht man nur einen Faktor von  $f^{-1} = 0.95$ . Mit dem Calcium müssen also entweder noch weitere, mit der NAA nicht meßbare Hauptelemente den Scherben verlassen haben, oder aber der Rest der notwendigen Korrektur ist auf Fehler bei der Bestimmung des Probengewichtes für eine der beiden Proben zurückzuführen.

Neben dem Verlust an Ca in der Oberflächenprobe fallen ein leichter Verlust an Sm sowie ein eine leichte Erhöhung der Ta-Konzentration in der Oberflächenprobe auf.

Im Fall von Palt 6 schließlich haben ca. 86 % des ursprünglich vorhandenen Calciums die Oberflächenprobe verlassen! Eine solcher Verlust allein an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen führt bei den gegebenen Konzentrationen nach Glg. (3.1) bereits zu einem Korrekturfaktor von  $f^{-1} = 0.93$ . Hier läßt sich also die mittlere Anhebung der übrigen Konzentrationen bereits zu einem Großteil durch ein Auswaschen der Ca-Ionen erklären. Die Korrektur führt die relativen Unterschiede der anderen Elemente wieder etwas Richtung 0 zurück und verringert die Streuung der Werte um 0 geringfügig, Dennoch haben sich in der Oberflächenprobe neben dem Ca noch eine Reihe weiterer Elemente verändert, allen voran Na und Sm, die an der Oberfläche deutlich verminderte Konzentrationen zeigen.

Ein großer Teil der untersuchten Proben ergibt ein ähnliches Bild wie Palt 6 oder weist sogar noch größere Streuungen der  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$ -Werte um 0 herum auf. Da somit ein Großteil der Elemente des Bonner Elementsatzes im Einzelfall von der Veränderung betroffen ist, ist es unumgänglich, mehr als nach der Veränderung an der Oberfläche des einzelnen Scherbens nach Trends in den relativen Konzentrationsunterschieden für die einzelnen Elemente zu suchen, um die Elemente zu finden, die besonders häufig in einer bestimmten Richtung und besonders stark verändert werden. Dieses soll in den nächsten Abschnitten, geordnet nach Elementgruppen mit geochemisch ähnlichem Verhalten, erfolgen.

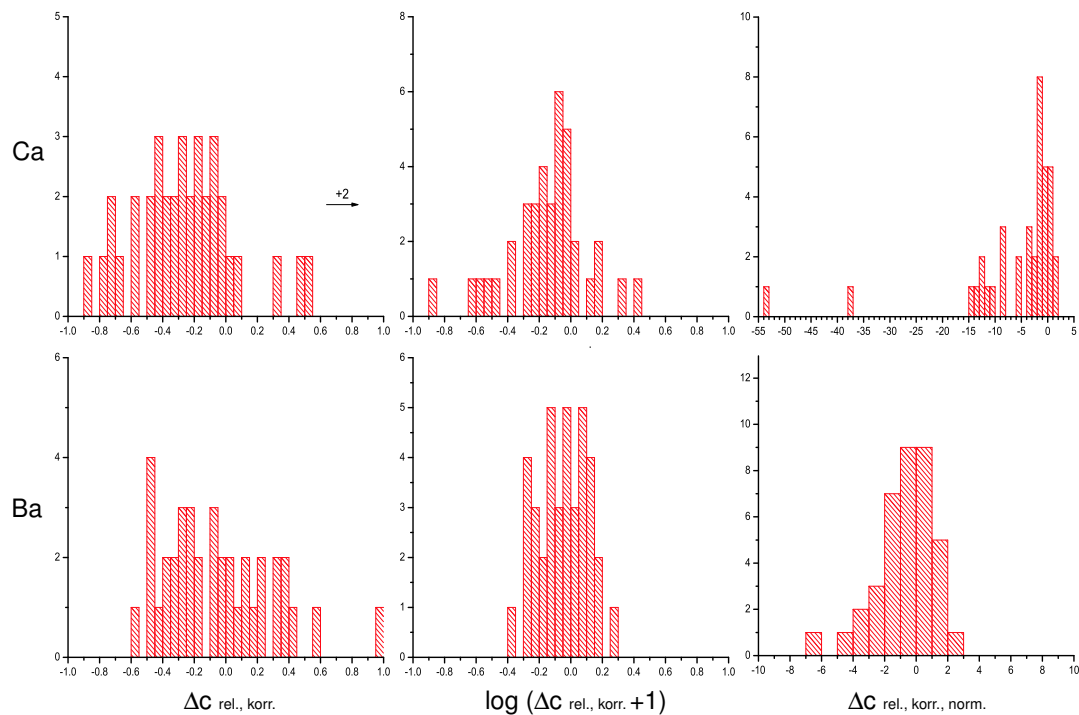


Abbildung 4.4: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$  für Ca und Ba direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

### 4.3 Die Erdalkali-Elemente Ca und Ba

Die Elemente der zweiten Gruppe des Periodensystems, die sogenannten Erdalkali-Elemente, sind im Bonner Elementensatz nur mit Ca und Ba vertreten. Überdies ist Ca von den in Bonn gemessenen Elementen das einzige, das einen maßgeblichen Einfluß auf den Mineralbestand der Keramik hat. So ist es Bestandteil einiger der in Keramik am häufigsten anzutreffenden Minerale (s. auch Kap. 5), z. B. des Calcits, des Gehlenits, der Plagioklase und der Pyroxene<sup>3</sup>.

Wie bereits in den Einzelvergleichsdiagrammen in Abb. 4.3 gesehen, verhält sich das Ca im Vergleich zu den anderen gemessenen Elementen stark unterschiedlich. Auch innerhalb des gesamten Datensatzes ist die Absenkung der Ca-Konzentration in den Oberflächenproben der Scherben der weitaus häufigste Fall: 31 der 38 Proben zeigen negative  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$ -Werte (s. Abb. 4.4, oben), der Median liegt bei einem Ca-Verlust von etwa 24 % in den Oberflächenproben. Des weiteren zeigt Abb. 4.4, oben rechts, daß trotz der in den letzten Jahren immer schlechter werdenden Genauigkeit der Ca-Messung in Bonn (s. Abschnitt 3.4) die Werte, die eine Absenkung der Ca-Konzentration ergeben, durchaus signifikant sind: 16 der 31 negativen Werte liegen weiter als  $3\sigma_{\text{exp.}}$  unter 0.

<sup>3</sup>Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit erwähnten Mineralphasen s. v. a. [Deer92], aber auch [Jasm93], [Matt96], [Rös91].

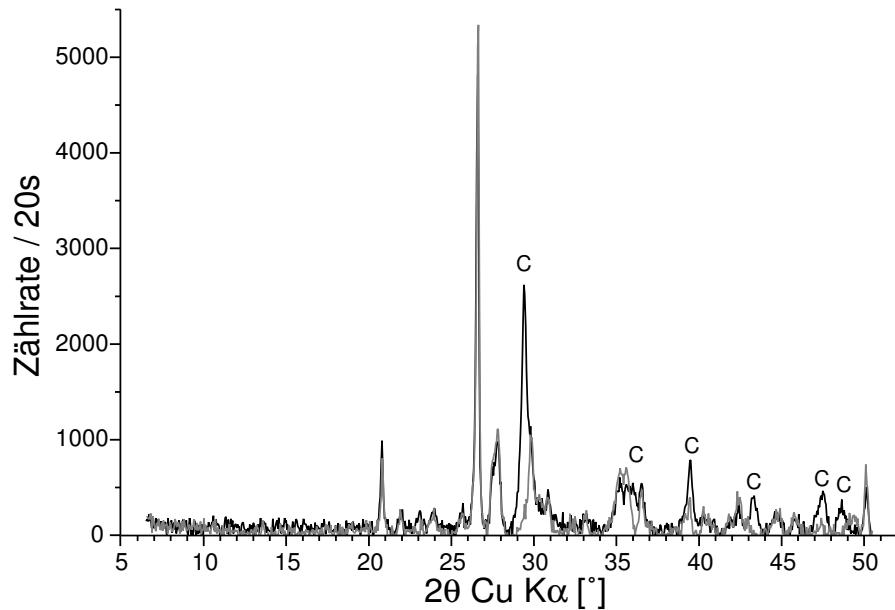
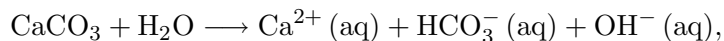


Abbildung 4.5: Untergrundkorrigierte Diffraktogramme der Oberflächen- (grau) und Kernprobe (schwarz) zu Palt 30. Mit ‘C’ markiert sind die von Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) herrührenden Reflexe.

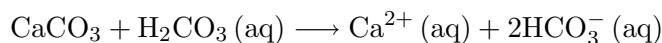
Auf der anderen Seite sind die Werte, die eine Ca-Anreicherung in der Oberflächenprobe suggerieren, allesamt nicht weiter als  $2\sigma_{\text{exp.}}$  von 0 entfernt. Insofern ist eine Absenkung an der Oberfläche die einzige signifikante Änderung der Ca-Konzentrationen, die beobachtet werden kann.

Verbunden mit dem Verlust von Ca an der Oberfläche ist auch ein Fall, in dem von Oberflächen- und Kernprobe genügend Material für die Diffraktometrie übrig war, und in dem deutliche Unterschiede zu sehen sind (s. Abb 4.5). In der Kernprobe zeigt sich Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) neben Quarz ( $\text{SiO}_2$ , Hauptreflex bei  $26.67^\circ$   $2\theta$  Cu  $K_\alpha$ ) als mineralogischer Hauptbestandteil des Scherbens, in der Oberflächenprobe dagegen ist nahezu kein Calcit mehr vorhanden, ohne daß sich stattdessen eine andere Ca-reiche Mineralphase gebildet hätte. Diese Beobachtung geht mit den chemischen Daten der Proben einher: Im Kern der Scherbe finden sich 15.0 % Ca, an der Oberfläche dagegen nur 3.84 %.

Die mögliche Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  durch Wasser gemäß



oder noch stärker durch kohlensaures Wasser



ist ein in der Geologie wohlbekannter Vorgang (s. [Bland98]). Offensichtlich führt sie hier zum Abtransport der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und damit zu einem Netto-Verlust an Ca an der Oberfläche.



Das zweite Element aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, das in Bonn gemessen wird, ist Ba. Wie Ca bildet Ba zweifach positiv geladene Ionen, die sich jedoch aufgrund ihres größeren Ionenradius' (z. B. in 8-facher Koordination 1.42 Å im Vgl. zu 1.12 Å für Ca [Shan76]) anders verhalten und teilweise das vergleichbar große  $K^+$ -Ion (1.51 Å unter gleichen Bedingungen) in dessen Mineralen ersetzen (vgl. [Mas85]).

Die Verteilung der relativen Unterschiede für Ba ist in Abb. 4.4, unten, gegeben. Auch hier streuen die gefundenen Werte recht stark um 0, allerdings ist die Verteilung im logarithmischen Diagramm deutlich symmetrischer als für Ca, was auf einen größeren Anteil natürlicher Inhomogenitäten an der Verteilung hindeutet. Das Verhältnis negativer zu positiver Werte ist hier 23:15. Abweichungen nach unten wie nach oben sind also etwa ähnlich häufig. Auch sind die Werte für Ba und K nicht korreliert. Betrachtet man schließlich das Histogramm der auf den experimentellen Fehler normierten  $\Delta_{c_{rel.,korr.}}$ -Werte, so sieht man, daß schon auf Basis der experimentellen Fehler überhaupt nur vier Werte stärker als  $3\sigma_{exp.}$  von 0 abweichen, so daß die beobachteten Unterschiede insgesamt kaum als signifikant anzusehen sind.

Über Ba kann also keine Aussage getroffen werden.

#### 4.4 Die Alkali-Elemente Na, K, Rb und Cs

Die neben Ca auffälligsten Änderungen zwischen Kern- und Oberflächenproben können für die Elemente der ersten Hauptgruppe des Periodensystems, die Alkali-Metalle, beobachtet werden. Ihnen ist gemein, daß sie einfach positive Ionen bilden, deren Ionenradius mit der Ordnungszahl zunimmt, wobei z. B. in 8-facher Koordination das  $Na^+$  einen Radius von 1.18 Å, das  $K^+$  einen von 1.51 Å, das  $Rb^+$  einen von 1.61 Å und das  $Cs^+$  schließlich einen Radius von 1.74 Å aufweist [Shan76]. Damit gehören die Ionen insbesondere der schwereren Alkali-Elemente zu den größten vorkommenden Kationen überhaupt. Sie können nur in entsprechend offenen Mineralstrukturen angelagert werden, so daß sich K, Rb und Cs unter den in Keramik vorhandenen Silikatstrukturen vornehmlich auf den Zwischenschichtplätzen der Phyllosilikate (v. a. der Glimmer) sowie in den Tektosilikaten (v. a. den Feldspäten) befinden, in denen sie vergleichsweise lose gebunden sind (vgl. [Möll86]). Cs und Rb bilden dabei in der Regel keine eigenen Minerale, sondern ersetzen das K in dessen Mineralphasen.

Die Verteilungen der relativen Unterschiede für die Alkali-Elemente sind in Abb. 4.6 gegeben. Wie man der rechten Spalte der Abbildung entnehmen kann, finden sich für alle Alkali-Elemente auf der Basis der Meßfehler durchaus stark signifikante Unterschiede zwischen den Oberflächen- und Kernproben. In den anderen beiden Spalten erkennt man, daß es für alle 4 Elemente eine Reihe von Proben gibt, bei denen die Alkalikonzentrationen an der Oberfläche mehr oder weniger stark abgesenkt sind. Am deutlichsten wird dies für Rb und Cs, die Elemente mit den größten Ionen.

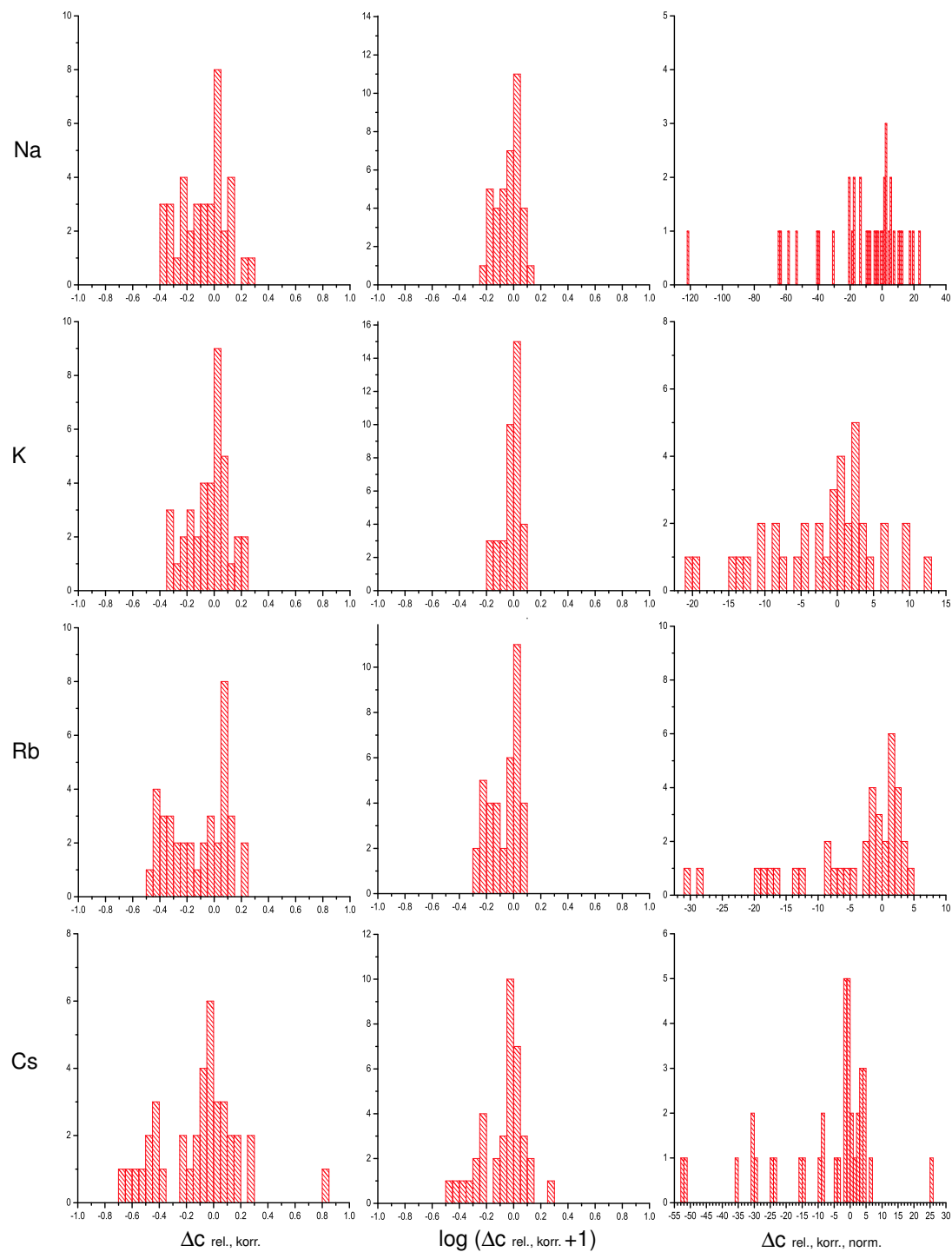


Abbildung 4.6: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{\text{rel., korr.}}$  für die Alkali-Elemente direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

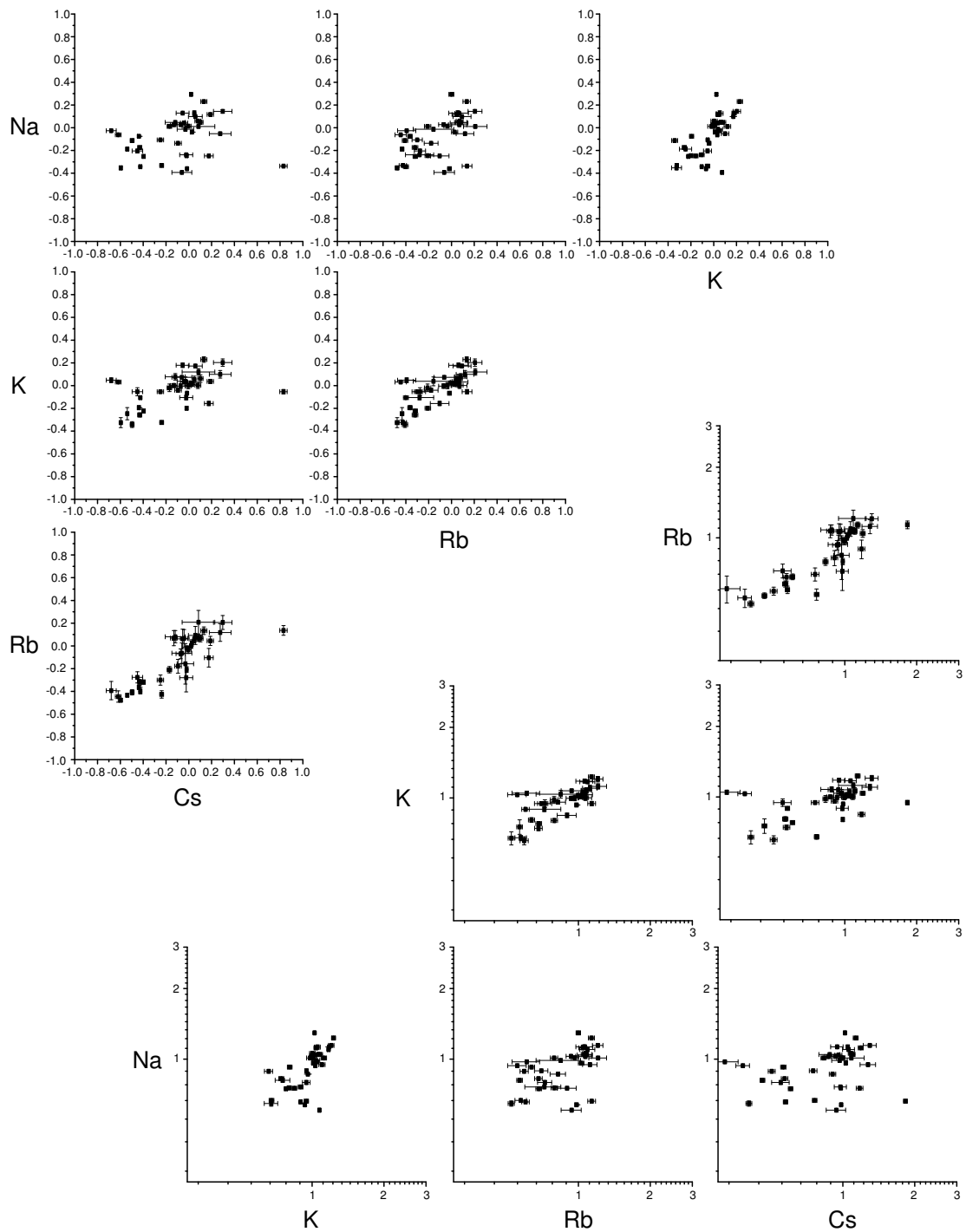


Abbildung 4.7: Korrelationsdiagramme der Änderungen  $\Delta_{\text{C}_{\text{rel.,korr.}}}$  in linearer bzw. der Konzentrationsverhältnisse  $\Delta_{\text{C}_{\text{rel.,korr.}}} + 1$  in logarithmischer Darstellung für die Alkali-Elemente.

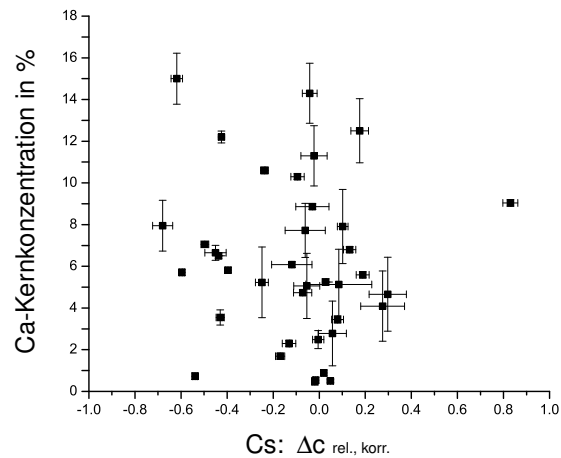


Abbildung 4.8: Änderung der Cs-Konzentration an der Oberfläche in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt der Kernprobe

Besser als in den Histogrammen kann dieses Verhalten in den Korrelationsdiagrammen in Abb. 4.7 beobachtet werden (s. auch Kap. 4.9): In allen Diagrammen sieht man eine Gruppe mehr oder weniger unveränderter Oberflächenproben, deren  $\Delta c_{rel., korr.}$ -Werte relativ gleichmäßig um 0 streuen. Davon setzt sich, besonders im Diagramm für die Cs- und Rb-Werte, deutlich eine Gruppe von Proben ab, deren Konzentrationen zumindest für einzelne der Alkali-Elemente an der Oberfläche besonders stark abgesenkt sind. Am stärksten betrifft diese Absenkung das Cs (bis zu 68 % Verlust an der Oberfläche), korreliert, aber etwas schwächer auch Rb mit (maximal 48 % Verlust). Das K verhält sich nicht in jedem Fall korreliert, so zeigen beispielsweise die Scherben mit dem größten Verlust an Cs an der Oberfläche in Bezug auf K kaum veränderte Werte.

Na schließlich verhält sich deutlich anders als die anderen drei Alkali-Elemente. Dies ist sicherlich zum Teil darauf zurückzuführen, daß Na aufgrund des kleineren Ionenradius auch in anderen Mineralstrukturen Platz findet. Die Diagramme Na gegen K oder Rb scheinen in der Gruppe der an der Oberfläche veränderten Scherben vereinzelt sogar eine negative Korrelation zu zeigen: Ist Na an der Oberfläche stark abgesenkt, sind es K und Rb nicht, und umgekehrt. Dies spricht dafür, daß hier andere Prozesse stattfinden und andere Mineralphasen betroffen sind.

Insgesamt läßt sich sagen: Welche Prozesse im einzelnen bei der Profilbildung in diesen Scherben auch stattgefunden haben mögen, offensichtlich wirken sie sich auf die einzelnen Alkali-Elemente unterschiedlich aus.

Änderungen der Alkali-Elemente wurden, vornehmlich in vergleichenden Studien (s. Kap. 2), bisher zumeist für Ca-reiche Keramik berichtet. Ein Zusammenhang der beobachteten Änderungen mit dem Ca-Gehalt der Proben konnte jedoch nicht gefunden werden, wie Abb. 4.8 exemplarisch für die beobachteten Absenkungen der Cs-Konzentration zeigt.

Tabelle 4.1: Zum Mineralbestand der Proben. In der Spalte ‘Ca%’ ist der Ca-Gehalt der Kernprobe gegeben. Die Spalte ‘Alkalis’ führt die Alkali-Elemente auf, die an der Oberfläche um mehr als 20% abgesenkt sind, geordnet nach der Stärke dieser Veränderung. Abkürzungen der Mineralphasen:

Q: Quarz, C: Calcit, I-M: Phyllosilikate vom Typ Illit/Muskovit, KF: Kalifeldspäte, P: Plagioklase, Ge: Gehlenit, H: Hämatit, D: Pyroxene (zumeist Diopsid) Z: Zeolithe (Analcim), Mu: Mullit (+++: sehr stark, ++: stark, +: vorhanden, Sp: Spuren)

Probe	Ca%	Alkalis	Q	C	I-M	KF	P	Ge	H	D	Z	Mu
AegiK 42	11.3	RbNa-	+++	+++	++		++					
AegiK 43	14.3		+++	+++	+		+					
AegiK 55	12.5	Na-	+++	++		+	++	+	+	++		
AegiK 76	9.04	Na-	kein Diffraktogramm									
AegiK 79	10.6	RbNaKCs-	kein Diffraktogramm									
AegiK 89	10.3		+++	+++	+		+	Sp				
AegiK 91	8.86		+++	+++	++		++					
AgKo 10	2.30		+++		++		++		Sp			
Chal 11	6.65	CsRbNa-	+++	+			++		+	++		
Chal 18	2.49		+++		+		++		Sp	+		
ChalM 1	5.13		kein Diffraktogramm									
ChalM 5	4.09		+++				++		Sp	+		
ChalM 7	3.55	CsRbK-	+++			+			++			
ChalM 10	4.66		+++				++		Sp	++		
Diod 1	4.74		+++	+	+	+	++		++	Sp		
EpiL 25	7.05	CsRbK-	+++	+	Sp		++	Sp		++		
EpiL 27	5.82	CsRbNaK-	+++	+	+		++		+	Sp		
EpiL 42	6.50	CsRb-	+++	+			++		+	++		
EpiL 44	12.2	CsRbNa-	++				+++			+++	++	
Ialy 95	5.25		kein Diffraktogramm									
Kapl 4	7.95	CsRb-	+++	+	Sp		++		+	++		
Mela 2	7.91		+++	+++	++		+					
Mela 7	3.45		+++		+	+	++		+			
Palt 6	7.72	Na-	kein Diffraktogramm									
Palt 23	5.23	RbCs-	+++		+	+	++			+		
Palt 28	6.8		+++	++	+		++		Sp	+		
Palt 30	15.0	CsRb-	+++	++			++			++		
Palt 42	1.69	Rb-	+++		Sp	+	++					
Palt 46	2.78		+++		+		++		Sp	+		
Palt 54	5.06		+++			+	++			++		
Pell 5	5.71	CsRbNaK-	+++	+	+		++	+	+			
Pell 14	0.73	CsRbK-	+++		+		+		+			
Pole 17	5.59		+++	+	+		+					
TriaE 6	6.08		+++	+		+	++		+	++		
Hhlp 44	0.50		kein Diffraktogramm									
Ping 86	0.88		+++		+	+						
Sieg 101	0.48	NaRbK-	+++									++
Zitt 19	0.54	Na-	+++			+						+

Ebenso wurden Änderungen insbesondere des K-Gehalts häufig für Proben berichtet, die bei so hohen Temperaturen gebrannt wurden, daß die K-reichen Minerale der Tonmasse bereits in amorphe Phasen übergegangen waren (vgl. [Pic76]). Aus diesem Grund wurde versucht, über die aufgenommenen Diffraktogramme der Proben Rückschlüsse auf die Brenntemperatur zu ziehen. Da in keinem Falle genügend Pulver für Nachbrennversuche zur Verfügung stand, kann die Abschätzung der Brenntemperatur nur sehr grob erfolgen, da die Temperatur, bei der die Bildung neuer Mineralphasen während des Brennvorganges stattfindet, z. B. auch vom Salzgehalt des bei der Anmischung der Tonmasse verwendeten Wassers abhängen kann (s. z. B. [Bea89]).

Ein Überblick über die mineralogische Zusammensetzung der Proben ist, sofern eine Messung mit der XRD möglich war, in Tabelle 4.1 gegeben. Von den 11 Proben, bei denen das Cs an der Oberfläche um mehr als 20 % abgesenkt ist und zu denen Diffraktogramme aufgenommen werden konnten, haben sich bei 6 die anfänglichen Phyllosilikate – allenfalls bis auf Spuren – bereits zersetzt und Pyroxene (meist Diopsid) haben sich neu gebildet. Dies deutet (s. Kap. 5, aber auch [Magg81], [Bux02]) auf Brenntemperaturen von über 850 °C. Auch bei den übrigen 5 Proben sind die Reflexe der Phyllosilikate nur noch schwach ausgeprägt, so daß auch hier davon ausgegangen werden muß, daß sie schon zu einem Teil durch das Brennen zersetzt worden sind. Insofern deuten die Diffraktogramme darauf hin, daß das Cs innerhalb dieses Probensatzes vornehmlich aus Proben ausgewaschen wurde, in denen die (neben den Kalifeldspäten) alkalireichen Minerale schon zumindest teilweise in einen amorphen Zustand übergegangen sind. Für die anderen Alkali-Metalle ergibt sich kein so einheitliches Bild. Insbesondere liegt mit AegiK 42 eine eindeutig niedriggebrannte Probe vor, bei der an der Oberfläche Na und Rb ausgewaschen wurden.

## 4.5 Die Seltenen Erden

Als Seltene Erden (engl.: Rare Earth Elements, auch im Deutschen als REE abgekürzt) werden die Elemente der Gruppe IIIa des Periodensystems mit den Ordnungszahlen 57–71 bezeichnet. Unter den im Elementsatz der Bonner NAA vorhandenen und gewöhnlich publizierten Elementen sind dies: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb und Lu.

Die REE zeichnen sich durch eine identische Konfiguration der äußeren Elektronenhülle aus ( $5p^66s^2$ , s. [Stos00]), und unterscheiden sich lediglich durch die unterschiedliche Auffüllung der  $4f$ -Niveaus, was dazu führt, daß sie sich chemisch recht ähnlich verhalten. Die REE bilden in der Regel dreifach positive Ionen, mit Ausnahme von Ce, für das auch ein stabiles  $Ce^{4+}$ -Ion existiert, und Eu, für das auch ein  $Eu^{2+}$ -Ion gefunden wird. Als Folge der identischen äußeren Hülle sinkt der Ionenradius der dreiwertigen Ionen mit zunehmender Ordnungszahl von 1.16 Å für La (8-fach koordiniert) leicht bis auf 0.98 Å für Lu [Shan76].

Bedingt durch die unterschiedlichen Ionenradien unterscheidet sich auch das Verhalten der einzelnen REE in verschiedenen geologischen Prozessen, so daß es mitunter zu deutlichen Fraktionierungen der REE untereinander kommt [Stos00].

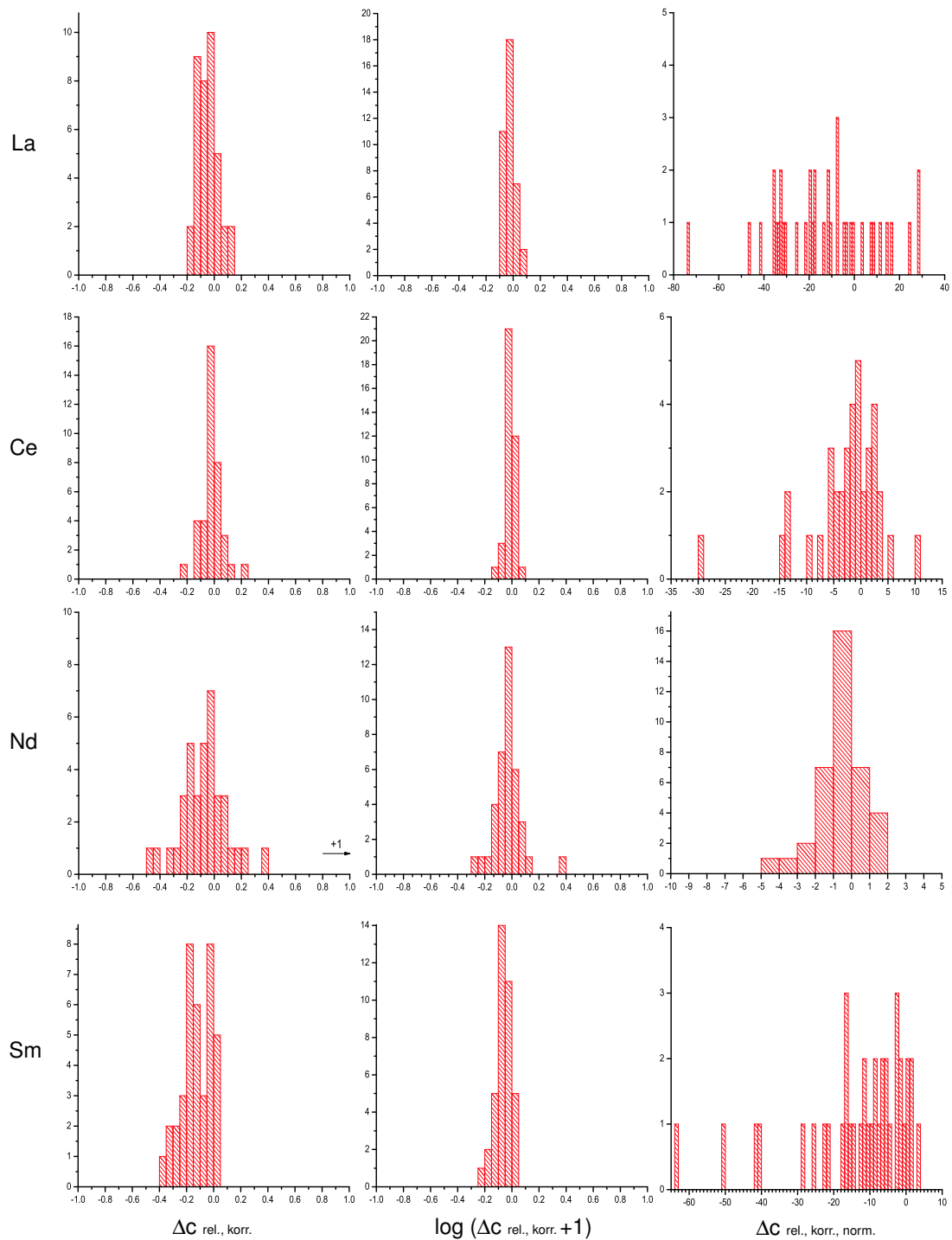


Abbildung 4.9: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{\text{rel.,korr.}}$  für die Seltenen Erden La–Sm direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

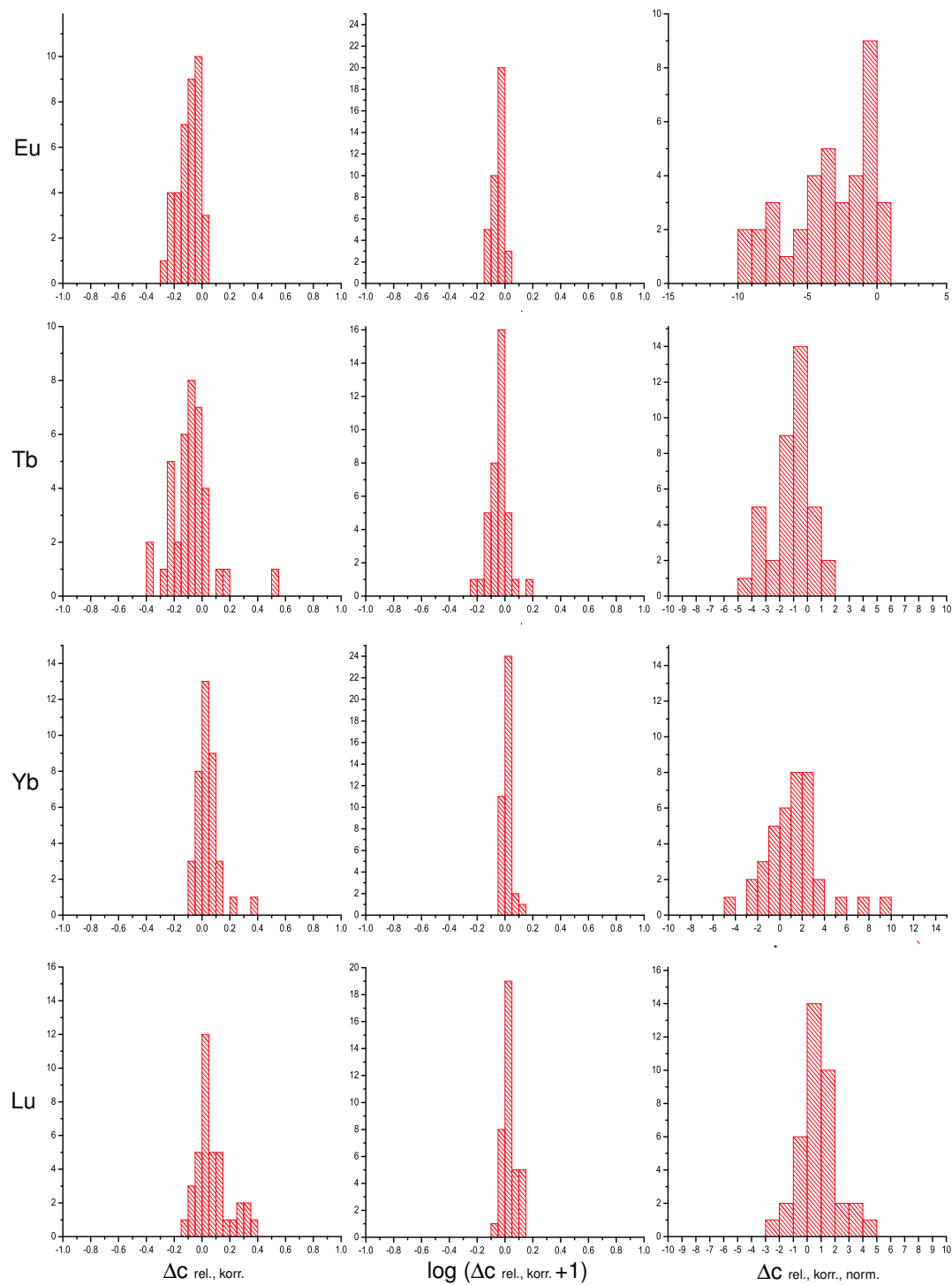


Abbildung 4.10: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{\text{rel.,korr.}}$  für die Seltenen Erden Eu–Lu direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).



Je nach Radius und Ladung können die Ionen der REE zu einem gewissen Grad andere Ionen, insbesondere auch das  $\text{Ca}^{2+}$ , in den Silikatstrukturen ersetzen (s. z. B. [Mas85], [Stos00]), weshalb sie in geringen Konzentrationen in vielen der in Keramik anzutreffenden Mineralphasen vorhanden sein können. Vereinzelt werden sie aber auch in eigenen Mineralen gefunden (z. B. [Bux03]).

Die Verteilungen der  $\Delta_{c_{\text{rel.},\text{korr.}}}$ -Werte für die Seltenen Erden sind in Abb. 4.9 und 4.10 gegeben. Ihre Interpretation gestaltet sich etwas komplizierter, da 6 der 10 bei der Berechnung des Korrekturfaktors  $f$  zur Abschätzung der Größe indirekter Konzentrationsänderungen verwendeten Elemente den REE angehören, so daß eventuelle kollektive Änderungen aller Seltenen Erden durch die Datenkorrektur ggf. abgeschwächt werden können. Allerdings sollte die Einbeziehung von Fe, Sc, Ta und Th in die Datenkorrektur verhindern, daß solch kollektive Änderungen gänzlich unbeobachtet bleiben (zur Einbeziehung einer größeren Zahl an Elementen s. Abschnitt 4.10).

Wie man sieht, sind die Breiten der Verteilungen deutlich schmaler als bei den bisher betrachteten Elementen. Ausnahmen sind Nd und Tb, bei denen die Werte jedoch mit größeren Meßfehlern behaftet sind. Insgesamt scheinen die Seltenen Erden also deutlich weniger von der Verwitterung betroffen als die bisherigen Elemente.

Dabei läßt sich zwischen den einzelnen REE jedoch ein leicht unterschiedliches Verhalten feststellen. So finden sich für die leichten und mittleren Seltenen Erden (La–Tb) bevorzugt negative  $\Delta_{c_{\text{rel.},\text{korr.}}}$ -Werte, während Yb und Lu eher zu positiven Werten tendieren. In Abb. 4.11 sind die Mediane sowie die beiden Dezile der Verteilungen für die jeweiligen Seltenen Erden aufgetragen. Zusätzlich sind die beiden Elemente mit den nächsthöheren Ordnungszahlen nach Lu (Hf und Ta), sowie die restlichen in die Datenkorrektur eingehenden Elemente (Sc, Fe und Th) zum Vergleich mit aufgetragen. Wie man sieht, sind die Verteilungen für La–Tb deutlich gegenüber den anderen Elementen verschoben, am stärksten für Sm und Eu, bei denen über 86 % aller Werte im negativen liegen. Die Verteilung von Sc liegt sehr symmetrisch um 0, die übrigen nicht den REE zugehörigen Elemente liegen mit ihren Medianen deutlich im positiven. Innerhalb der Periode der REE scheint das Verhalten mit den Ionenradien korreliert zu sein: Die REE mit den größeren Ionenradien tendieren zu kleineren Konzentrationen an der Oberfläche und umgekehrt. Dies macht es recht unwahrscheinlich, daß diese Änderungen rein zufällig allein durch die Datenkorrektur zustande kommen, da in diesem Fall die Werte für alle hier betrachteten Elemente ähnlich häufig über wie unter Null liegen sollten. Insofern haben entweder die leichteren REE die Scherbenoberflächen verlassen, oder aber die übrigen Elemente (insbesondere Hf und Ta) haben sich angelagert, oder aber beides (s. auch das Diagramm für Probe Diod 1 in Abb. 4.3).

Auch in geologischen Verwitterungsstudien wurde vereinzelt eine Mobilisierung der REE festgestellt. [Nesb79] beispielsweise untersucht ein Verwitterungsprofil über einem australischen Granodioriten, und findet, bedingt durch kohlenstoffreiches Regenwasser, eine Lösung vornehmlich der schwereren REE aus den Tonmineralen im Boden als Endprodukt der Verwitterung, gefolgt von einem Rücktransport in die Verwitterungszone des Gesteins, in der sie in der Folge angereichert werden.

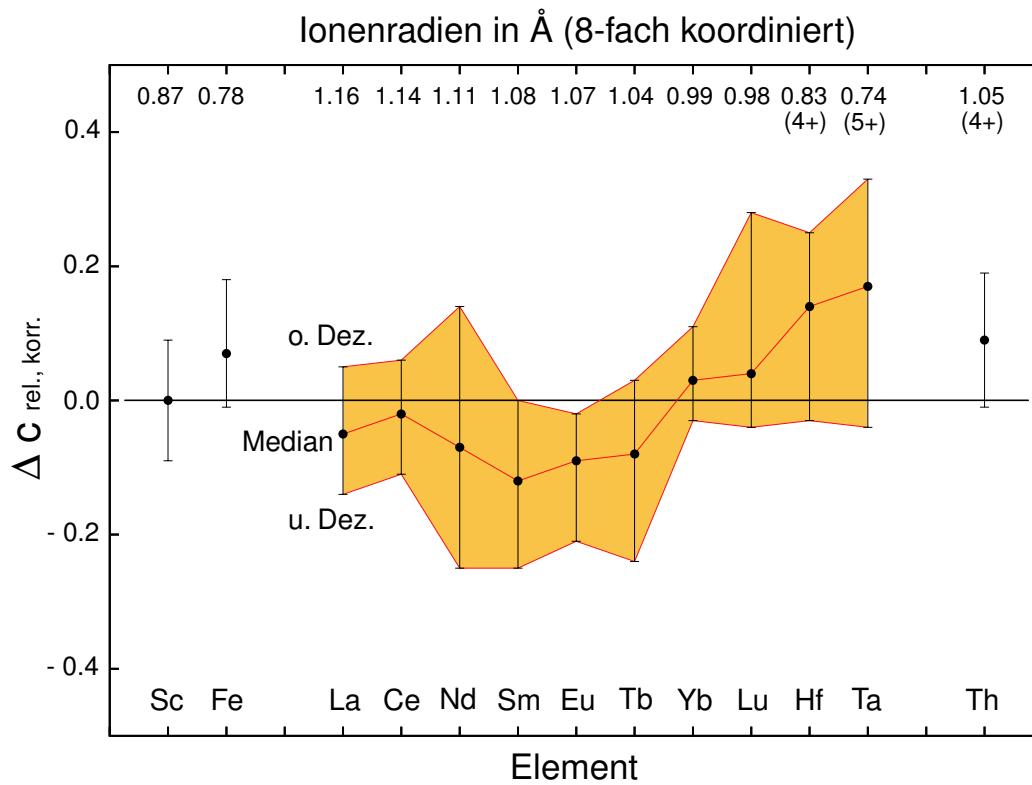


Abbildung 4.11: Median und Dezile der  $\Delta C_{\text{rel., korrr.}}$ -Verteilungen der Seltenen Erden, der Elemente mit den nächsthöheren Ordnungszahlen, Hf und Ta, sowie der übrigen in die Korrektur indirekter Konzentrationsänderungen eingehenden Elemente Sc, Fe und Th zum Vergleich. Die angegebenen Ionenradien beziehen sich, sofern nicht explizit angegeben, auf die dreifach positiven Ionen. Alle Radien gelten der besseren Vergleichbarkeit halber für 8-fache Koordination [Shan76].

[Midd88] andererseits untersuchen die Verwitterungszonen über Graniten und Rhyolithen, und finden eine Anreicherung der REE, insbesondere von Eu und Sm, im Boden als Endprodukt der Verwitterung, was sie auf die Zersetzung von Apatit zurückführen. Burkov und Podporina (1967, zitiert in [Wede78]) wiederum berichten von der Mobilisierung vornehmlich der leichteren REE in saurem Milieu bei der Entwicklung der Kaolinitzone auf einem Graniten.

Welche der REE wie stark bei der Verwitterung mobilisiert werden, hängt also hochgradig von dem verwitternden Material selbst und den betroffenen Mineralphasen ab. Dabei sind Keramik und Gestein auch nur bedingt vergleichbar, da Keramik an sich schon das "wiederaufbereitete" Endprodukt der Verwitterung geologischer Ausgangsstoffe ist.

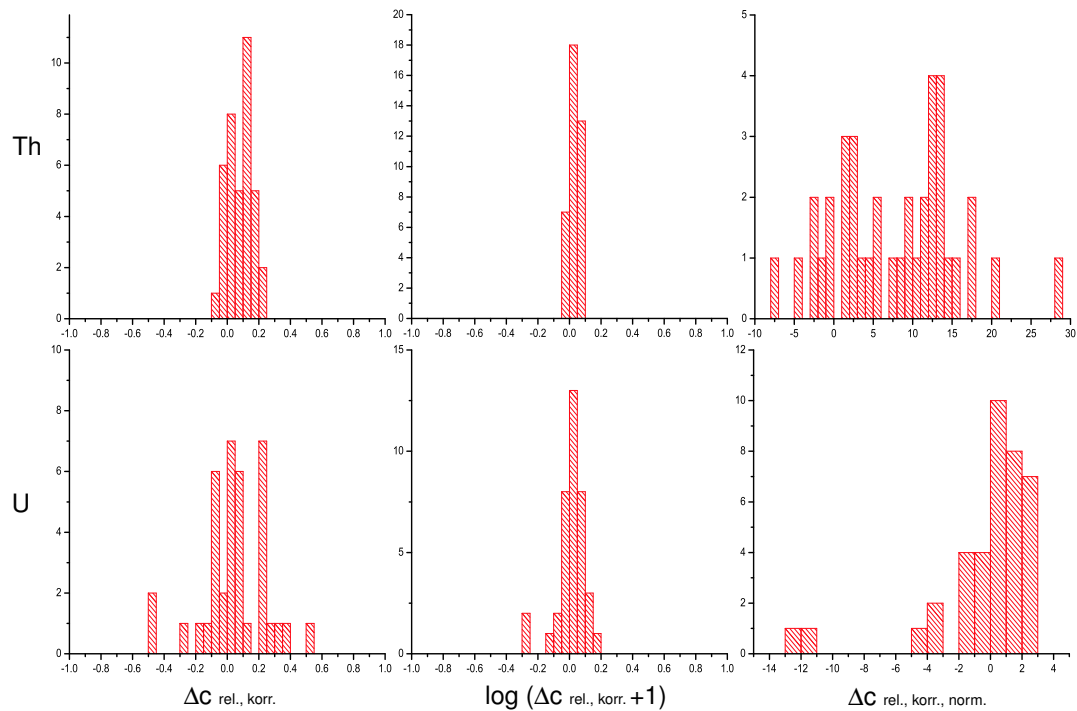


Abbildung 4.12: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{rel.,korr.}$  für die Actiniden Th und U direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

## 4.6 Die Actiniden Th und U

Die Gruppe der Actiniden ist im Bonner Elementsatz nur mit zwei Elementen vertreten, Th und U. Thorium bildet in der Natur vorwiegend  $\text{Th}^{4+}$ -Ionen, während für Uran  $\text{U}^{4+}$ - und  $\text{U}^{6+}$ -Ionen gefunden werden (s. [Mars99]). Das  $\text{Th}^{4+}$ -Ion hat dabei in achtfacher Koordination einen Radius von  $1.05 \text{ \AA}$ , die Uran-Ionen  $1.00 \text{ \AA}$  bzw.  $0.86 \text{ \AA}$  [Shan76]. Wegen der hohen Ladung der Ionen kommt es allerdings noch wesentlich seltener als bei den REE zum Ersatz von Hauptelementen in den Mineralstrukturen. Gilt Th als bei der Verwitterung sehr unlöslich, so zeigt das U eine größere Löslichkeit [Mars99], die bei Verwitterung sowohl zu Anreicherung als auch zu Auswaschung von Uran führen kann (z. B. [Midd88]).

Die Verteilungen der im untersuchten Datensatz für Th und U beobachteten relativen Unterschiede sind in Abb. 4.12 gegeben.

Thorium zeigt als zur Datenkorrektur verwendetes Element eine relativ schmale Verteilung, bei der allerdings 31 der 38 Werte im positiven liegen. Ob dies eine echte Anlagerung ist, oder aber nur der Effekt einer aufgrund der REE zu schwachen Datenkorrektur (s. auch Abb. 4.11) kann nicht entschieden werden. Auch die Form der Verteilung im logarithmischen Diagramm (s. Abb. 4.12) deutet nicht auf eine systematische Anlagerung.

Im Falle des Uran wird die Verteilung maßgeblich durch die Meßfehler erklärt: So sind überhaupt nur 6 Werte stärker als  $3\sigma_{\text{exp.}}$  von 0 verschieden. Auch das logarithmische Diagramm wirkt sehr symmetrisch, unter der Annahme einer leichten Verschiebung zu positiven Werten durch Einbeziehung der Seltenen Erden in die Datenkorrektur. Einzig in zwei Fällen scheint Uran tatsächlich die Oberflächeprobe verlassen zu haben.

## 4.7 Die Übergangsmetalle

Als Übergangsmetalle werden in der Geochemie (vgl. [Roll93]) die Elemente der ersten Übergangsserie des Periodensystems ( $Z=21$  bis  $30$ ) zusammengefaßt. Innerhalb des Bonner Elementsatzes sind dies Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni und Zn. Im Vergleich zu den bisher betrachteten Elementen zeigen sie vor allem einen kleineren Ionenradius, der es ihnen ermöglicht, innerhalb der Silikatstrukturen Gitterplätze mit kleineren Koordinationszahlen einzunehmen (nach [Shan76] beispielsweise in 6-facher Koordination:  $\text{Sc}^{3+}$  0.75 Å,  $\text{Ti}^{4+}$  0.61 Å,  $\text{Cr}^{3+}$  0.62 Å,  $\text{Fe}^{2+}$  0.78 Å,  $\text{Fe}^{3+}$  0.65 Å,  $\text{Co}^{2+}$  0.75 Å,  $\text{Ni}^{2+}$  0.69 Å und  $\text{Zn}^{2+}$  0.74 Å). Mit Mn und Fe enthält diese Elementgruppe zwei Hauptelemente, von denen allerdings nur das Eisen in Bonn gemessen werden kann. Nach [Mas85] wird vor allem dieses durch die Ionen der anderen Übergangsmetalle ersetzt.  $\text{Ti}^{4+}$  kann allerdings auch das oktaedrisch koordinierte  $\text{Al}^{3+}$  in Pyroxenen oder Glimmern ersetzen,  $\text{Ni}^{2+}$  neben  $\text{Fe}^{2+}$  auch  $\text{Mg}^{2+}$ .

Die Verteilungen der relativen Unterschiede zwischen Oberflächen- und Kernproben sind in den Abb. 4.13 und 4.14 gegeben.

Wie bereits in Abb. 4.11 gesehen, sind die  $\Delta_{\text{C}_{\text{rel.,korr.}}}$ -Werte für Sc sehr symmetrisch um 0 verteilt, so daß für Sc relativ zur vorgenommenen Datenkorrektur kein systematisches Verhalten festgestellt werden kann. Sollte die Datenkorrektur allerdings durch Einbeziehung der Seltenen Erden zu schwach sein, hieße dies, das mit den Seltenen Erden auch Sc teilweise die Scherbenoberfläche verließ. Eine Entscheidung hierüber kann nicht getroffen werden.

Die Verteilung für Ti wird maßgeblich durch den experimentellen Fehler bestimmt, einzig bei zwei Scherben unterscheiden sich die gefundenen Werte um mehr als  $3\sigma_{\text{exp.}}$  von 0. Obwohl der Median der Verteilung mit 0.14 deutlich im positiven liegt, kann deshalb über Ti keine Aussage gemacht werden. In vielen Studien zur Verwitterung wird Ti aufgrund der schlechten Löslichkeit seiner Verbindungen als alleiniges Referenzelement für die Datenkorrektur benutzt (z. B. [Nesb79], [Midd88], aber auch [Rott89]).

Cr zeigt eine tendenziell zu positiven Werten verschobene Verteilung, allerdings weichen auch einige Werte nach unten ab.

Auch die recht schmale Verteilung für Fe liegt mit Median 0.07 relativ zur vorgenommenen Datenkorrektur zu positiven Werten hin verschoben. Inwieweit dies auf die Einbeziehung der REE in die Datenkorrektur zurückzuführen ist, läßt sich auch hier schwer entscheiden. Hinzu kommt, daß Fe-haltige Lösungen häufig Bestandteil einer eventuellen Oberflächenbehandlung durch den Töpfer waren. Auch wenn eine solche an den beprobten Stellen heute nicht mehr auszumachen war, ist es deshalb fraglich, ob die beobachtete Abweichung auf die Bodenlagerung zurückzuführen ist.

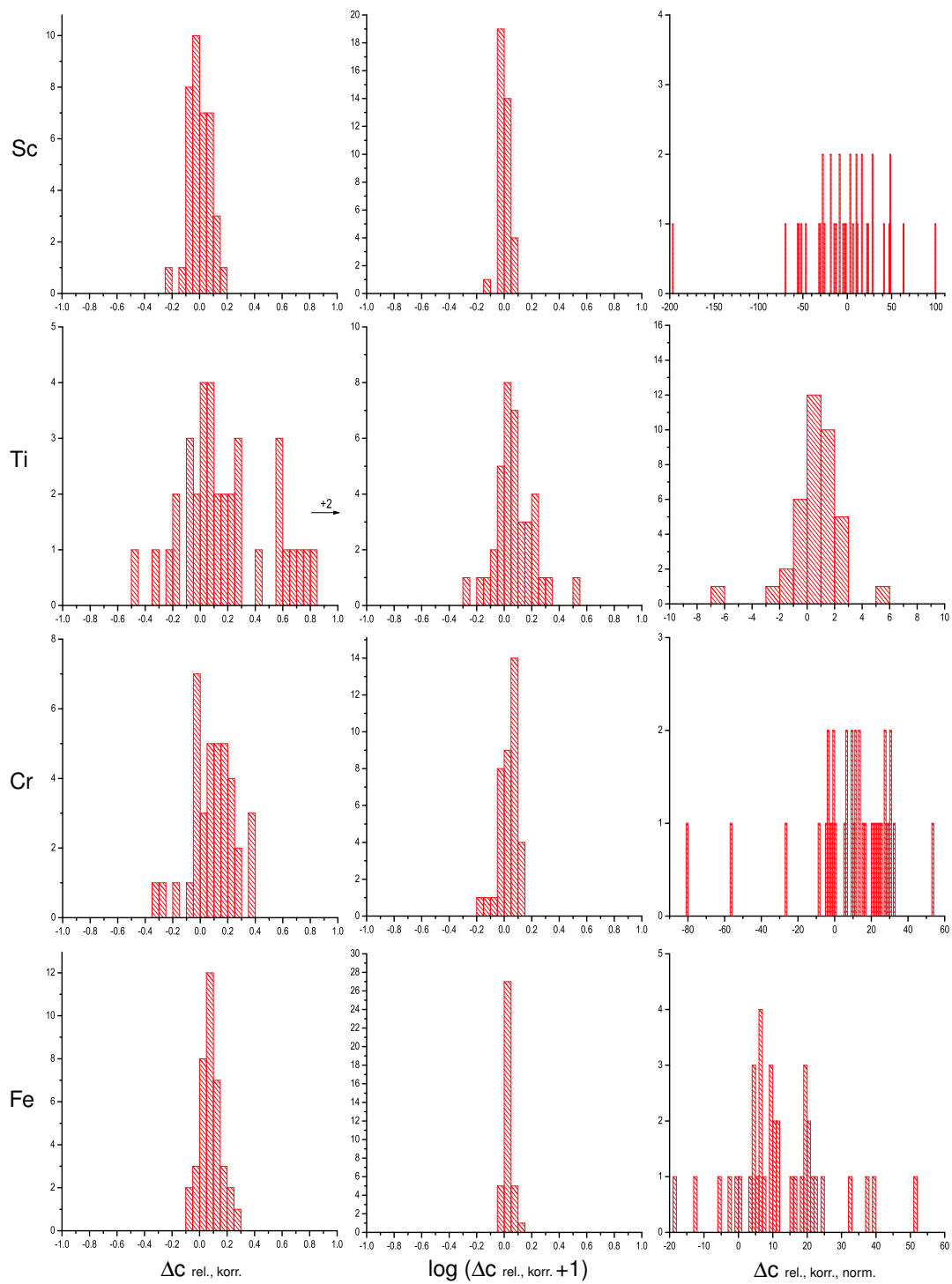


Abbildung 4.13: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{\text{rel.,korr.}}$  für die Übergangsmetalle Sc, Ti, Cr und Fe direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

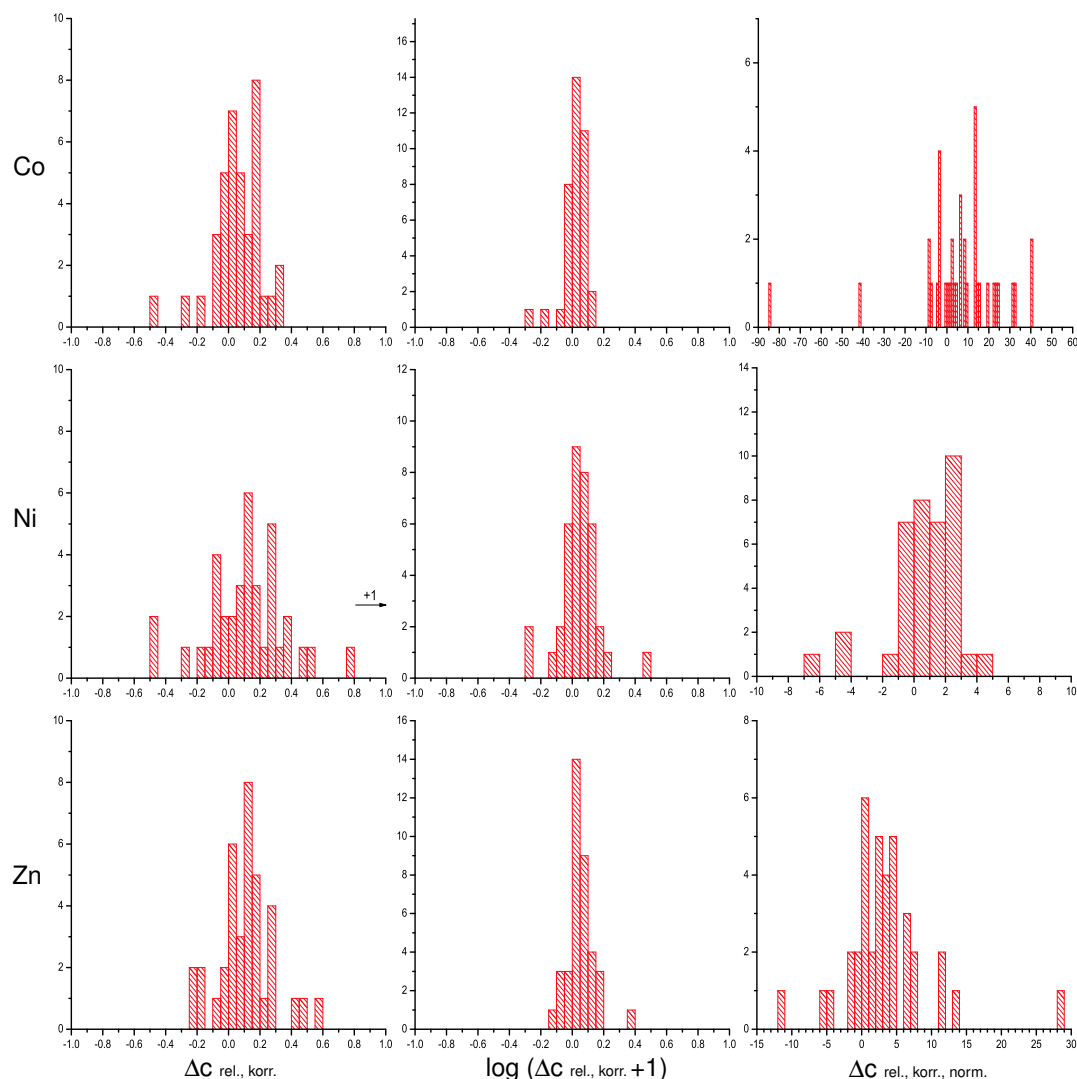


Abbildung 4.14: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$  für die Übergangsmetalle Co, Ni und Zn direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

Für Co, Ni und Zn ergibt sich ebenfalls eine Verschiebung der Verteilung zu positiven Werten. Im Falle von Ni wird die Aussage allerdings wiederum durch die großen Meßfehler erschwert.

Insgesamt läßt sich für die Übergangsmetalle also ein Trend zu zumindest relativ zur vorgenommenen Datenkorrektur erhöhten Werten an der Oberfläche feststellen. Eine Interpretation dieses Trends wird allerdings über die Unsicherheit der Datenkorrektur hinaus erschwert durch die Möglichkeit einer Oberflächenbehandlung durch den Töpfer mit Fe-reichen Lösungen, die wegen der Ähnlichkeit der Ionengrößen auch in den anderen

Übergangsmetallen angereichert gewesen sein können. Auch hängt die Möglichkeit einer Anreicherung einzelner Elemente im Scherben während der Bodenlagerung nach dem Massenwirkungsgesetz immer davon ab, ob und in welchen Konzentrationen die entsprechenden Ionen in dem die Scherbe umgebenden Boden überhaupt gelöst vorliegen.

## 4.8 Sonstige Elemente

Von den bisher noch nicht besprochenen Elementen gehören vier zur zweiten bzw. dritten Übergangsserie des Periodensystems (Zr, Hf, Ta und W), die letzten drei gehören zu den Hauptgruppen III bzw. V (As, Ga und Sb).

Von den Nebengruppenelementen nimmt das Zr (Ion vorwiegend  $Zr^{4+}$ , Radius in oktaedrischer Koordination  $0.72 \text{ \AA}$  [Shan76]) in der Geochemie eine gewisse Sonderstellung ein, da es dazu tendiert, sein eigenes Mineral, Zirkon, zu bilden [Mas85]. Vereinzelt kann es aber in Silikaten auch das Ti ersetzen [Mars99]. Hf findet sich wegen des nahezu identischen Ionenradius ( $0.71 \text{ \AA}$ ) des  $Hf^{4+}$ -Ions im wesentlichen als Ersatz für Zr [Mas85].

Ta und W schließlich bilden hoch geladene Ionen ( $Ta^{5+}$   $0.64 \text{ \AA}$ ,  $W^{6+}$   $0.6 \text{ \AA}$ , beide in oktaedrischer Koordination [Shan76]), über deren Verteilung auf die gesteinsbildenden Minerale sich wenig Generelles aussagen läßt.

Die Verteilungen der gefundenen relativen Unterschiede für diese Elemente sind in Abb. 4.15 gegeben. Für Zr läßt sich aufgrund der großen Meßfehler keine Aussage treffen, ebenso für W, obwohl die Verteilung leicht zu positiven Werten verschoben ist.

Für Hf und Ta schließlich ist diese Verschiebung von allen gemessenen Elementen am ausgeprägtesten (s. auch Abb. 4.11), so daß trotz der Unsicherheit bei der Bestimmung des Faktors zur Korrektur indirekter Änderungen davon ausgegangen werden muß, daß diese beiden Elemente sich tatsächlich bei einem Teil der Proben an der Oberfläche angelagert haben (s. z. B. auch die Diagramme für die Proben Diod 1 und Palt 6 in Abb. 4.3).

Von den letzten drei Elementen tendiert das Ga (Ion:  $Ga^{3+}$ , Radius sechsfach koordiniert  $0.62 \text{ \AA}$  [Shan76]) dazu, Al und teilweise auch das  $Fe^{3+}$  auf oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen zu ersetzen [Mars99]. Über As und Sb ist wenig bekannt, sie finden sich häufig in Sulfidverbindungen, As auch in Eisenoxiden. As ist darüber hinaus häufig in volatilen Verbindungen angereichert [Mars99].

In den Histogrammen der beobachteten relativen Unterschiede (s. Abb. 4.16) zeigen alle drei Elemente sehr breite Verteilungen. Bei Ga sind diese dabei im wesentlichen durch die Meßfehler zu erklären, für As und Sb können sie auch auf natürliche Inhomogenitäten zurückzuführen sein. Für beide Elemente werden in der Regel auch sehr hohe Gruppenstreuungen bei der Gruppierung archäologischer Keramik gefunden (s. Tab. 3.1).

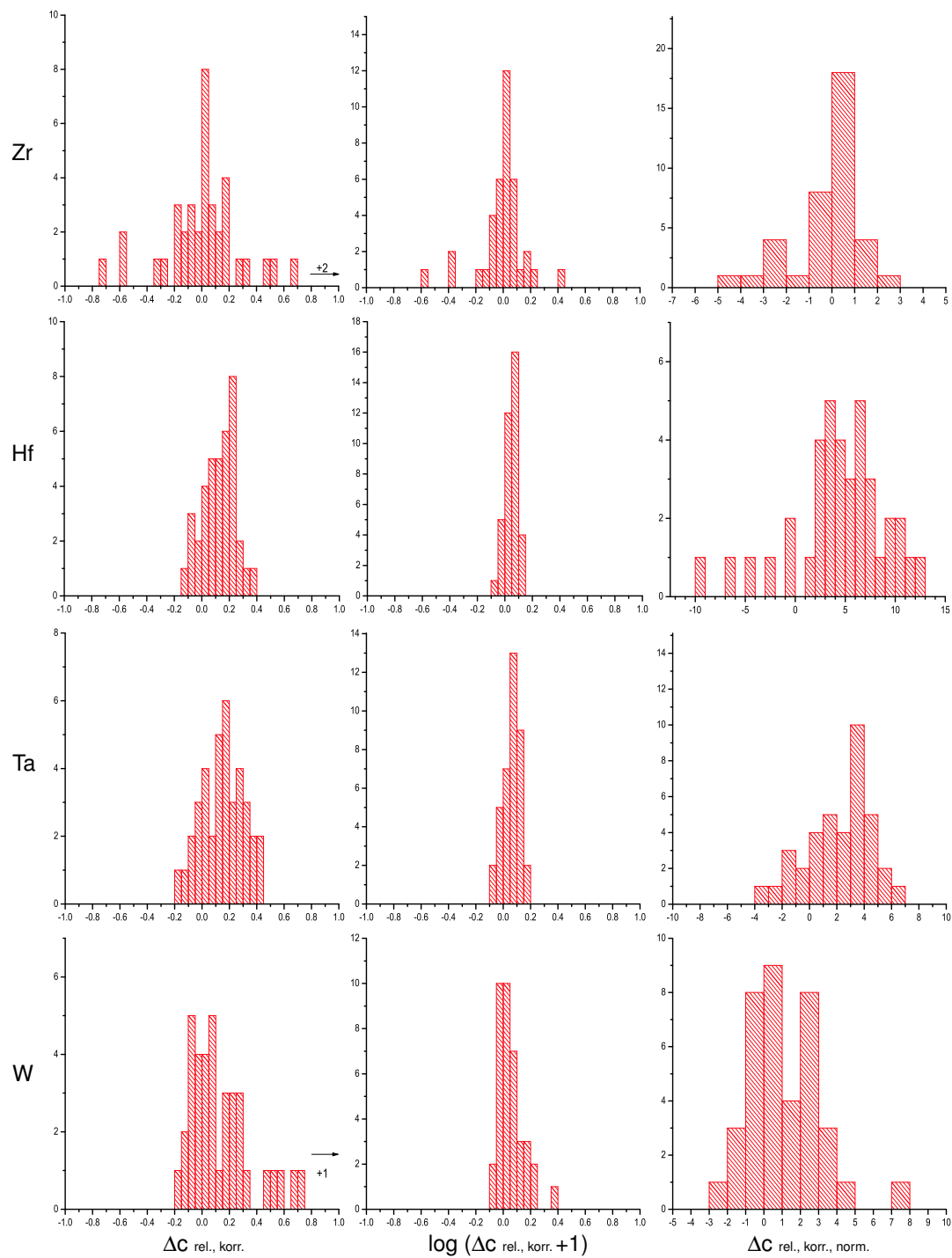


Abbildung 4.15: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{\text{rel.,korr.}}$  für die Elemente Zr, Hf, Ta und W direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).



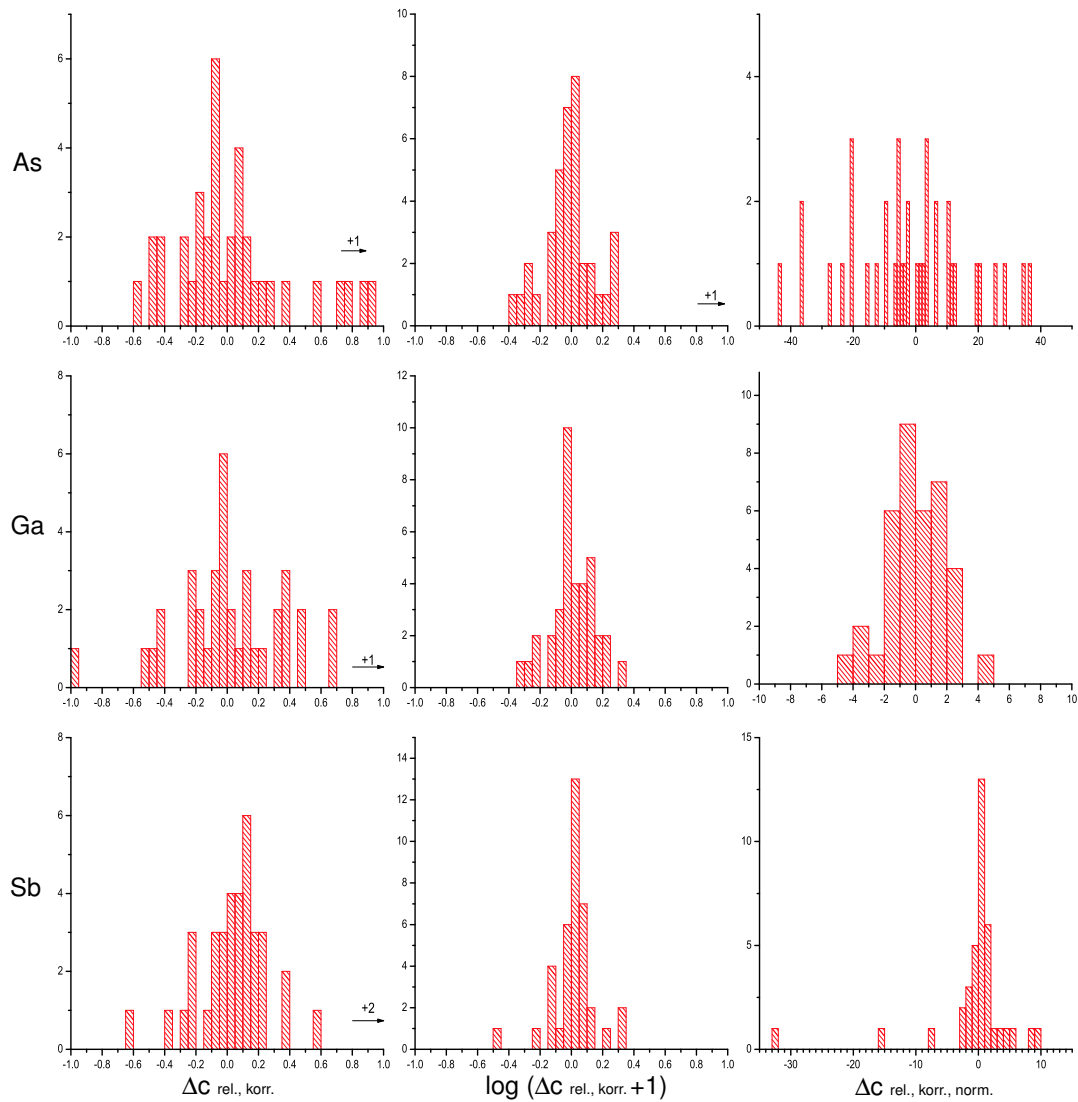


Abbildung 4.16: Histogramme der relativen Änderungen  $\Delta C_{\text{rel.,korr.}}$  für die Elemente As, Ga und Sb direkt (links), logarithmiert (Mitte), und normiert auf den experimentellen Fehler (rechts).

## 4.9 Elementkorrelationen

Ein zusammenfassender Überblick über die gemessenen Verteilungen der relativen Unterschiede für die einzelnen Elemente ist in Abb. 4.17 gegeben. Dabei sind die Elemente nach aufsteigendem Median der Verteilung geordnet. Noch einmal zeigt sich, daß das generelle Verhalten der angehörigen Elemente einzelner geochemischer Elementgruppen tendenziell ähnlich ist:

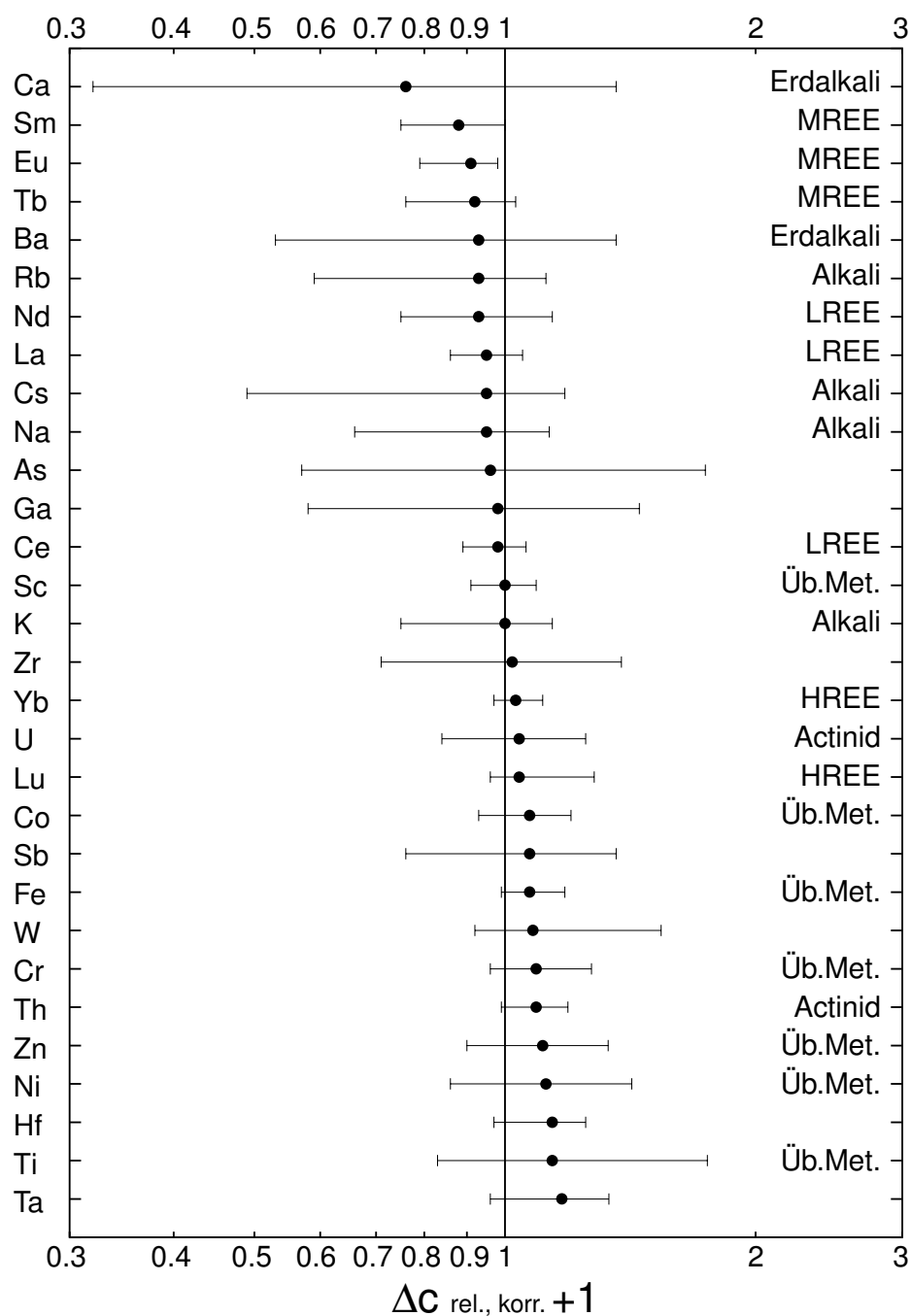


Abbildung 4.17: Überblick über die Verteilungen der korrigierten Konzentrationsverhältnisse  $\Delta c_{\text{rel., korr.} + 1}$ . Die Elemente sind geordnet nach dem Median der Verteilungen, die Endpunkte der Balken entsprechen dem unteren bzw. oberen Dezil. An der rechten Achse ist ggf. die Zugehörigkeit zu einer der behandelten geochemischen Elementgruppen angegeben. Dabei sind die Seltenen Erden gemäß ihrer Ordnungszahl in leichte, mittlere und schwere Elemente (LREE, MREE bzw. HREE) untergliedert.

So tendieren die gemessenen Erdalkali- und Alkali-Elemente sowie die mittleren und leichten Seltenen Erden zu kleineren Konzentrationen in der korrodierten Oberfläche der Scherben, für die schweren REE und die Übergangsmetalle hingegen finden sich vornehmlich erhöhte Werte.

Dieses scheinbar kollektive Verhalten macht es wünschenswert, im Datensatz nach Korrelationen zu suchen. Eine Übersicht über die aus den Daten ermittelten Korrelationskoeffizienten zwischen den  $\Delta c_{\text{rel.,korr.}}$ -Werten für die einzelnen Elemente ist in Tab. 4.2 gegeben. Bei der Interpretation dieser Werte ist jedoch aus einer Vielzahl von Gründen enorme Vorsicht geboten:

- Die Stichprobenzahl von 38 Scherben ist für die Abschätzung von Korrelationen in einer Grundgesamtheit zu klein. Insbesondere können die gefundenen Korrelationskoeffizienten noch stark durch einzelne “Ausreißer” bestimmt werden. Wie [Bei93] im Zusammenhang von Elementkorrelationen innerhalb gebildeter Keramikgruppen ausführt, sind aus den Probandaten berechnete Korrelationskoeffizienten erst ab ca. 50 Proben als verlässliche Schätzwerte für “echte” Korrelationen anzusehen. Ob ein Korrelationskoeffizient jedoch nur durch einzelne Ausreißer bestimmt wird, läßt sich dem zugehörigen Korrelationsdiagramm schnell ansehen.
- Die Gebundenheit der Konzentrationsdaten sorgte schon bei den Rohkonzentrationen für systematische Korrelationen dergestalt, daß direkt und indirekt veränderte Elemente negativ miteinander korreliert waren, die indirekt veränderten untereinander positiv. Diese durch die Natur der Daten gegebenen artifiziellen Korrelationen werden durch die in Kapitel 3 beschriebene Datenkorrektur weitestgehend ausgeglichen. Für die Elemente, die in die Korrektur eingehen, führt diese allerdings zu einer neuen, diesmal tendenziell negativen, Korrelation untereinander: Werden zwei Elementmuster nur über zwei Elemente aneinander angepaßt, ist zwangsläufig eine der angepaßten Konzentrationen höher und die andere kleiner als die entsprechenden Werte im Elementmuster, an das angepaßt wurde. Die Unterschiede der beiden in die Korrektur eingehenden Elemente zwischen beiden Mustern sind also nach der Korrektur perfekt negativ korreliert. Gehen mehr Elemente in die Datenkorrektur ein, nimmt diese artifizielle Korrelation zwar mit zunehmender Zahl der Freiheitsgrade ab, letztere allerdings hängt stark davon ab, inwieweit die eingehenden Elemente tatsächlich korreliert sind. In die angewendete Datenkorrektur gehen 10 Elemente ein, von denen sechs den Seltenen Erden, drei den Übergangsmetallen und eines den Actiniden angehören. Je nachdem, wie stark die Elemente innerhalb dieser Elementgruppen miteinander korreliert sind, ist die Zahl der Freiheitsgrade deutlich kleiner als 9. Überdies sorgt die Fehlergewichtung der Mahalanobisdistanz dafür, daß der berechnete Korrekturfaktor je nach experimentellem Fehler, von den einzelnen eingehenden Elementen unterschiedlich stark abhängt.
- Für geochemische Interpretationen ist die Stichprobe zu uneinheitlich. Wie Tab. 4.1 zeigt, haben die einzelnen Scherben mineralogisch mitunter doch eine stark unterschiedliche Zusammensetzung, so daß von einer gefundenen Korrelation einzelner Elementveränderungen nicht notwendigerweise auf eine Veränderung derselben Mineralphase geschlossen werden kann.

Tabelle 4.2: Berechnete Korrelationskoeffizienten zwischen den  $\Delta_{C_{rel.},korr.}$ -Werten der einzelnen Elemente, geordnet nach den obigen Elementgruppen

Ca	Ba	Na	K	Rb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Th	U	Sc	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Zr	Hf	Ta	W	As	Ga	Sb		
1	0	0.3	0.3	0.4	0.2	0.1	-0.1	0	0.3	0.2	0.1	-0.3	-0.4	-0.4	0.3	0.3	-0.2	0.2	0	0.3	0.1	0.1	0	-0.2	-0.1	-0.1	0	0.2	-0.2	<b>Ca</b>	
	1	0.3	0.2	0	-0.1	-0.3	0.3	0.5	0	0	0.4	-0.1	0	-0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	-0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	-0.1	<b>Ba</b>	
		1	0.7	0.6	0.2	-0.1	-0.1	0.1	0.1	0	0.2	-0.2	-0.3	-0.3	0.3	0.5	0.1	0.3	0.3	0.2	0.4	-0.1	0	0	0.2	-0.2	-0.2	0.2	-0.1	<b>Na</b>	
			1	0.8	0.5	-0.2	0.1	0.1	-0.1	0	0.1	-0.1	0	-0.1	0.3	0.7	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	-0.2	0	0.2	0.4	-0.1	0	0.3	0.1	<b>K</b>	
				1	0.8	0.2	0	0	-0.1	0	0.1	-0.1	-0.1	-0.4	0.2	0.4	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	0.2	<b>Rb</b>
					1	0.3	0	0	-0.3	-0.1	0	0.2	0.1	-0.2	-0.1	0.2	0.3	-0.3	-0.3	-0.4	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	0.4	<b>Cs</b>
						1	0.2	-0.1	0.3	0.2	0	-0.1	-0.3	-0.5	-0.3	-0.4	0	-0.4	-0.5	-0.3	0	0	-0.1	-0.6	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1	0	<b>La</b>	
							1	0.3	0.2	0.3	0.5	-0.4	-0.1	-0.3	0.1	0	0.2	-0.1	-0.1	0.2	0.1	-0.3	0.3	-0.1	0.2	0	0	0	-0.3	<b>Ce</b>	
								1	0	0.1	0.7	-0.2	-0.1	0.1	0.2	0.1	0.6	0	0.2	0.2	-0.2	0	-0.1	0.1	0.3	-0.1	0.1	0	0.2	<b>Nd</b>	
									1	0.5	0.2	-0.7	-0.5	-0.5	0.3	-0.1	-0.3	0.1	-0.1	0.4	0.3	-0.1	-0.1	-0.7	-0.3	0	0.2	0.1	-0.6	<b>Sm</b>	
										1	0.5	-0.3	-0.2	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3	-0.4	0	0.1	-0.3	-0.1	-0.6	-0.4	-0.2	-0.1	0	-0.3	<b>Eu</b>	
											1	-0.2	-0.2	-0.1	0.1	0	0.4	-0.2	0	0.2	0.2	-0.1	0.1	-0.2	0	-0.2	-0.1	0	0	<b>Tb</b>	
												1	0.5	0.4	-0.5	-0.2	0.1	-0.4	-0.3	-0.5	-0.5	0.1	-0.2	0.3	-0.1	-0.1	-0.2	-0.3	0.5	<b>Yb</b>	
													1	0.3	-0.3	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1	-0.4	-0.3	-0.1	0.1	0.2	-0.1	0.5	0.4	0	0.2	<b>Lu</b>	
														1	-0.1	0	0.3	0.1	0.2	-0.2	-0.2	0.2	0.1	0.6	0.4	0.3	0	0.1	0.4	<b>Th</b>	
															1	0.4	0.1	0.6	0.5	0.4	0.3	-0.1	0.3	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	-0.3	<b>U</b>	
																1	0.1	0.5	0.4	0.3	0.3	-0.3	0	0.3	0.3	0	0.1	0.3	0	<b>Sc</b>	
																	1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	0.1	-0.1	0.4	0.3	0	0	-0.1	0.6	<b>Ti</b>	
																		1	0.8	0.6	0.3	0.2	0.4	0.5	0.6	0.4	0.2	0.4	-0.4	<b>Cr</b>	
																			1	0.5	0.4	0.2	0.3	0.5	0.6	0.3	0	0.2	-0.1	<b>Fe</b>	
																				1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.4	-0.1	0	0.4	-0.3	<b>Co</b>	
																					1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.4	-0.1	0	0.4	-0.3	<b>Ni</b>
																						1	0	0.1	0.1	0	0	-0.1	0.3	-0.2	<b>Zn</b>
																							1	0	0.2	0.1	0.2	0.2	-0.1	0.2	<b>Zr</b>
																								1	0.3	0.3	0.5	0.1	0.2	-0.2	<b>Hf</b>
																									1	0.8	0.4	0.1	0.2	0.3	<b>Ta</b>
																										1	0.2	0	0.3	0	<b>W</b>
																											1	0.7	0.1	-0.1	<b>As</b>
																												1	0.1	-0.1	<b>Ga</b>
																													1	-0.2	<b>Sb</b>

Aus diesen Gründen lassen sich nur die stärksten Korrelationen in Tab. 4.2 sinnvoll interpretieren:

Die relativen Unterschiede der Erdalkali-Elemente sind weder untereinander noch mit denen irgendeines anderen der in Bonn gemessenen Elemente korreliert. Insbesondere ist auch die von der Geochemie aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien erwartete Korrelation zwischen Ba und den Alkali-Elementen K bzw. Rb nicht vorhanden. Dies kann allerdings an den großen Meßfehlern der Ba-Konzentrationen liegen.

Wie bereits auch in Abb. 4.7 gesehen, sind die Alkali-Elemente untereinander stärker korreliert, wobei auffällt, daß die Korrelation nur für die Elemente in benachbarten Perioden, und damit mit ähnlichen Ionenradien, besonders groß ist. Na und Cs als unterschiedlichste Mitglieder der Gruppe sind nahezu nicht mehr korreliert.

Bei den Seltenen Erden fällt erneut das bereits früher beobachtete unterschiedliche Verhalten zwischen den leichten und mittleren REE (La–Tb) und den beiden schweren Elementen des Bonner Elementsatzes (Yb und Lu, getrennt durch die gepunktete Linie) auf. Sind die Elemente innerhalb der beiden Gruppen im wesentlichen zwar nur schwach, aber immerhin positiv korreliert, so sind alle Elementkombinationen zwischen beiden Gruppen negativ korreliert. Zu den Elementen anderer Gruppen sind die seltenen Erden in der Regel nur schwach und insbesondere nicht ausschließlich negativ korreliert, wie man es in dem Fall, daß die Elemente innerhalb der einzelnen Elementgruppen stark positiv korreliert wären, als Effekt der Datenkorrektur erwarten würde.

Ausnahmen sind die Elemente Ta und Hf. Hf geht zwar selbst nicht in die Datenkorrektur ein, sein Verhalten ist aber deutlich mit dem von Ta korreliert. Ihre Änderungen sind mit denen von La, Sm und Eu negativ korreliert, wobei die Korrelationen des Ta aufgrund zweier abweichender Proben deutlich kleiner ausfallen. Allerdings sind Sm, Eu auf der einen und Ta auf der anderen Seite auch diejenigen der in die Datenkorrektur eingehenden Elemente, die untereinander das unterschiedlichste Verhalten zeigen. Ob die Antikorrelation gerade dieser Elemente auf einen ursächlichen Zusammenhang im Verhalten der entsprechenden Ionen schließen läßt, oder doch zu einem Großteil auf die Datenkorrektur zurückzuführen ist, ist daher fraglich.

Unter den Übergangsmetallen fallen positive Korrelationen insbesondere zwischen Fe, Cr und Co auf.

In den übrigen Fällen sind die Korrelationskoeffizienten zumeist zu klein, um weitergehende Aussagen zu treffen. Dies zeigt, daß es durch die Datenkorrektur zumindest gelungen ist, die artifizialen positiven Korrelationen durch die eventuelle Änderung der Hauptelementkonzentrationen (insbesondere des Ca) auszugleichen.

## 4.10 Einfluß auf die Gruppierung der Daten

Der Einfluß der gefundenen Änderungen an der Oberfläche auf das Bonner Gruppierungsverfahren ist aus mehreren Gründen schwer abzuschätzen:

So hängt der Beitrag, den ein Element zu der modifizierten Mahalanobisdistanz gemäß Glg. (1.6) leistet, immer auch davon ab, wie groß die Streuung der betreffenden Gruppe, gegen die die Probe getestet wird, in diesem Element ohnehin schon ist. Da das Bonner Beprobungsverfahren (s. Abb. 1.1) an sich schon sehr oberflächennahe Proben liefert, kann es sein, daß die Streuung der verwitterungsanfälligen Elemente innerhalb gebildeter Gruppen *per se* größer ist als die unanfälliger Elemente, so daß der Einfluß der Verwitterung auf die Gruppierung wegen der Gewichtung der benutzten Mahalanobisdistanz kleiner ist, als zu befürchten wäre. Insofern korrigiert das Verfahren solche Störeinflüsse, wenn sie nur genügend häufig auftreten, zu einem Teil selbst.

Eine weitere Komplikation ergibt sich daraus, daß einige der Kernproben bei der normalen Gruppierung als chemische Einzelstücke verbleiben. Dies könnte in manchen Fällen darauf hindeuten, daß eventuell auch die Kernproben von der Verwitterung betroffen waren. In solchen Fällen ist a priori nicht klar, womit, wenn nicht mit der Kernprobe, man die Oberflächenprobe überhaupt vergleichen soll.

Deshalb wurde eine Gruppierung der Daten zuerst simuliert, wobei die Konzentrationen der Kernproben als gedachte Gruppenmittelwerte angenommen, und die Mahalanobisdistanzen der Oberflächenproben zu diesen "Gruppenmittelwerten" berechnet wurden, auf Basis der 26 normalerweise in Bonn zur Gruppierung verwendeten Elemente<sup>4</sup>. Um dabei näherungsweise die Streuungen realer Gruppen zu simulieren, wurden Minimalfehler von 5% für die Elemente der beiden zu vergleichenden Proben angenommen. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Tab. 4.3 gegeben. Nimmt man als Gruppierungskriterium, daß Proben mit einem  $d^2$  von etwa 1.6 oder kleiner als zur Gruppe zugehörig erachtet werden, so würden die ersten 10 Oberflächenproben der "Gruppe" der Kernproben zugeordnet werden, die nächsten vier würde man wohl als zur Gruppe "assoziiert" betrachten, da sie erst nach Vernachlässigung eines oder zweier Elemente unter die Abschneidegrenze fallen.

Die übrigen 24 Proben würden nicht als zur "Gruppe" der Kernprobe zugehörig erkannt! Dabei ergeben sich grob drei Untergruppen, je nachdem, welche Elemente hauptsächlich zur Mahalanobisdistanz beitragen: Bei den Proben Chal 11 bis Pell 14 sind die Abweichungen dominiert von den Alkali-Elementen, wobei in den allermeisten Fällen der größte Beitrag vom Cs geliefert wird, erst dann folgen Rb und K. Wie man der Tabelle aber auch ansieht, erreichen die Proben selbst unter Vernachlässigung der Alkali-Elemente die Abschneidegrenze zumeist nicht.

Die nächsten acht Proben zeigen Auffälligkeiten vor allem in den Elementen der Seltenen Erden. Die größten Beiträge zur Mahalanobisdistanz kommen fast immer von Sm, Eu und La, die in den Oberflächenproben abgesenkt sind. Die Elemente, die bisher in den Oberflächenproben tendenziell stärker konzentriert gefunden wurden, tragen offensichtlich weniger zum Unterschied der Proben bei, wenn eine größere Zahl an Elementen zur Datenkorrektur benutzt wird.

---

<sup>4</sup>Aufgrund der oftmals großen Streuungen dieser Elemente in Keramikgruppen werden As, Ba, Ca und Na für gewöhnlich nicht zur Gruppierung verwendet.

Die letzten vier Proben zeigen keine größeren Regelmäßigkeiten in der Abfolge der am stärksten zu Mahalanobisdistanz beitragenden Elemente. Allerdings finden sich für AegiK 89 und Palt 54 doch noch zwei Oberflächenproben, deren Abweichen trotz der größeren Elementzahl in der Datenkorrektur immer noch von erhöhten Ta-Konzentrationen an der Oberfläche dominiert wird.

Bei den Scherben, bei denen die Kernproben bereits bekannten Gruppen mit mindestens 2 Mitgliedern angehören, lassen sich natürlich die Oberflächenproben auch mit den gefundenen Gruppenmittelwerten vergleichen, so daß sich ein etwas realistischeres Bild der Störeinflüsse ergibt. Der Stand der Gruppierung ist dabei der von Dezember 2003. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tab. 4.4 gegeben, wobei die Mahalanobisdistanzen auf Basis der schon bei der Simulation verwendeten 26 Elemente berechnet wurden, und – wie beim Gruppieren in Bonn gängige Praxis – für die Streuungen bzw. Meßfehler ein Mindestwert von 3 % des Mittel- bzw. Meßwertes angenommen wurden.

Bei den in der Simulation als identisch erkannten Proben ändert sich nicht viel, nur AegiK 55o würde man wegen der hohen Abweichung in Sm eher als ‘assoziert’ einstufen. Allerdings ist es auch bei der Kernprobe AegiK 55 eine kleinere Sm-Konzentration, die gegenüber der Gruppe AEGA den größten Beitrag zur Distanz liefert, nur daß der Unterschied für die Kernprobe kleiner ausfällt. Es muß also davon ausgegangen werden, daß in diesem Fall auch die Kernprobe ggf. von der Verwitterung betroffen ist.

Von den bei der Simulation als ‘assoziert’ eingestuften Proben erfüllen zwei (ChalM 1o und Sieg 101a) nun das übliche Zugehörigkeitskriterium, da die Streuungen der bei der Simulation noch abweichenden Elemente innerhalb der realen Gruppen nun deutlich größer sind als 5 %. Die anderen beiden Proben, AegiK 91o und Chal 18a, würden weiterhin höchstens als assoziiert eingestuft. Im Falle von Chal 18a verschiebt sich allerdings die Reihenfolge der am stärksten abweichenden Elemente dahingehend, daß mit Eu nun auch hier ein Element der Seltenen Erden am stärksten auffällt.

Von den Proben, die bei der Simulation wegen verringerter Alkali-Konzentrationen als nicht zugehörig erkannt worden wären, läßt sich Kapl 4o problemlos derselben Gruppe zuordnen wie die entsprechende Kernprobe, die anderen Proben würden nach wie vor als nicht zugehörig erkannt. In den meisten Fällen sind es auch immer noch die Alkali-Elemente, die abweichen. Nur bei Chal 11o und Palt 23o verschwinden sie weitgehend aus der Liste, da die entsprechenden Gruppen ACb2 und ARKD in allen drei bei der Gruppierung verwendeten Alkali-Elementen Streuungen von über 10 % aufweisen. In diesen Fällen sind die Alkali-Elemente also entweder im Ton von vornherein inhomogen verteilt, oder aber auch viele der gruppierten Proben sind mehr oder weniger stark von Veränderungen der Alkali-Gehalte betroffen. Bei den übrigen dieser Proben fällt auf, daß im Vergleich zu den Gruppenwerten bei vielen Rb das Cs als meist abweichendes Element abgelöst hat. Die Cs-Werte müssen also innerhalb der Gruppen selbst schon deutlich stärker streuen, was wiederum entweder auf einen inhomogenen Ton oder aber auf eine gewisse Häufigkeit dieses Veränderungsvorganges schließen läßt.

Tabelle 4.3: Simulation einer Gruppierung der Oberflächenproben. Modifizierte Mahalanobisdistanzen zwischen Kern- und Oberflächenproben, berechnet auf Grundlage aller 26 standardmäßig in Bonn zur Gruppierung verwendeten Elemente. Zur Simulation realer Gruppenstreuungen wurden Minimalfehler von 5 % angenommen. In der vorletzten Spalte sind die Mahalanobisdistanzen unter Vernachlässigung der Elemente gegeben, die die größten Beiträge zum  $d^2$  liefern. Die Elemente selbst, sowie für die ersten drei auch die Richtung der Abweichung finden sich in der letzten Spalte.

Probe	$f^{-1}$	$d^2$	$d^2$ ohne max. abw. Elemente					max. abw. Elemente
AegiK 43o	0.99	0.91	0.80	0.70	0.61	0.52	0.44	Lu+ W+ Ti- Ni Nd
AegiK 55o	0.72	1.62	1.29	1.08	0.91	0.75	0.66	W + K- Cs+ Sm La
AgKo 10o	0.99	0.83	0.65	0.52	0.39	0.33	0.28	Zn+ Sb- Cs- La Rb
Diod 1o	0.89	0.93	0.71	0.63	0.56	0.51	0.46	Ta+ Sm- Zr+ W Tb
Hhlp 44s	0.98	1.33	0.99	0.74	0.63	0.52	0.45	Ti+ Sb+ Tb+ Yb Zr
Ialy 95T	1.02	0.57	0.48	0.39	0.29	0.24	0.19	Zr- W - Nd- Ni Tb
Mela 2o	1.01	0.74	0.57	0.43	0.32	0.27	0.23	Sb+ Ni+ U + Tb Cs
Mela 7o	1.01	0.81	0.59	0.46	0.39	0.34	0.30	Sm- W - Ga- Co Hf
Ping 86a	0.95	1.69	0.63	0.41	0.32	0.22	0.19	Sb- Zn- Tb- Hf Ni
Zitt 19a	0.86	0.80	0.61	0.47	0.38	0.32	0.26	Zr- Co+ Sb+ Hf Zn
AegiK 91o	0.77	2.44	1.53	1.20	1.03	0.88	0.76	Sm- La- Hf+ Ti Th
Chal 18a	0.95	2.99	1.62	1.35	1.15	0.99	0.82	Zn+ Ga- Cr+ Nd Ni
ChalM 1o	0.90	2.32	1.77	1.57	1.40	1.24	1.08	Zn- U - La- Ga Ce
Sieg 101a	0.92	7.15	1.65	1.38	1.10	0.79	0.43	Sb- Zr- Rb- Zn K
Chal 11o	0.97	11.03	7.32	5.25	4.33	3.43	2.87	W + Cs- Zn+ Rb Cr
ChalM 7o	1.02	5.32	3.34	2.25	1.47	1.29	1.08	Cs- Rb- K - Eu Tb
EpiL 25o	0.95	8.05	5.24	3.27	1.72	1.17	1.07	Cs- Rb- K - Co Ni
EpiL 27o	0.94	4.69	3.05	1.95	1.38	1.22	1.09	Cs- Rb- K - Sm Eu
EpiL 42o	0.95	6.59	4.52	2.99	2.55	2.14	1.84	Cs- Rb- Zr+ K Co
EpiL 44o	0.96	6.42	4.69	2.98	2.09	1.17	0.60	Cs- Rb- Ti- Sb Co
Kapl 4o	0.92	7.80	3.46	2.80	2.28	1.89	1.45	Cs- Rb- Ga+ U Sm
Palt 23o	1.00	4.68	3.72	2.98	2.12	1.91	1.69	Rb- Cs- Eu- U Ni
Palt 30o	0.88	14.40	9.08	6.74	6.09	5.28	4.28	Cs- Rb- Sm- La Eu
Pell 5o	0.81	12.41	7.83	4.92	3.85	3.15	2.69	Cs- Rb- K - W Tb
Pell 14o	0.90	14.25	10.50	6.78	4.30	3.64	2.95	Zn+ Cs- Rb- Sc K
AegiK 42o	0.78	3.30	2.68	2.32	1.92	1.68	1.50	Sm- W + Hf+ Th Co
ChalM 5o	0.93	2.66	2.12	1.88	1.65	1.37	1.14	Sm- Eu- La- Tb W
ChalM 10o	0.92	3.97	3.13	2.27	1.77	1.25	0.72	Sm- Eu- La- Tb Ce
Palt 6o	0.85	3.28	2.40	2.11	1.91	1.74	1.54	Sm- Eu- Ta+ U La
Palt 28o	0.99	3.22	2.42	2.15	1.87	1.67	1.45	Sm- La- Eu- Tb Zn
Palt 42o	1.03	3.51	3.12	2.67	2.28	1.85	1.41	Tb- Rb- Eu- Cs Sm
Palt 46o	1.04	2.91	2.22	1.75	1.39	1.12	0.96	Sm- Eu- Th- Cr Ta
Pole 17o	0.97	4.47	3.39	2.64	1.92	1.48	1.30	Eu- Sm- La- Ce Ni
TriaE 6o	1.03	5.47	4.76	4.04	3.60	3.25	2.84	Sm- Eu- Zn+ Tb Nd
AegiK 76o	0.56	14.51	12.05	9.91	7.72	5.77	4.82	Co- Sb+ Cs+ Sm Cr
AegiK 79o	0.61	13.33	12.11	11.03	10.12	9.04	8.19	Rb- Sb+ Lu+ Yb Ta
AegiK 89o	0.79	3.78	3.26	2.75	2.54	2.29	2.02	Ta+ Ni- Ga- Sm Cr
Palt 54o	1.00	2.66	2.05	1.84	1.62	1.36	1.19	Ta+ Ga+ Eu- Sm Ni



Tabelle 4.4: Modifizierte Mahalanobisdistanzen der Oberflächenproben zu den Gruppen der Kernproben (*single*: Kernprobe chem. Einzelstück, (-): Kernprobe lediglich assoziiert), berechnet auf Grundlage aller 26 standardmäßig in Bonn zur Gruppierung verwendeten Elemente. Als Minimalfehler wurden 3% angenommen. In der vorletzten Spalte sind die Mahalanobisdistanzen unter Vernachlässigung der Elemente gegeben, die die größten Beiträge zum  $d^2$  liefern. Die Elemente selbst, sowie für die ersten drei auch die Richtung der Abweichung finden sich in der letzten Spalte.

Probe	Gruppe	$f^{-1}$	$d^2$	$d^2$ ohne max. abw. Elemente					max. abw. Elemente
AegiK 43o	AEGA (-)	1.07	1.34	0.96	0.81	0.71	0.63	0.55	Sm- Tb+ Cr- Cs Ni
AegiK 55o	AEGA	0.69	2.93	1.64	1.40	1.24	1.10	0.96	Sm- W + Ce+ Ta Cs
AgKo 10o	ARKA	0.95	0.52	0.44	0.40	0.36	0.33	0.30	Lu- Co- K - La Zn
Diod 1o	MES4	0.92	0.63	0.49	0.43	0.39	0.35	0.31	Ta+ Ga- Sb+ U La
Hhlp 44s	hhlp	1.31	1.70	1.48	1.34	1.21	1.06	0.90	K + Sb+ Co+ Ti Tb
Ialy 95T	<i>single</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
Mela 2o	LACA	1.13	0.80	0.64	0.56	0.50	0.45	0.40	Sm- La- Ga+ Ni Nd
Mela 7o	LACA	1.01	1.18	1.06	0.94	0.81	0.73	0.65	Hf+ Ga- Ta+ Ni Rb
Ping 86a	pinS	1.00	1.00	0.85	0.70	0.61	0.53	0.46	U + Sm+ Eu+ W Ta
Zitt 19a	zitt	0.90	0.76	0.66	0.59	0.52	0.46	0.39	Lu+ Hf+ W - Ga K
AegiK 91o	AEGA	0.89	3.38	2.19	1.31	1.14	1.01	0.87	Sm- La- Th+ Ti Hf
Chal 18a	ACb5	0.95	2.20	1.70	1.32	1.09	0.96	0.85	Eu- Zn+ La- Sm Ta
ChalM 1o	MES7	0.93	0.67	0.56	0.39	0.36	0.33	0.32	La- Ce- Rb+ Cs Ta
Sieg 101a	sieV	0.94	0.46	0.40	0.37	0.34	0.31	0.28	Zr- Yb- W - Hf Ti
Chal 11o	ACb2	1.04	4.41	2.90	2.39	1.86	1.56	1.21	W + Zn+ Co+ Cs La
ChalM 7o	<i>single</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
EpiL 25o	ARKD	0.94	3.13	2.52	1.96	1.53	1.30	1.20	Rb- Cs- K - Sc W
EpiL 27o	LACA	0.93	3.48	2.69	2.12	1.66	1.39	1.12	Rb- Cs- K - Eu Sc
EpiL 42o	LACA	0.98	4.12	3.06	2.26	1.67	1.37	1.14	Rb- Cs- K - Cr Sc
EpiL 44o	<i>single</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
Kapl 4o	MES6	0.97	0.64	0.61	0.58	0.55	0.52	0.50	Cs- Sm- La- Ce Rb
Palt 23o	ARKD	1.01	4.64	4.01	3.52	3.15	2.92	2.56	Eu- Ti+ Ta+ Sm Ce
Palt 30o	<i>single</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
Pell 5o	LACA	0.73	5.75	4.37	3.24	2.27	1.91	1.49	Rb- Cs- K - Fe Ta
Pell 14o	LACC	0.87	9.41	7.20	6.22	5.30	4.59	3.67	Zn+ Cs- Rb- Sc Eu
AegiK 42o	AEGA	0.81	5.05	3.11	2.29	1.94	1.65	1.45	Sm- La- Sc- Rb W
ChalM 5o	ACb2 (-)	0.95	1.84	1.63	1.41	1.27	1.13	1.02	Ta+ Hf+ Zn+ Cr Ti
ChalM 10o	ACb2	0.95	2.77	2.08	1.73	1.43	1.16	0.90	Eu- Sm- Ta+ La Tb
Palt 6o	ACb2	0.79	1.30	1.04	0.88	0.75	0.65	0.58	Sm- Ce+ Fe- Ta Cr
Palt 28o	ARKD	1.08	1.52	1.19	0.98	0.81	0.62	0.44	Sm- Eu- La- Ce Tb
Palt 42o	= 15	1.03	4.11	3.29	2.34	1.68	1.45	1.25	Sm- Eu- Ta+ Tb Cs
Palt 46o	ARKC	1.00	4.78	3.90	3.21	2.36	1.94	1.61	Cr+ Sm- Eu- Ni Ta
Pole 17o	<i>single</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
TriaE 6o	ACb1	1.05	4.71	4.14	3.55	2.80	2.25	1.79	Eu- Ce- La- Sm Tb
AegiK 76o	AEGA	0.61	10.11	7.54	6.38	5.63	4.92	4.02	Sm- Eu- Nd- Sc Fe
AegiK 79o	AEGA	0.66	10.61	9.00	7.48	6.71	5.88	5.10	Sm- Yb+ Rb- Ce Lu
AegiK 89o	AEGA	0.98	2.37	1.75	1.54	1.33	1.17	1.04	Sm- Ta+ La- Rb Zr
Palt 54o	ACb3 (-)	1.16	4.35	3.35	2.85	2.50	2.08	1.75	Ta+ Cr+ Sm- Eu Hf

Das Fragment EpiL 44 spielt eine gewisse Sonderrolle in diesem Datensatz. Es läßt sich keiner Gruppe direkt zuordnen, allerdings findet sich der Grund hierfür im Diffraktogramm der Kernprobe: Es zeigt deutliche Reflexe des Na-Zeolithen Analcim. Wie in Kap. 6 näher beschrieben, ist dies eine Mineralphase, die nach dem Brennen entstanden sein muß, und die in der Regel mit erhöhten Na- und erniedrigten K- und Rb-Konzentrationen verbunden ist. Genau diese Signatur zeigt Kernprobe EpiL 44 (Na 1.25 %, K 1.00 %, Rb 98 ppm) gegenüber der Gruppe LACA (Na 0.64 %, K 2.51 %, Rb 136 ppm), der sie eben wegen dieser Abweichungen nicht angehört. Der direkte Vergleich zwischen Oberflächen- und Kernprobe in Tab. 4.3 zeigt jedoch, daß die K-Konzentration durch den ganzen Scherben hindurch gleichmäßig abgesenkt ist, da sich K zwischen Oberflächen- und Kernprobe nicht stark unterscheidet. In diesem Fall ist also davon auszugehen, daß auch das Elementmuster der Kernprobe durch die Bodenlagerung verändert wurde.

Die Proben EpiL 27o, EpiL 42o und Pell 5o zeigen ein weiteres Risiko bei der Gruppierung von möglicherweise verwitterten Daten: Die drei Oberflächenproben lassen sich ihrerseits zu einer eigenen kleinen Gruppe LACO zusammenfassen, die sich von der Gruppe LACA, der die zugehörigen Kernproben angehören, unterscheiden läßt. Offensichtlich hat die Konzentrationsänderung an der Oberfläche dieser Scherben so ähnlich stattgefunden, daß die verwitterten Proben trotzdem gruppiert werden können. Die bloße Tatsache, daß sich Proben gruppieren lassen, bedeutet also nicht, daß sie die Zeit der Bodenlagerung unverändert überstanden haben.

Unter den Proben, die in der Simulation die größten Auffälligkeiten bei den REE zeigten, würden Palt 6o und Palt 28o denselben Gruppen zugeordnet wie die Kernproben, Probe ChalM 5o würde – wie die Kernprobe im übrigen auch – nur als ‘assoziert’ eingestuft. Die übrigen Proben würden nach wie vor aufgrund der Seltenen Erden von den Gruppen ausgeschlossen. Die auf Basis der reduzierten Elementzahl bei der Datenkorrektur in den bisherigen Kapiteln auffälligen und mit den REE teilweise antikorrelierten Elemente Hf und Ta ergeben auch beim Vergleich mit den Gruppenmittelwerten weniger starke Abweichungen als die REE.

Auch die letzten vier Oberflächenproben bleiben beim Vergleich mit den Gruppen der Kernproben Einzelstücke. Allerdings hat die Veränderung der Gruppenstreuungen gegenüber den 5 % der Simulation dazu geführt, daß auch hier das Abweichen der REE wieder stärker hervortritt. Bei den letzten beiden Proben bleibt die erhöhte Ta-Konzentration jedoch auch gegenüber der jeweiligen Gruppe erhalten.

Insgesamt führt also die Änderung des Elementmusters in den Oberflächenproben bei vielen der betrachteten Scherben dazu, daß die Oberflächenproben bei der Gruppierung ein anderes Ergebnis zeigen als die entsprechenden Kernproben.

## 4.11 Abschließende Bemerkungen

Als gesichertes Ergebnis aus dem Vergleich der betrachteten Oberflächen- und Kernproben kann also festgehalten werden, daß Ca, die Alkali-Elemente und die leichten und mittleren REE in einem Teil der untersuchten Oberflächenproben so stark abgesenkt

sind, daß das Ergebnis chemischer Gruppierungen dadurch beeinflußt wird.

Die beobachteten Konzentrationserhöhungen der Übergangsmetalle und einiger sonstiger Elemente sind dagegen nur mit Vorsicht als Indiz für eine Verwitterungsempfindlichkeit dieser Elemente zu interpretieren, da diese Erhöhungen wie beschrieben z. T. auswerteabhängig sein können. Auch können sie Reste einer Oberflächenbehandlung des Töpfers sein. Welche Elemente an der Oberfläche der Scherben angelagert werden können, hängt nach dem Massenwirkungsgesetz nicht zuletzt auch davon ab, welche Elemente in dem umgebenden Boden in den nötigen Konzentrationen gelöst zur Verfügung stehen.

Auf den ersten Blick erscheint es widersprüchlich, daß tendenziell die größeren Ionen bei den Profilen bevorzugt die Oberfläche verlassen. Nun sind große Ionen in der Regel beim Aufbau von Mineralen inkompatibel, d. h. gegenüber den kleineren benachteiligt, was dazu führt, daß sie zum Beispiel bei magmatischer Entstehung von Gesteinen, wenn das Magma hinreichend schnell abkühlt, erst gegen Ende der Kristallisation in die Kristalle eingebaut werden, also innerhalb der gewachsenen Kristalle eher in den Randschichten zu finden sind (zonares Wachstum) oder aber auf entsprechend offenen (und damit lose gebundenen) Gitterpositionen. Auch innerhalb der Tonminerale, die ja den Endpunkt der Gesteinsverwitterung darstellen, finden sich die großen Ionen oftmals eher am Rand der Kristalle (z. B. [Gaud66] für Cs, [Nesb79] für die REE). Auf der Basis dieses Modells wird vielleicht verständlich, daß in den Anfängen der Verwitterung gerade die größeren Ionen ein auffälliges Verhalten zeigen.

Noch zu prüfen ist, ob die in den verwitterten Oberflächen gefundenen Veränderungen des Elementmusters eventuell schon bei der Modellierung und dem Brand des Tons entstehen können. So ist z. B. bei der Benutzung von Salzwasser beim Anrühren der Tonmasse zu erwarten, daß die im Wasser gelösten Ionen beim Trocknen des Tons zur Oberfläche wandern und somit beispielsweise zu einer erhöhten Na-Konzentration an der Oberfläche führen. [Bea90] hat den Einfluß des Brennens auf Element-Profile experimentell für die Hauptelemente untersucht, für die Spurenelemente gibt es allerdings bisher nur Untersuchungen des Einflusses auf die Gesamtzusammensetzung (z. B. [Kili88] oder [Cogs96]). Aus diesem Grunde ist der Einfluß des Brennens auf die Spurenelementprofile Inhalt des nächsten Kapitels.

Weiterhin wurden beobachtete Unterschiede zwischen Oberflächen- und Kernprobe bislang als Effekt der Verwitterung angesehen, unter der Annahme, daß die Oberfläche stärker betroffen sein sollte als der Kern. Allerdings darf der Auswaschungsprozeß der Elemente, der zu dem meßbaren Profil durch die Scherbe hindurch führt, nicht als Diffusion aus einem homogenen Material angesehen werden. Keramik ist an sich ein poröser, auf mikroskopischer Ebene inhomogener Stoff, in den Wasser oder andere Bodenlösungen insbesondere bei zerscherbten Funden vergleichsweise ungehindert eindringen können, solange der Scherben nicht vollständig versintert ist. Der Grund dafür, daß Verwitterungseffekte an der Oberfläche stärker in Erscheinung treten, ist also wohl nicht, daß die beteiligten Flüssigkeiten gar nicht in das Innere der Scherben vordringen, sondern eher

der, daß die umgebende Flüssigkeit an der Oberfläche häufiger abtransportiert und erneuert wird. Falls ein Verwitterungsmechanismus nun schnell und energetisch begünstigt genug ist, wird er die Zusammensetzung des ganzen Scherbens verändern, so daß trotz starker Verwitterung kein Profil zu erwarten ist! Ein Beispiel für einen solchen Prozeß soll in Kapitel 6 gegeben werden. Für den bisher betrachteten Datensatz spricht aber die doch oftmals gelungene Gruppierung der Kernproben dagegen, daß in diesen Scherben auch die Kernproben durch die Verwitterung tiefgreifend verändert wurden.

## Kapitel 5

# Zum Einfluß des Brennens auf Konzentrationsprofile

### 5.1 Das Experiment

In Kapitel 4 wurde eine Vielzahl von systematischen Unterschieden zwischen den Konzentrationen der untersuchten Elemente an der Oberfläche und denen im Kern der verwitterten Scherben gefunden. Um diese Unterschiede als Effekt der Verwitterung selbst zu interpretieren, muß ausgeschlossen werden können, daß die beobachteten Konzentrationsprofile bereits bei der Herstellung der Keramik entstehen.

Der generelle Einfluß des Brennens auf die chemische Gesamtzusammensetzung der Keramik ist, wie bereits erwähnt, von [Kili88] und [Cogs96] eingehend untersucht worden. In diesen Analysen wurde kaum ein Anhaltspunkt dafür gefunden, daß einzelne der untersuchten Elemente beim Brand den Scherben verlassen. Lediglich [Cogs96] berichtet von dem Entweichen einzelner Halogene (Br, Cl), U. Wagner findet ein Entweichen von As (mdl. Mittl.). [Bea89] finden unter bestimmten Bedingungen ein Entweichen von Li, K und Rb während des Brandes (s. u.). Inwieweit es beim Trocknen und anschließenden Brennen von Ton jedoch zu Bewegungen einzelner Elemente (z. B. durch Lösung in dem verdunstenden Wasser) innerhalb des Scherbens kommt, die zu einem meßbaren Konzentrationsprofil führen, wurde bislang lediglich für die Hauptelemente untersucht [Bea90]. Einziger dabei beobachteter Effekt ist der, daß bei Benutzung von Salzwasser zum Anrühren der Tonmasse die Na-Konzentration zur Oberfläche hin ansteigt, wie es zu erwarten ist. Nach Schneider (mdl. Mittl.) wurde dies mitunter von Töpfern in Syrien bewußt eingesetzt, um eine Art "Salzglasur" auf der Keramik zu erzeugen.

Zur Abschätzung des Einflusses von Trocknung und Brand auf die Profile der gemessenen Elemente wurden Brennxperimente mit fünf verschiedenen Tönen durchgeführt. Diese wurden so ausgewählt, daß Töne möglichst verschiedener Zusammensetzung (sowohl chemisch, als auch mineralogisch) vertreten sind. Es handelt sich um Töne aus Sesklo (Thessalien, Probenkennung Sesk T1), Midea (Argolis, Midw T), Katakolo bei Olympia (Elis, Olym T2), Theben (Böotien, Theb T1) und schließlich Witterschlick (Rheinland, Witt T). Die Zusammensetzung der ersten vier war vergleichend mit der archäologischer Keramik aus Griechenland bereits in [Zend98] untersucht worden. Die Konzentrationen der in Bonn gemessenen Elemente finden sich für alle 5 Töne in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der verwendeten Tone. Meßwerte M in  $\mu\text{g/g}$  (=ppm), sofern nicht anders angegeben, Fehler  $\delta$  in % von M. (‘-’: Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze)

	Sesk T1		Midw T		Olym T2		Theb T1		Witt T	
	M $\pm$ $\delta$ (%)		M $\pm$ $\delta$ (%)		M $\pm$ $\delta$ (%)		M $\pm$ $\delta$ (%)		M $\pm$ $\delta$ (%)	
As	34.7	(0.3)	5.10	(1.1)	6.05	(1.6)	1.58	(3.2)	52.1	(0.3)
Ba	498.	(7.6)	227.	(14.)	225.	(15.)	53.6	(44.)	373.	(10.)
Ca%	1.75	(13.)	9.28	(2.3)	8.99	(2.3)	6.29	(1.7)	0.58	(27.)
Ce	70.4	(1.0)	42.5	(1.1)	51.8	(1.0)	11.7	(2.9)	123.	(0.7)
Co	13.9	(0.7)	11.2	(0.8)	20.3	(0.6)	92.0	(0.4)	28.3	(0.5)
Cr	98.7	(0.7)	93.9	(0.7)	195.	(0.5)	653.	(0.4)	161.	(0.6)
Cs	8.59	(1.1)	4.60	(1.5)	5.91	(1.4)	0.93	(6.8)	30.6	(0.6)
Eu	1.03	(2.1)	0.77	(2.3)	1.00	(2.1)	0.18	(7.2)	1.59	(1.7)
Fe%	3.53	(0.4)	2.75	(0.4)	3.80	(0.4)	4.56	(0.4)	0.88	(0.7)
Ga	19.5	(7.1)	13.5	(4.9)	14.8	(14.)	3.99	(27.)	43.7	(2.5)
Hf	4.66	(1.2)	4.26	(1.2)	3.33	(1.6)	0.78	(5.4)	6.96	(1.0)
K %	3.05	(0.6)	1.46	(0.6)	2.01	(1.2)	0.22	(3.5)	1.78	(0.8)
La	31.2	(0.4)	20.5	(0.3)	25.1	(0.4)	4.84	(0.6)	60.7	(0.2)
Lu	0.38	(3.1)	0.30	(3.8)	0.37	(3.3)	0.12	(10.)	0.51	(3.2)
Na%	1.35	(0.3)	0.57	(0.4)	1.39	(0.4)	0.063	(1.6)	0.14	(1.0)
Nd	22.2	(8.1)	17.9	(8.4)	20.1	(7.9)	2.44	(45.)	44.2	(4.8)
Ni	56.7	(47.)	105.	(23.)	191.	(15.)	1702.	(4.2)	473.	(7.3)
Rb	154.	(1.6)	71.8	(2.4)	114.	(1.9)	16.5	(12.)	161.	(1.7)
Sb	2.17	(1.1)	0.36	(4.2)	0.39	(4.6)	0.094	(9.6)	1.28	(1.3)
Sc	15.1	(0.1)	10.7	(0.2)	15.9	(0.1)	7.77	(0.2)	17.6	(0.1)
Sm	4.95	(0.4)	3.39	(0.3)	4.26	(0.4)	0.66	(1.1)	7.09	(0.2)
Ta	1.21	(2.5)	0.63	(3.9)	0.63	(4.1)	0.091	(27.)	1.97	(2.0)
Tb	0.67	(6.5)	0.48	(7.5)	0.56	(7.6)	0.16	(24.)	0.83	(5.6)
Th	22.4	(0.4)	7.44	(0.7)	8.76	(0.6)	1.94	(2.2)	15.3	(0.5)
Ti%	0.29	(16.)	0.43	(10.)	0.51	(10.)	0.11	(50.)	0.72	(7.6)
U	3.51	(3.2)	1.65	(4.7)	1.89	(5.2)	0.26	(18.)	2.87	(2.9)
W	4.42	(3.1)	1.24	(6.5)	2.02	(7.6)	0.57	(14.)	2.66	(4.1)
Yb	2.62	(2.5)	1.92	(2.7)	2.44	(2.2)	0.43	(5.8)	3.42	(1.6)
Zn	70.4	(2.7)	66.4	(2.8)	86.9	(2.4)	30.6	(6.7)	84.5	(2.6)
Zr	133.	(20.)	109.	(18.)	106.	(22.)	–		204.	(13.)

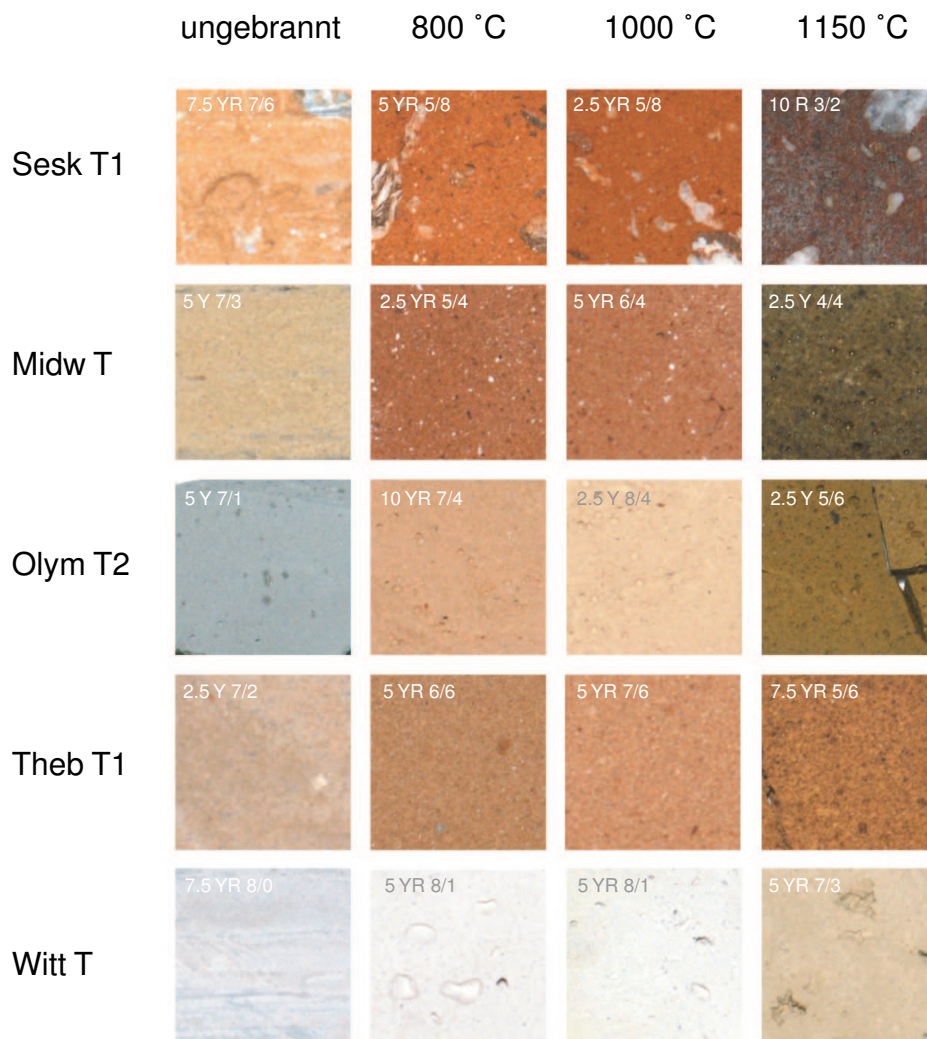


Abbildung 5.1: Zu Farbe und Gefüge der gebrannten Tone. Farbcodes nach [Muns54]. Ausschnittsvergrößerungen, Maßstab ca. 2:1.

Für die Brennxperimente wurde nun mit destilliertem Wasser eine Tonmasse angerührt, und zu jedem Ton wurden vier Klötzchen geformt, die etwa die Maße 2 cm x 2 cm x 1 cm aufwiesen. Diese wurden vor dem Brand mindestens drei Tage getrocknet, und in der Folge bei 800 °C, 1000 °C und 1150 °C gebrannt. Jeweils ein Klötzchen wurde ungebraunt belassen. Da der benutzte Elektroofen eine unveränderliche Heizrate von etwa 800 °C/h aufweist, was im Vergleich zu archäologischen Öfen oftmals viel zu hoch ist ([Noll91] gibt beispielsweise für archäologische Öfen etwa 100 °C/h an), wurde der Ofen zunächst auf 600 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde etwa eine Stunde lang gehalten, bevor der Ofen auf die Endtemperatur hochgeregelt wurde. Diese wurde nach Erreichen wiederum 6 – 8 h gehalten, wobei oxidierende Bedingungen vorherrschten, bevor der Ofen nach Abschaltung mit etwa 200 °C/h abgekühlt wurde. Diese im Vergleich zu anderen Brennxperimenten in der Literatur bewußt sehr hohe Brenndauer wurde gewählt, um eventuelle Effekte zu maximieren.

Nach dem Abkühlen wurden von den fertigen Klötzchen von der Oberfläche ausgehend bis zur Mitte hin nach Möglichkeit 3 Scheibchen der ungefähren Dimensionen 2 cm x 2 cm x 1 mm mit einer Diamant-Trennscheibe der Dicke 0.7 mm abgeschnitten, so daß das zwischen Oberflächen- und Kernprobe noch ein zusätzlicher Meßpunkt vorliegt. Von dem ungebrannten Klötzchen wurden von Hand zwei etwa 2 mm dicke Scheibchen abgesägt. Alle Scheibchen wurden mit der NAA analysiert, die Oberflächen- und Kernproben zusätzlich mit der XRD. Die Ergebnisse für die einzelnen Tone werden in den folgenden Abschnitten präsentiert. Zu den Phasenumwandlungen während des Brandes s. [Heim89], aber auch [Lev64], [Muan79], [Cult01] und [Carr02].

## 5.2 Sesk T1

Der Ton aus Sesklo ist rötlich (s. Abb. 5.1), mit 1.75 % vergleichsweise Ca-arm, aber reich an vielen der in Bonn gemessenen Spurenelemente (vgl. Tab. 5.1). Die benutzte Tonmasse enthielt einige gröbere Einschlüsse, die zur Simulation einer Magerung in der Tonmasse belassen wurden. Die Mineralzusammensetzung wird dominiert von Quarz, als Schichtsilikate finden sich vornehmlich illitisch-muskovitische Minerale sowie etwas Kaolinit, unter den Feldspäten sind sowohl Kali-Feldspäte als auch Plagioklase vertreten (s. Abb. 5.2). Damit ist davon auszugehen, daß der Gehalt an Al und Si vergleichsweise hoch ist.

Beim Brand bei 800 °C hat sich der Kaolinit weitgehend zersetzt, ansonsten hat sich die Mineralzusammensetzung kaum verändert. Insbesondere hat bislang kaum eine Versinterung eingesetzt. Dies kann man auch fühlen. Das gebrannte Klötzchen fühlt sich noch ein wenig sandig an. Leicht unterschiedliche Intensitäten in den Reflexen der Tektosilikate deuten darauf hin, daß die Einschlüsse aus Quarz und Feldspäten bestehen.

Bei 1000 °C haben sich die Phyllosilikate zersetzt und sind weitgehend in amorphe Phasen übergegangen. Auch die Feldspäte fangen an, sich zu zersetzen, wie insbesondere am Rückgang der Plagioklasintensität beobachtet werden kann. Die zunehmende Versinterung ist deutlich fühlbar, das Klötzchen ist glatt und abriebfest geworden.

Bei 1150 °C schließlich ist die Versinterung soweit fortgeschritten, daß außer Quarz und Spuren von Hämatit sämtliche kristallinen Phasen verschwunden sind. Kristallneubildungen haben nicht stattgefunden, der Scherben ist im wesentlichen aus amorphen Phasen aufgebaut. Allerdings ist das Klötzchen dabei formstabil geblieben. Farblich ist das Rot einem dunkelbraun gewichen.

Zwischen den Diffraktogrammen der Oberflächen- und Kernproben finden sich in keiner der Temperaturstufen Unterschiede, so daß weder Trocknung noch der Brand dieses Tones zu einer mineralogischen Profilbildung führen. Dementsprechend ist davon auszugehen, daß die Hauptelemente innerhalb der Klötzchen keine nennenswerten Konzentrationsprofile zeigen.



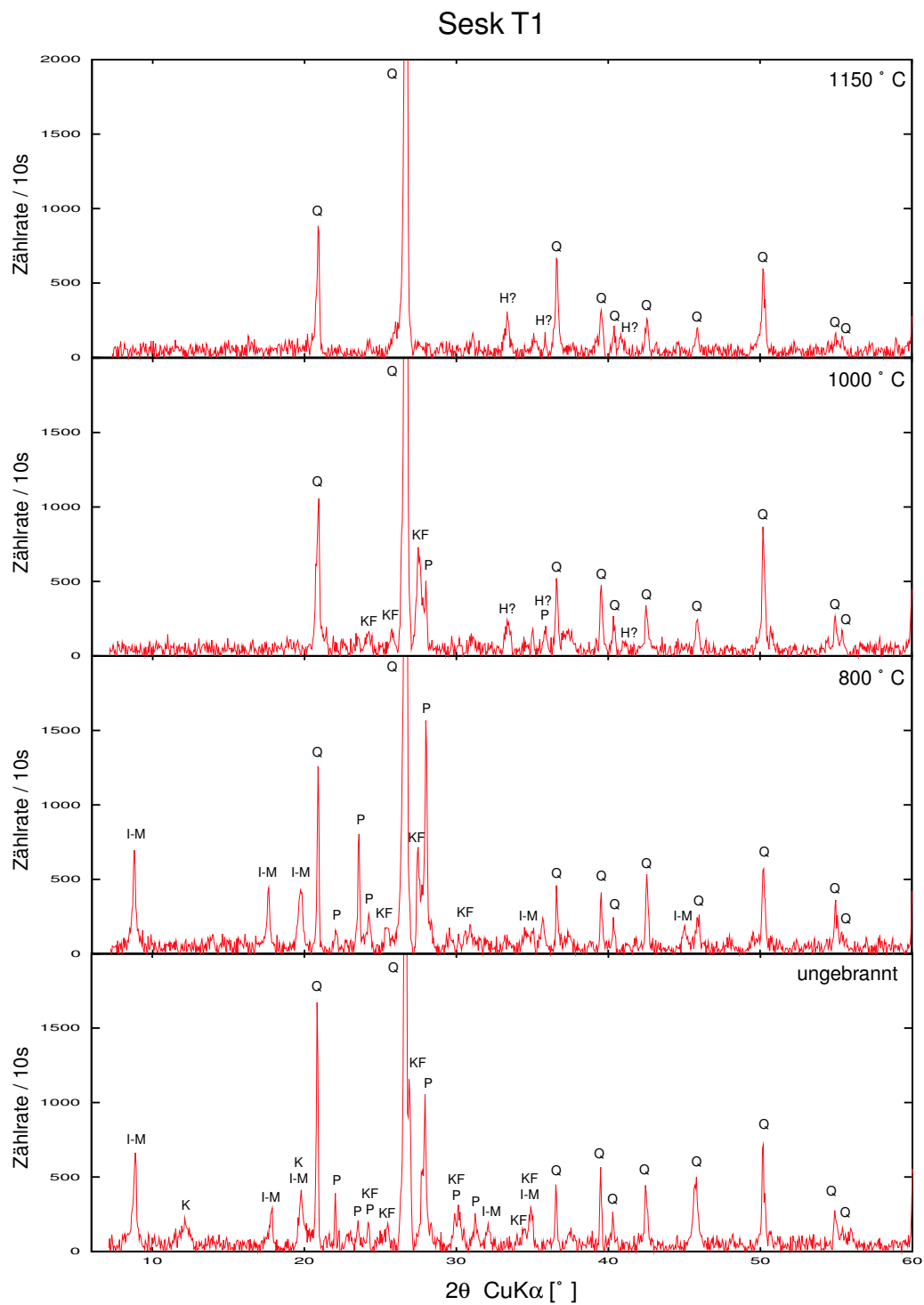


Abbildung 5.2: Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Sesk T1. Abkürzungen: I-M Phyllosilikate illitisch-muskovitischen Typs, K Kaolinit, Q Quarz, KF Kalifeldspäte, P Plagioklase, H Hämatit.

Tabelle 5.2: Änderung der Zusammensetzung des Tones Sesk T1 nach Trocknung und Brand. Die Konzentrationen wurden um den Gewichtsverlust korrigiert und auf die Zusammensetzung des Rohtones (s. Tab. 5.1) normiert. C: Kernscheibchen, S: Oberfläche, M: Intermediäres Scheibchen

	ungebr.		800 °C			1000 °C			1150 °C			mittl. stat. Fehler
	C	S	C	M	S	C	M	S	C	M	S	
$f^{-1}$	1.00	0.97	0.93	0.95	0.95	0.94	0.96	0.94	0.92	0.97	0.94	
Ca	1.00	0.95	0.68	0.69	0.74	0.38	0.41	0.94	0.53	0.62	0.62	0.14
Ba	1.00	1.03	0.93	0.75	0.82	0.89	0.81	0.86	0.87	0.84	0.74	0.10
Na	1.00	1.04	1.10	1.02	1.05	1.04	1.07	1.04	1.00	1.04	1.03	< 0.01
K	1.00	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.97	0.99	0.94	0.99	0.97	0.01
Rb	1.00	0.97	0.96	0.97	0.97	0.99	1.01	0.95	0.98	0.99	0.96	0.02
Cs	1.00	0.98	0.98	0.97	1.02	0.99	1.00	0.98	0.97	1.00	1.03	0.01
La	1.00	1.02	1.08	0.97	1.02	0.97	1.00	0.97	1.00	1.00	0.97	0.01
Ce	1.00	1.02	1.04	0.96	1.00	0.97	0.99	0.95	0.99	1.00	0.96	0.01
Nd	1.00	0.88	1.07	0.88	0.91	0.94	0.89	0.93	0.90	0.93	0.95	0.09
Sm	1.00	1.00	1.03	0.94	0.99	2.23	0.96	0.94	0.94	0.93	1.01	0.01
Eu	1.00	0.99	1.03	0.98	0.99	0.98	0.98	0.97	1.02	1.00	0.96	0.03
Tb	1.00	0.96	0.97	1.03	1.03	1.01	1.08	1.00	1.02	0.93	0.97	0.09
Yb	1.00	0.96	0.97	1.04	0.92	0.99	0.97	1.02	0.98	0.96	0.99	0.03
Lu	1.00	1.02	1.01	1.05	1.00	1.03	1.01	1.03	1.04	1.08	1.03	0.05
Th	1.00	1.01	0.98	1.05	1.02	0.98	1.01	0.96	1.00	1.00	0.99	0.01
U	1.00	0.98	0.99	1.11	1.05	1.09	1.04	1.09	1.08	1.07	1.11	0.04
Sc	1.00	1.04	0.99	0.99	1.02	0.99	1.01	1.07	1.01	1.00	1.01	< 0.01
Ti	1.00	1.23	0.98	1.07	1.19	1.18	1.16	1.33	0.90	1.16	1.09	0.30
Cr	1.00	1.03	1.04	1.01	1.06	1.05	1.06	1.20	1.09	1.10	1.14	0.01
Fe	1.00	1.06	1.00	0.98	1.01	0.99	1.01	1.03	1.00	1.02	0.99	0.01
Co	1.00	1.05	1.05	0.99	1.07	1.27	1.11	1.02	1.05	1.05	1.02	0.01
Ni	1.00	0.58	0.73	0.33	0.66	0.78	0.90	0.84	0.86	0.82	0.45	0.33
Zn	1.00	0.99	1.08	1.02	1.02	0.98	1.03	1.06	1.04	1.00	1.04	0.04
Zr	1.00	1.84	1.39	1.18	1.08	1.44	0.92	1.53	1.85	1.07	1.25	0.59
Hf	1.00	1.00	0.96	1.12	1.06	1.12	1.03	1.10	1.02	0.99	1.10	0.02
Ta	1.00	0.96	0.94	1.03	0.97	1.02	0.94	0.88	0.99	0.94	0.93	0.03
W	1.00	1.05	0.96	1.03	0.98	0.98	1.00	1.01	1.03	1.01	1.16	0.05
As	1.00	1.05	0.97	1.00	1.03	0.87	0.84	0.68	0.93	0.85	0.63	0.01
Ga	1.00	0.88	1.08	0.99	0.94	0.91	1.08	1.02	1.02	0.78	0.97	0.10
Sb	1.00	1.10	0.87	0.70	1.03	0.54	0.59	0.60	0.53	0.50	0.51	0.01

Die Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse für die einzelnen Scheibchen sind in Tab. 5.2 gegeben, normiert auf die Kernzusammensetzung des ungebrannten Klötzchens. Vor der Normierung wurde die allgemeine Konzentrationsanreicherung aufgrund des entweichenden Wassers während des Brandes korrigiert. Der dadurch bedingte Gewichtsverlust liegt in der Größenordnung von einigen Prozent. Der zugehörige Korrekturfaktor  $f^{-1}$  wurde berechnet durch Minimierung der modifizierten Mahalanobisdistanz gemäß Glg. (1.6) auf Basis von 26 Elementen (ohne As, Ba, Ca und Na) und unter Annahme eines Mindestfehlers von 3 %.

Wie man sieht, bleiben die meisten Elemente innerhalb kleiner Vielfacher ihres Meßfehlers konstant. Na zeigt eine gewisse Inhomogenität, allerdings kein regelmäßiges Verhalten innerhalb der einzelnen Profile oder gar in Bezug auf die Brenntemperaturen. Die hohe Sm-Konzentration innerhalb der Kernprobe des bei 1000 °C gebrannten Klötzchens muß auf einen Einschluß zurückzuführen sein, da die anderen Schichten desselben Klötzchens mehr oder weniger unverändert sind. Cr und Co sind offensichtlich insgesamt inhomogen in der Tonmasse verteilt gewesen, ebenso Hf. Die scheinbaren Absenkungen der Ta-Konzentrationen an den Oberflächen sind wahrscheinlich auf den Meßfehler zurückzuführen, selbst im stärksten Fall (Oberflächenprobe des 1000 °C-Klötzchens) ist die Abweichung nicht größer als der vierfache Meßfehler. Eine Erhöhung der U- und W-Oberflächenkonzentrationen ohne nennenswerte Veränderung der entsprechenden Kernkonzentrationen findet sich an allen bei 1150 °C gebrannten Klötzchen. Da diese alle gleichzeitig gebrannt wurden, ist davon auszugehen, daß sich Verbindungen beider Elemente bei 1150 °C in der Ofenatmosphäre befunden haben und sich an den Oberflächen der Scherben angelagert haben. Eine mögliche Ursache könnte eine Kontamination des Ofeninnenraums durch eine frühere Nutzung sein.

Die einzig auffälligen Veränderungen finden sich für die Elemente As und Sb. Die As-Konzentration ist ab 1000 °C deutlich abgesenkt, am stärksten in den Oberflächenproben. Das Entweichen des As führt also in diesem Fall auch zu deutlichen Profilen innerhalb der Scherben. Auch Sb verläßt bei diesem Ton den Scherben während des Brandes.

### 5.3 Midw T

Der Ton aus Midea unterscheidet sich von dem aus Sesklo vor allem durch seinen deutlich höheren Calcium-Gehalt (s. Tab. 5.1). Dies findet seine Entsprechung im Diffraktogramm (Abb. 5.3), in dem neben Quarz Calcit als weitere Hauptmineralphase zu finden ist. An Schichtsilikaten finden sich lediglich kleine Anteile illitisch-muskovitischer Minerale, auch der Feldspatgehalt ist deutlich kleiner, insbesondere fehlen die Kali-Feldspäte. Auch in den chemischen Daten sind die Alkali-Gehalte kleiner. Farblich ist der Ton eher ockerfarben (s. Abb. 5.1).

Beim Brand auf 800 °C hat sich der Calcit weitgehend zersetzt, die übrigen Minerale sind jedoch fast unverändert, der Scherben ist noch kaum versintert. Auch haben noch keine Kristallneubildungen stattgefunden. Das Ca aus dem Calcit muß sich also im wesentlichen in amorphen Resten der ehemaligen Calcit-Kristalle befinden.

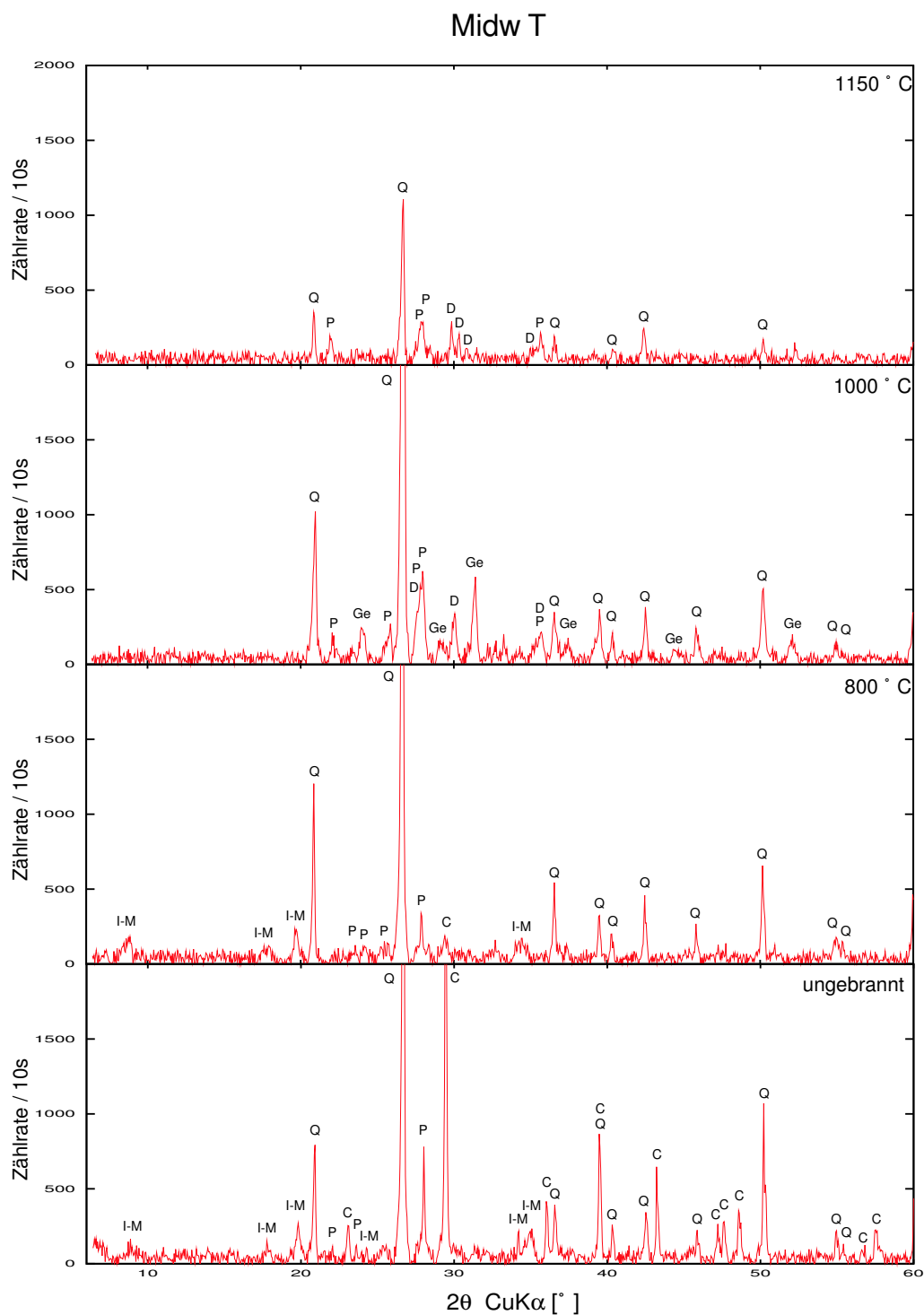


Abbildung 5.3: Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Midw T. Abkürzungen, zusätzlich zu Abb. 5.2: C Calcit, Ge Gehlenit, D Pyroxene (meist Diopside)

Tabelle 5.3: Änderung der Zusammensetzung des Tones Midw T nach Trocknung und Brand. Die Konzentrationen wurden um den Gewichtsverlust korrigiert und auf die Zusammensetzung des Rohtones (s. Tab. 5.1) normiert. C: Kernscheibchen, S: Oberfläche, M: Intermediäres Scheibchen

	ungebr.		800 °C			1000 °C			1150 °C			mittl. stat. Fehler
	C	S	C	M	S	C	M	S	C	M	S	
$f^{-1}$	1.00	1.02	0.95	0.91	0.92	0.89	0.89	0.90	0.87	0.86	0.86	
Ca	1.00	0.99	0.91	0.94	0.84	1.02	0.93	0.90	1.00	1.00	0.97	0.03
Ba	1.00	0.91	1.03	1.11	1.24	0.87	1.01	0.99	0.91	0.83	0.99	0.17
Na	1.00	1.03	1.04	1.02	1.04	1.03	1.02	1.02	1.00	1.01	1.00	0.01
K	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.03	1.02	1.02	1.00	1.00	1.00	0.01
Rb	1.00	1.06	1.05	1.00	0.98	1.00	1.05	1.03	1.01	1.03	1.02	0.03
Cs	1.00	1.06	1.04	1.02	1.04	1.04	1.03	1.07	1.00	1.03	1.02	0.02
La	1.00	0.99	0.97	0.97	0.97	0.99	0.97	0.97	1.02	1.00	0.99	< 0.01
Ce	1.00	0.98	0.98	0.97	0.98	0.99	0.97	0.96	1.05	1.01	0.98	0.01
Nd	1.00	1.13	1.19	1.11	1.27	0.96	1.21	1.23	0.91	1.22	1.15	0.14
Sm	1.00	0.97	0.98	0.96	0.99	0.95	0.96	0.96	0.84	0.95	0.95	< 0.01
Eu	1.00	0.97	0.96	0.98	0.91	0.93	0.93	0.96	0.97	0.96	0.97	0.03
Tb	1.00	0.97	0.97	0.93	1.00	0.96	0.96	1.03	0.91	0.94	0.98	0.10
Yb	1.00	0.96	0.94	1.00	0.99	1.00	0.98	0.98	0.98	0.97	0.94	0.03
Lu	1.00	1.01	1.01	0.99	1.04	1.02	1.04	0.97	1.05	0.96	0.96	0.05
Th	1.00	0.99	1.01	1.00	0.99	1.01	1.00	1.00	1.04	1.01	1.01	0.01
U	1.00	0.99	0.95	0.95	1.02	1.01	0.99	1.03	1.04	1.01	1.17	0.06
Sc	1.00	1.01	1.02	1.01	1.00	1.02	1.01	1.00	1.02	1.02	1.01	< 0.01
Ti	1.00	1.01	0.95	0.96	0.74	1.19	0.74	0.99	0.86	0.95	0.93	0.14
Cr	1.00	0.96	0.95	0.99	0.94	0.94	1.01	0.98	1.02	0.98	0.99	0.01
Fe	1.00	1.01	1.01	1.00	0.99	1.02	1.00	1.00	1.02	1.02	0.99	0.01
Co	1.00	1.07	1.06	1.13	1.00	0.97	1.03	0.98	1.00	1.06	1.01	0.01
Ni	1.00	1.12	0.64	0.44	1.04	0.75	0.85	0.74	0.54	1.48	0.65	0.59
Zn	1.00	0.97	1.02	1.01	1.15	1.03	0.98	1.00	0.97	0.98	0.97	0.04
Zr	1.00	0.86	1.13	0.92	1.04	1.19	1.13	1.09	1.10	1.02	0.80	0.22
Hf	1.00	0.93	0.93	0.99	1.02	1.03	0.96	0.94	1.04	0.98	0.94	0.02
Ta	1.00	0.98	1.05	1.08	1.05	1.05	1.11	1.10	1.00	1.05	1.03	0.05
W	1.00	0.87	1.04	1.17	0.96	1.21	1.08	1.23	1.03	1.13	2.84	0.10
As	1.00	1.04	1.01	0.99	1.00	1.03	0.97	1.07	1.07	1.03	1.12	0.02
Ga	1.00	1.03	1.12	1.02	0.93	0.99	1.08	1.07	1.19	1.02	1.13	0.08
Sb	1.00	1.04	0.95	0.98	1.09	1.01	0.96	0.97	1.11	0.95	1.16	0.06

Bei 1000 °C haben sich auch die Schichtsilikate zersetzt. Eine fühlbare Versinterung hat eingesetzt. Aus dem frei gewordenen Silikatmaterial bilden sich in Verbindung mit dem Calcium neue Mineralphasen, vornehmlich Gehlenit ( $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$ ), Ca-Pyroxene und Plagioklase.

Bei 1150 °C schließlich hat das Klötzchen seine Form verloren und fing an zu schmelzen. Alle Reflexe, auch die des Quarz, haben deutlich an Intensität verloren, allerdings finden sich noch Reste von Plagioklasen und Pyroxenen im Diffraktogramm. Die rote Farbe der tieferen Brandstufen ist einem tiefen Braun gewichen.

Auch bei diesem Ton finden sich in keiner der Temperaturstufen systematische Unterschiede in den Diffraktogrammen der Oberflächen- und Kernproben.

Die Ergebnisse der Neutronenaktivierung sind in Tab. 5.3 gegeben. Im Vergleich zu Sesk T1 ergeben sich kleinere Korrekturfaktoren  $f^{-1}$  entsprechend einem größeren Gewichtsverlust, was darauf zurückzuführen ist, daß zusätzlich zu dem in der Tonmasse und in den Kristallen der Tonminerale enthaltenen Wasser jetzt aus dem Zerfall des Calcit auch  $\text{CO}_2$  den Scherben verläßt.

Trotz der tiefgreifenden Veränderungen des Mineralbestandes läßt sich auch bei diesem Ton keine systematische Veränderung des Elementmusters oder gar Profilbildung erkennen. Lediglich einzelne Abweichungen bei Sm sowie die Kontamination der Oberflächen mit U und W in dem bei 1150 °C gebrannten Klötzchen können auch hier beobachtet werden. Selbst das Aufschmelzen bei 1150 °C führt offenbar weder zu einem Entweichen der gemessenen Elemente aus dem Scherben noch zu einer Migration einzelner Elemente innerhalb des Scherbens.

## 5.4 Olym T2

Der graue Ton Olym T2 aus Katakolo nimmt gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen den beiden bisher behandelten Tönen ein. Sein Ca-Gehalt entspricht mit 8.99 % (s. Tab. 5.1) etwa dem des Tons aus Midea, was mineralogisch wiederum durch den starken Gehalt an Calcit zu erklären ist (s. Abb. 5.4). Neben den illitisch-muskovitischen Mineralen, die ungefähr denselben Anteil haben wie im Ton aus Midea, finden sich zusätzlich kleinere Anteile an Chloriten und Kaolinit (s. [Hein02]) unter den Schichtsilikaten. Der Quarzanteil ist etwas kleiner als in den bisherigen Tönen, die vertretenen Feldspäte gehören im wesentlichen den Plagioklasen an. Diesen Unterschieden entsprechen auch die Alkali-Gehalte: So ist der Na-Gehalt dem Ton aus Sesklo vergleichbar, die Gehalte an K, Rb und Cs sind aufgrund des Fehlens oder allenfalls sehr kleinen Anteils der Kalifeldspäte an der Mineralzusammensetzung aber kleiner.

Im Vergleich zu den bisherigen Tönen ist Olym T2 außerordentlich arm an Einschlüssen, was zu einem sehr homogenen Scherben führt (s. auch Abb. 5.1). Nach [Zend98] analysiert Olym T2 identisch zu mykenischer Keramik, die in Achaia, nordwestlich der Region Elis, gefunden wurde. Offensichtlich wurde dieser Ton schon in der Bronzezeit zur Herstellung von Feinkeramik benutzt.

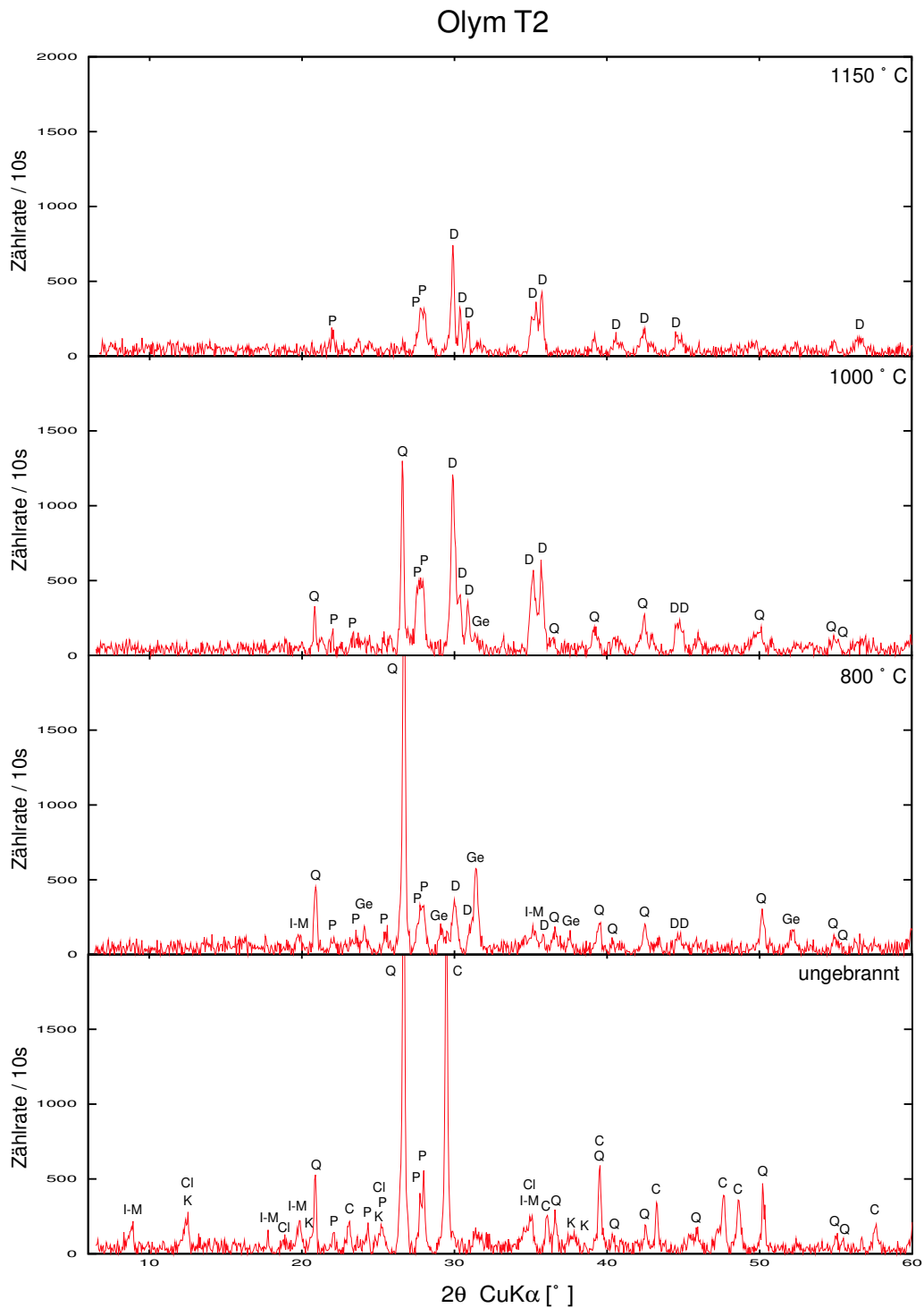


Abbildung 5.4: Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Olym T2. Zu den Abkürzungen s. vorige Abbildungen, sowie Cl Chlorite.

Tabelle 5.4: Änderung der Zusammensetzung des Tones Olym T2 nach Trocknung und Brand. Die Konzentrationen wurden um den Gewichtsverlust korrigiert und auf die Zusammensetzung des Rohtones (s. Tab. 5.1) normiert. C: Kernscheibchen, S: Oberfläche, M: Intermediäres Scheibchen

	ungebr.		800 °C			1000 °C			1150 °C		mittl. stat. Fehler
	C	S	C	M	S	C	M	S	C	S	
$f^{-1}$	1.00	1.01	0.87	0.92	0.87	0.87	0.85	0.87	0.84	0.85	
Ca	1.00	0.98	0.99	1.00	0.98	1.01	0.99	1.04	1.04	1.02	0.03
Ba	1.00	0.77	0.89	0.89	0.90	0.92	0.83	0.94	0.80	0.82	0.15
Na	1.00	1.25	0.99	1.06	1.25	1.02	1.11	1.27	1.06	1.14	0.01
K	1.00	0.99	0.98	1.01	0.99	0.98	0.97	0.93	0.93	0.96	0.02
Rb	1.00	1.02	1.00	1.01	0.92	0.98	0.97	0.89	0.94	0.82	0.03
Cs	1.00	1.00	0.95	0.92	0.85	0.89	0.79	0.74	0.80	0.66	0.02
La	1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.02	1.02	1.04	1.02	1.04	0.01
Ce	1.00	1.01	1.00	1.01	1.02	1.02	1.02	1.06	1.02	1.04	0.01
Nd	1.00	1.06	1.13	1.05	1.15	0.93	1.19	1.22	1.28	1.13	0.12
Sm	1.00	1.00	1.24	1.00	1.04	0.97	1.02	1.06	1.01	1.03	0.01
Eu	1.00	0.99	1.02	1.02	1.00	1.00	1.01	1.05	1.00	1.01	0.03
Tb	1.00	0.92	1.00	0.95	0.96	1.07	1.03	1.15	1.12	1.01	0.10
Yb	1.00	1.00	0.94	1.00	1.02	0.96	0.98	0.98	1.00	1.00	0.03
Lu	1.00	1.06	1.02	0.99	1.08	1.06	1.03	1.04	1.05	1.09	0.05
Th	1.00	1.04	0.99	1.01	1.02	1.02	1.01	1.03	1.02	1.03	0.01
U	1.00	1.05	1.04	1.20	1.18	1.06	1.14	1.17	1.13	1.48	0.08
Sc	1.00	0.98	1.00	1.01	1.01	1.02	1.01	1.04	1.02	1.03	< 0.01
Ti	1.00	1.35	1.51	1.35	0.93	1.32	1.01	1.13	1.73	1.28	0.22
Cr	1.00	0.99	0.91	0.94	0.96	1.00	0.99	1.00	1.02	1.02	0.01
Fe	1.00	0.98	0.98	1.00	1.00	1.00	0.99	1.03	1.01	1.01	0.01
Co	1.00	0.98	1.02	1.00	1.00	1.03	1.01	1.02	1.03	1.03	0.01
Ni	1.00	1.29	1.39	1.44	1.45	1.30	1.00	1.29	0.92	1.10	0.30
Zn	1.00	0.97	1.00	1.00	1.01	1.00	1.01	1.03	1.00	1.00	0.03
Zr	1.00	1.32	1.16	1.11	1.37	0.84	1.29	0.83	0.90	0.63	0.41
Hf	1.00	1.02	1.01	1.00	1.04	1.00	0.98	1.00	1.02	1.00	0.02
Ta	1.00	0.94	0.98	0.92	1.01	1.02	1.04	0.99	0.94	0.98	0.05
W	1.00	1.00	0.99	0.97	0.98	1.17	1.01	1.17	1.19	1.68	0.11
As	1.00	1.24	0.97	1.03	0.97	0.96	1.05	1.04	0.96	0.93	0.03
Ga	1.00	0.89	1.12	1.17	0.99	1.15	1.34	1.08	1.11	1.06	0.18
Sb	1.00	0.89	0.96	0.95	0.84	0.87	1.07	0.89	0.96	1.06	0.05



Der Brand dieses Tones führt schon bei 800 °C zu Kristallneubildungen, da durch die Zersetzung der Chlorit- und Kaolinit-Mineralen bereits bei diesen Temperaturen freies Silikatmaterial vorhanden ist, mit dem das Ca aus dem Calcit-Zerfall neue Kristalle bilden kann. Auch die illitisch-muskovitischen Schichtsilikate beginnen bereits bei dieser Temperatur, ihre Struktur zu verlieren, wie an dem Verschwinden des 10 Å-Reflexes bei  $8.8 \text{ }^{\circ}2\theta$  gesehen werden kann. Stattdessen finden sich schon bei dieser Temperatur Gehlenit und Pyroxene. Die einsetzende Versinterung ist deutlich fühlbar.

Bei 1000 °C hat der Quarz bereits angefangen, sich zu zersetzen, die Kristallisation der Pyroxene hat deutlich an Stärke zugenommen. Auch die Plagioklas-Reflexe werden deutlich intensiver. Gehlenit dagegen ist bereits weitgehend wieder zerfallen.

Bei 1150 °C schließlich ist der Quarz völlig verschwunden, die einzigen kristallinen Phasen im Scherben sind Plagioklase und Pyroxene, aber auch der Anteil dieser Mineralen ist stark zurückgegangen. Der überwiegende Teil des Scherbens ist versintert, allerdings ohne dabei seine Form zu verlieren! Das Klötzchen ist jedoch durch die Versinterung so stark geschrumpft, daß bereits das zweite Scheibchen, daß abgeschnitten werden konnte, in der Mitte des Klötzchens lag.

Wie bereits bei den bisherigen Tönen konnten auch hier in keiner Temperaturstufe Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen der Oberflächen- und Kernproben gefunden werden.

Die Ergebnisse der Neutronenaktivierung sind in Tab. 5.4 gegeben. Wie man sieht, liegt der Gewichtsverlust durch das Brennen wie schon bei Midw T in der Größenordnung von 10 – 15 %.

Für die Analyseergebnisse der meisten Elemente ergibt sich dasselbe Bild wie bei den bisherigen Tönen. Ausnahme sind die Alkali-Elemente:

So wandert das Na offensichtlich schon bei der Trocknung der Klötzchen nach außen, was darauf hindeutet, daß die  $\text{Na}^+$ -Ionen im Ton teilweise in löslicher Form vorliegen. [Hein02] finden bei der Diffraktometrie dieses Tons vor dem Anrühren mit Wasser deutliche Reflexe von NaCl, was sie auf die Küstennähe der Lagerstätte zurückführen. Offensichtlich hat sich das Salz bei der Modellierung des Klötzchens gelöst, und hat nach der Trocknung keine Kristalle mehr gebildet, da weder im Diffraktogramm des Kerns noch dem der Oberfläche Reflexe von Halit gefunden werden können. Bei der Trocknung wurden jedoch die gelösten  $\text{Na}^+$ -Ionen mit dem Wasser an die Oberfläche transportiert, und blieben bei der Verdunstung zurück. Die so erhöhte Na-Konzentration liegt etwa 25 % über der des Kernscheibchens. Dieses Verhältnis bleibt auch während des Brandes in den verschiedenen Temperaturstufen konstant, nur in dem bei 1150 °C gebrannten Klötzchen ist es etwas kleiner, allerdings nahmen hier die abgeschnittenen Scheibchen durch die starke Versinterung einen wesentlich größeren Anteil am Gesamtvolumen des Klötzchens ein, so daß das abgeschnittene Oberflächenscheibchen ursprünglich deutlich dicker war.

Das Kalium ist hier von Trocknung und Brand offensichtlich nicht beeinflusst und bleibt weitgehend konstant. Anders die beiden schwereren Alkali-Elemente Rb und Cs. So sind die Rb-Konzentrationen schon ab 800 °C in dem jeweiligen Oberflächenscheibchen abgesenkt, bei 1150 °C scheint sogar die Kernprobe vom Verlust des Rb betroffen. Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten für das Cs, für das sich schon ab 1000 °C auch im Kern des jeweiligen Klötzchens deutliche Absenkungen zeigen, an der Oberfläche des 1150 °C-Scheibchens haben schließlich 34 % des ursprünglich enthaltenen Cs den

Scherben verlassen. Auch dieses Verhalten hängt wahrscheinlich mit der Anwesenheit des NaCl im Rohton zusammen. [Bea89] finden eine ähnliche Absenkung für Rb, aber auch K, in Tonen, die einen hohen Anteil an Calcit haben, und deren Gehalt an NaCl in der Größenordnung von 0.5–2% liegt. Ihre Erklärung ist folgende: Bereits unter 500 °C zersetzt sich das NaCl und bildet mit dem freigesetzten Kristallwasser aus den Tonmineralen HCl. Dieses greift das CaCO<sub>3</sub> an, bewirkt damit die Zersetzung des Calcits schon bei kleineren Temperaturen als gewöhnlich, und bildet mit dem verbleibenden Calcium zwischen 500 °C und 600 °C CaCl<sub>2</sub>. Dieses reagiert wiederum mit den Tonmineralen und führt zur früheren Bildung der Calciumsilikate, insbesondere des Gehlenit, als es ohne NaCl der Fall wäre (vgl. die anderen Ca-reichen Tone). Bei dieser Phasenumwandlung der Tonminerale werden die Alkali-Elemente, insbesondere diejenigen mit den größeren Ionen ([Bea89] messen Cs nicht) freigesetzt, und verdampfen in Form von Chloriden.

Zumindest bei der Anwesenheit von NaCl in Tonen mit hohem Calcit-Gehalt muß also auch der Brand als Ursache für deutliche Konzentrationsprofile der einzelnen Alkali-Elemente in Betracht gezogen werden!

## 5.5 Theb T1

Der bräunliche Ton aus Theben unterscheidet sich fundamental von allen bisher betrachteten Tonen, da er auf die Verwitterung eines völlig anderen Gesteinstypus zurückzuführen ist. Waren die bisherigen Tone reich an Quarz und Feldspäten und damit an den Elementen Si und Al, so fehlen diese Minerale im Diffraktogramm von Theb T1 fast völlig (s. Abb. 5.5), stattdessen dominieren Mg-, Fe- und Ca-reiche Silikate und Karbonate. Die stärksten Reflexe zeigt Dolomit (CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), die Schichtsilikate sind vertreten durch Serpentinminerale, Chlorite und Talk.

Die Genese dieses Tons aus einem so unterschiedlichen Muttergestein hat zur Folge, daß auch die Spurenelementzusammensetzung von Theb T1 eine völlig andere ist als die der bisher betrachteten Tone (s. Tab. 5.1). So sind die Konzentrationen der meisten Elemente deutlich geringer als in den bisherigen Fällen. Ausnahmen sind lediglich Ca und die Übergangsmetalle Cr, Co und insbesondere Ni, die in der Lage sind, Fe oder Mg in den Kristallstrukturen zu ersetzen (s. Kap. 4).

Schon durch den Brand bei 800 °C zersetzen sich die Schichtsilikate weitgehend. Auch der Dolomit ist aus dem Diffraktogramm verschwunden. Mg, Fe und Si treten im wesentlichen in Form der Oxide Periklas (MgO), Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Quarz auf. In Ansätzen beginnt die Bildung von Mg- und Fe-reichen Pyroxenen wie Klinoenstatit oder Diopsid. Zu einem Großteil besteht der Scherben aus amorphen Resten der ursprünglichen Minerale. Versinterung hat noch kaum eingesetzt, die abgeschnittenen Scheibchen sind sehr rau und brüchig.

Bei 1000 °C ist die Kristallneubildung bereits fortgeschritten, die Reflexe der Pyroxene sind deutlich ausgeprägt, insbesondere die des Klinoenstatit. Daneben hat sich auch das Nesosilikat Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ein Mitglied der Olivin-Gruppe gebildet. Die bereits bei 800 °C gebildeten Oxide sind weiterhin stabil. Die Scheibchen sind deutlich glatter und stabiler als bei 800 °C.

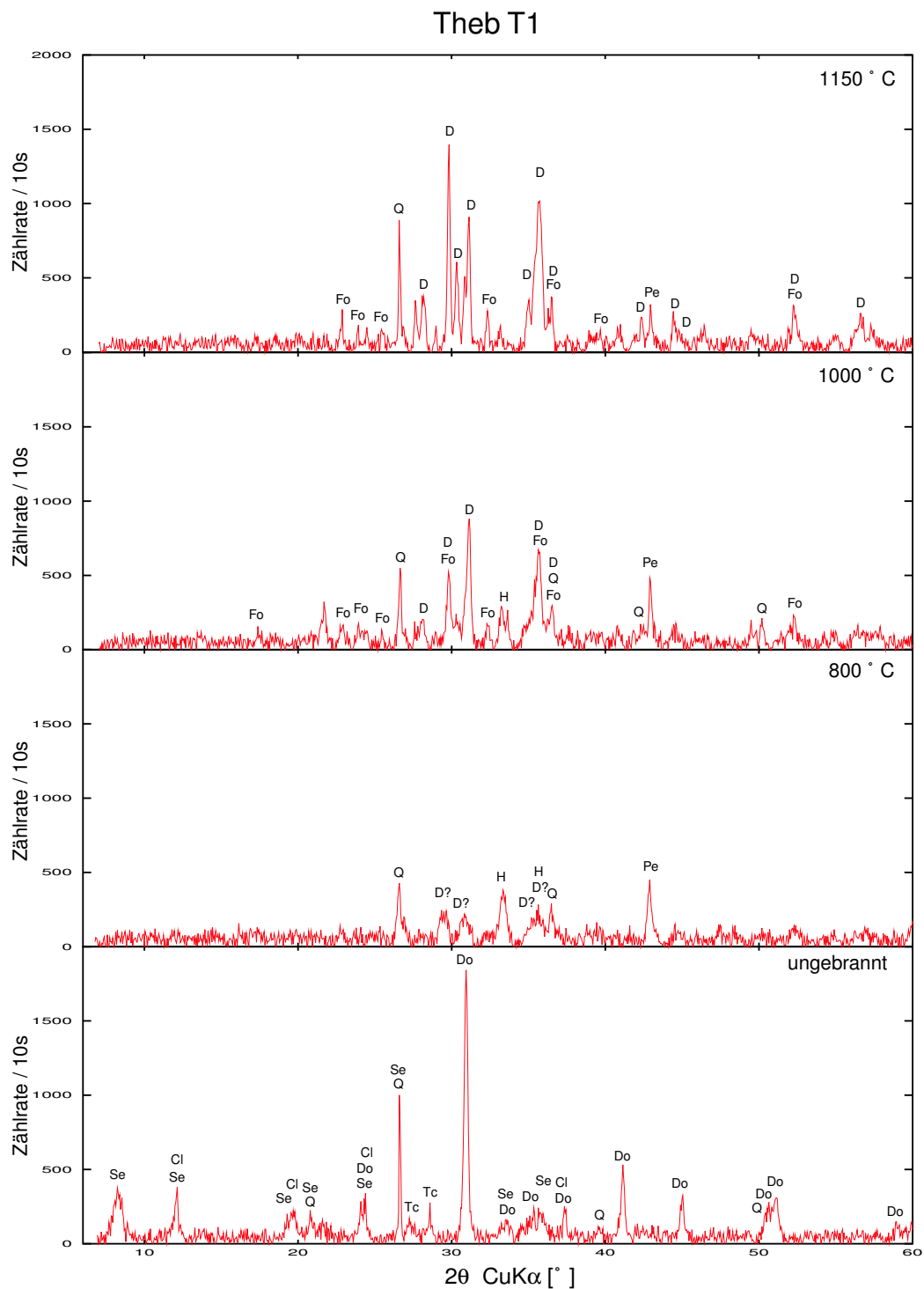


Abbildung 5.5: Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Theb T1. Zu den Abkürzungen s. vorige Abbildungen, zusätzlich Se Serpentinminerale, Cl Chlorite, Tc Talk, Do Dolomit, Pe Periklas, Fo Forsterit.

Tabelle 5.5: Änderung der Zusammensetzung des Tones Theb T1 nach Trocknung und Brand. Die Konzentrationen wurden um den Gewichtsverlust korrigiert und auf die Zusammensetzung des Rohtones (s. Tab. 5.1) normiert. C: Kernscheibchen, S: Oberfläche, M: Intermediäres Scheibchen (‘-’: Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze)

	ungebr.		800 °C			1000 °C			1150 °C			mittl. stat. Fehler
	C	S	C	M	S	C	M	S	C	M	S	
$f^{-1}$	1.00	0.99	0.76	0.74	0.79	0.71	0.73	0.71	0.71	0.69	0.66	
Ca	1.00	0.99	0.98	0.97	1.04	0.99	0.98	1.00	1.00	0.98	0.93	0.02
Ba	1.00	0.90	0.62	0.36	0.50	0.57	0.81	0.34	0.80	0.59	0.71	0.43
Na	1.00	0.98	1.01	1.11	1.15	1.07	1.13	1.13	0.90	1.06	1.00	0.02
K	1.00	0.99	1.04	0.99	1.04	0.96	0.99	1.13	0.98	0.98	1.12	0.05
Rb	1.00	0.94	0.91	1.07	0.88	0.80	0.81	1.01	1.04	1.05	0.96	0.14
Cs	1.00	1.40	1.15	1.36	1.28	1.33	1.36	1.52	1.33	1.36	1.62	0.15
La	1.00	1.02	0.99	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	0.01
Ce	1.00	1.02	1.03	1.00	0.98	1.06	0.98	0.99	0.98	1.00	0.96	0.04
Nd	1.00	0.62	0.69	1.00	1.22	1.28	0.66	1.12	1.04	1.00	0.83	0.35
Sm	1.00	1.00	1.04	1.07	1.05	1.03	1.06	1.06	1.04	1.04	1.01	0.02
Eu	1.00	1.06	1.06	0.89	0.98	0.96	1.00	0.98	0.99	0.98	1.06	0.10
Tb	1.00	1.45	0.83	1.16	1.06	1.84	1.33	0.61	0.70	1.25	0.71	0.47
Yb	1.00	0.91	1.00	1.00	0.99	0.90	1.02	0.93	0.92	0.97	0.97	0.07
Lu	1.00	1.08	1.08	0.94	1.08	1.04	1.00	0.88	0.94	0.99	1.06	0.15
Th	1.00	1.06	1.02	1.03	1.02	1.02	1.01	0.98	1.01	1.05	0.98	0.03
U	1.00	0.86	1.08	0.83	1.06	0.95	0.97	1.41	1.23	1.38	2.59	0.24
Sc	1.00	1.00	1.00	0.99	1.02	1.00	1.00	0.97	0.99	0.97	0.93	< 0.01
Ti	1.00	1.31	1.35	-	1.09	0.49	1.21	1.11	1.16	1.46	0.35	1.00
Cr	1.00	0.99	0.93	0.91	0.93	0.93	0.93	0.95	0.94	0.94	0.90	< 0.01
Fe	1.00	0.97	0.98	0.97	1.00	0.98	0.98	0.96	0.97	0.95	0.90	0.01
Co	1.00	0.96	0.95	0.95	0.99	0.97	0.97	0.96	0.99	0.97	0.91	< 0.01
Ni	1.00	0.99	0.95	0.96	0.94	0.96	1.01	0.98	0.97	0.95	0.84	0.06
Zn	1.00	0.89	1.28	1.33	1.18	1.16	1.19	1.13	1.27	1.02	1.07	0.09
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hf	1.00	1.09	1.10	1.18	1.12	1.13	1.11	1.02	1.12	1.23	1.12	0.08
Ta	1.00	0.64	0.89	0.82	0.86	0.74	0.65	1.11	1.15	0.83	0.83	0.22
W	1.00	0.39	0.37	0.26	0.42	0.45	0.46	0.88	0.58	0.57	2.32	0.07
As	1.00	1.23	1.14	1.06	0.98	1.10	1.13	1.80	1.21	1.31	1.07	0.06
Ga	1.00	0.93	1.16	1.38	0.86	1.36	1.65	1.36	1.16	1.16	0.98	0.41
Sb	1.00	1.03	1.13	0.90	0.85	0.97	0.87	1.20	1.28	1.16	3.05	0.15

Bei 1150 °C schließlich ist die Kristallisation der diopsidischen Pyroxene weiter fortgeschritten, die Reflexe der Oxide haben dagegen an Intensität verloren. Das Klötzchen hat seine Form behalten, allerdings sind die einzelnen Scheibchen wieder deutlich brüchiger geworden. Alles in allem dürfte dieser Ton nur zur Herstellung von Ziegeln oder Grobkeramik geeignet sein.

Auch hier unterscheiden sich die Diffraktogramme innerhalb der einzelnen Klötzchen bei keiner der vier Brenntemperaturen.

Die NAA-Daten der einzelnen Scheibchen sind in Tab. 5.5 gegeben. Wie man sieht, ist der Gewichtsverlust durch das Brennen mit ca. 25 – 30 % deutlich höher als bei den bisherigen Tönen. Die Interpretation der Elementprofile wird durch die Tatsache erschwert, daß die Konzentrationen der meisten Elemente von Anfang an sehr klein waren, so daß natürliche Inhomogenitäten einen größeren Einfluß auf die Daten haben. Berücksichtigt man dies, so fällt allenfalls für die in hohen Konzentrationen vorhandenen Übergangsmetalle Cr, Fe, Co und Ni eine Absenkung zum Rand des höchstgebrannten Klötzchens hin auf. Bei 1150 °C scheinen Verbindungen dieser Metalle anzufangen zu verdampfen. Die Auswirkung auf archäologische Keramik dürfte allerdings gering sein, da Objekte aus diesem Ton wegen der erneuten Instabilität des Scherbens allenfalls versehentlich bei diesen Temperaturen gebrannt worden sein dürften.

## 5.6 Witt T

Der letzte der Tone, die für die Brennxperimente verwendet wurden, ist ein grauer, sehr feiner und sehr Ca- und Fe-ärmer Ton aus Witterschlick (s. Tab 5.1). Mineralogisch besteht dieser Ton nahezu ausschließlich aus Quarz und Schichtsilikaten, wie Abb. 5.6 zeigt. Letztere sind durch Kaolinit und illitisch-muskovitische Minerale vertreten. Andere Silikate wie Feldspäte fehlen nahezu völlig. Damit dürfte der Chemismus dieses Tones im wesentlichen durch Si und Al bestimmt sein. Der dennoch überaus hohe Gehalt an den meisten der in Bonn gemessenen Spurenelemente weist darauf hin, daß diese sich in diesem Ton nahezu ausschließlich in den Schichtsilikaten befinden.

Wie schon bei Sesk T1 und Olym T2 haben sich die Kaolinitminerale bei 800 °C bereits zersetzt, die Reflexe der muskovitischen Silikate sind jedoch nahezu unverändert. Mineralneubildungen haben noch nicht stattgefunden. Der Ton ist bei dieser Temperatur weiß geworden, die Schnittflächen der Scheibchen sind schon sehr glatt. Allerdings zeigt der Scherben deutliche Poren.

Bei 1000 °C sind auch die Reflexe der Muskovite verschwunden, bis auf Quarz besteht der Scherben nun nahezu vollständig aus amorphen Phasen. Der hohe Versinterungsgrad ist an der Schnittfläche deutlich spürbar. In Ansätzen findet sich im Diffraktogramm der Beginn der Kristallisation des Nesosilikates Mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ).

Bei 1150 °C schließlich hat der Quarz bereits begonnen, sich zu zersetzen. Die Kristallisation von Mullit hat deutlich an Stärke zugenommen. Das Klötzchen hat seine weiße Farbe verloren und ist jetzt gelblich-braun. Eine deutliche Schrumpfung zeugt von der jetzt stark ausgeprägten Sinterung.

Wie bei allen bisherigen Tönen auch finden sämtliche Phasenumwandlungen in den Oberflächen- wie Kernproben identisch statt.

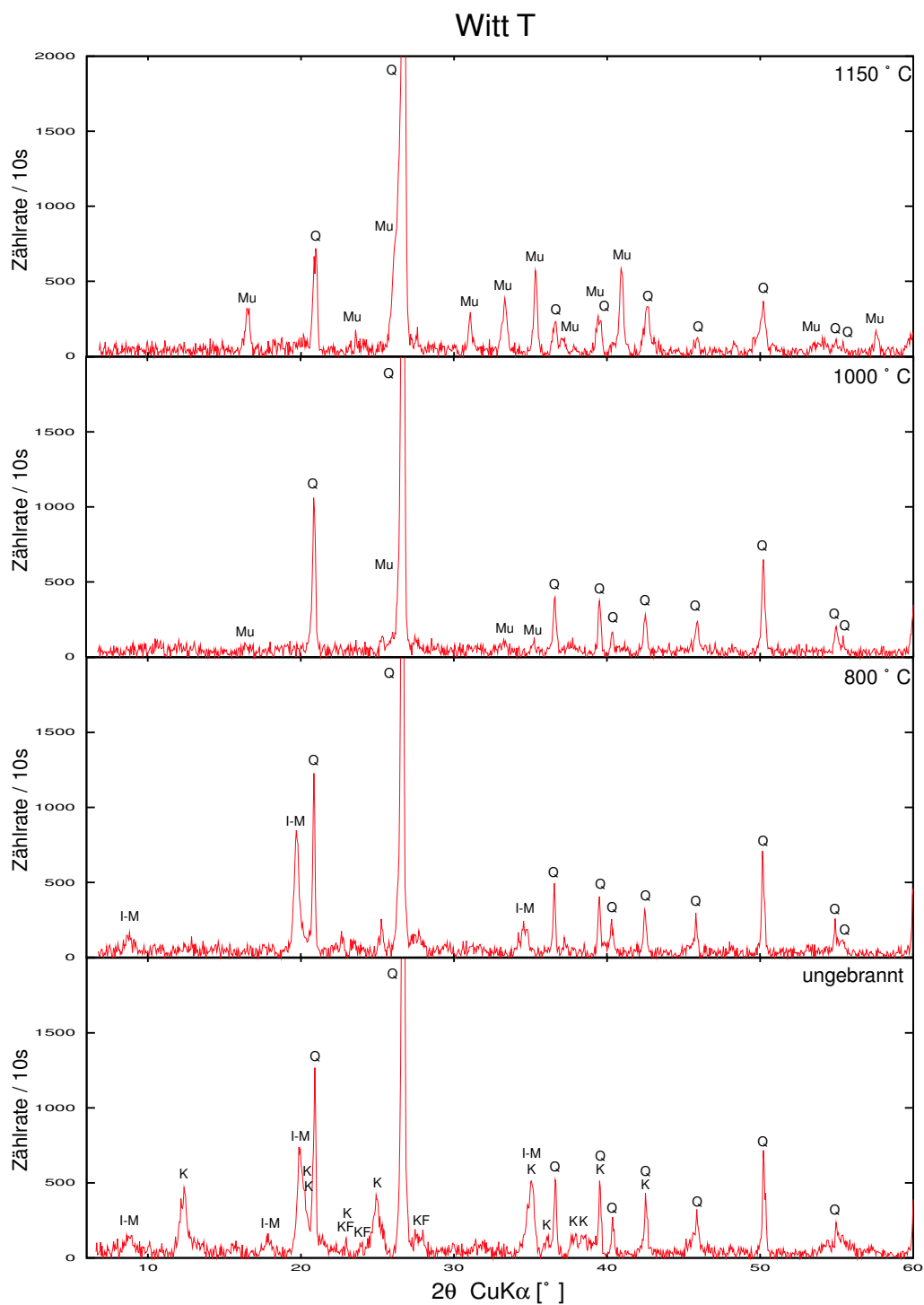


Abbildung 5.6: Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Witt T. Zu den Abkürzungen s. vorige Abbildungen, zusätzlich Mu Mullit.

Tabelle 5.6: Änderung der Zusammensetzung des Tones Witt T nach Trocknung und Brand. Die Konzentrationen wurden um den Gewichtsverlust korrigiert und auf die Zusammensetzung des Rohtones (s. Tab. 5.1) normiert. C: Kernscheibchen, S: Oberfläche, M: Intermediäres Scheibchen

	ungebr.		800 °C			1000 °C			1150 °C			mittl. stat.. Fehler
	C	S	C	M	S	C	M	S	C	M	S	
$f^{-1}$	1.00	0.99	0.91	0.91	0.93	0.90	0.91	0.91	0.92	0.91	0.92	
Ca	1.00	2.03	0.78	1.04	1.04	1.71	1.03	1.01	1.66	0.62	2.17	0.89
Ba	1.00	0.96	1.07	1.06	1.18	0.88	1.05	1.19	1.11	1.09	1.08	0.14
Na	1.00	1.03	1.08	1.09	1.11	1.06	1.04	1.09	1.04	1.04	1.08	0.02
K	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	0.99	1.00	1.01	1.02	0.99	1.03	0.01
Rb	1.00	0.97	1.00	0.99	0.98	0.99	1.02	0.97	1.01	1.01	1.00	0.02
Cs	1.00	0.99	1.00	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	1.02	1.01	0.99	0.01
La	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.98	< 0.01
Ce	1.00	0.99	1.01	1.00	0.99	1.00	1.00	1.01	1.01	0.99	0.98	0.01
Nd	1.00	1.07	1.13	1.07	1.09	1.08	1.03	1.05	1.01	1.12	1.06	0.07
Sm	1.00	0.99	1.01	0.99	1.00	1.00	0.99	1.01	0.99	0.98	0.96	< 0.01
Eu	1.00	0.97	1.04	1.06	1.03	1.04	1.04	1.04	1.02	1.02	1.02	0.02
Tb	1.00	0.94	0.96	1.07	1.08	1.03	0.90	1.06	0.94	0.99	0.95	0.07
Yb	1.00	0.98	0.97	1.02	0.95	0.99	1.00	0.99	0.98	0.97	0.95	0.02
Lu	1.00	1.06	1.01	1.03	1.05	1.05	1.06	1.06	1.04	1.05	1.03	0.05
Th	1.00	1.00	1.01	0.99	1.01	1.00	1.01	1.01	1.03	1.02	1.00	0.01
U	1.00	0.94	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.95	1.03	1.02	1.02	0.04
Sc	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98	< 0.01
Ti	1.00	0.93	1.09	0.95	0.94	0.98	0.95	0.89	0.93	1.04	0.88	0.10
Cr	1.00	1.04	0.99	0.99	0.97	1.00	1.05	1.00	1.03	1.01	1.05	0.01
Fe	1.00	1.01	0.99	0.98	1.00	0.99	0.98	1.00	0.99	0.98	0.97	0.01
Co	1.00	1.07	1.00	1.00	1.14	0.98	1.01	1.11	1.00	1.00	1.12	0.01
Ni	1.00	1.25	0.99	1.07	1.32	1.08	1.33	1.09	1.14	1.19	1.37	0.14
Zn	1.00	1.05	1.02	1.00	1.07	1.02	0.98	1.01	0.91	0.95	1.01	0.04
Zr	1.00	0.95	0.94	1.22	1.30	1.01	1.09	0.91	1.00	1.06	0.91	0.17
Hf	1.00	1.02	1.00	0.98	0.96	0.98	1.00	0.96	0.98	0.98	0.97	0.01
Ta	1.00	0.99	1.01	1.02	1.01	1.04	0.98	1.02	1.02	1.04	1.04	0.03
W	1.00	0.92	1.00	1.01	0.88	0.95	0.91	0.99	1.05	1.15	1.04	0.05
As	1.00	0.98	0.98	0.97	0.97	0.96	0.95	0.85	1.00	1.00	0.91	< 0.01
Ga	1.00	0.99	0.95	1.01	0.97	0.99	0.98	0.99	0.98	0.98	1.01	0.04
Sb	1.00	0.98	0.98	0.99	0.97	0.98	0.95	0.94	0.96	0.96	0.97	0.02

Tabelle 5.7: Analoge Änderung der Zusammensetzung von Witt T nach Trocknung und Brand bei Verwendung von Salzwasser. Die zur Normierung benutzte Zusammensetzung des Kernklötzchens entspricht derjenigen von Witt T (s. Tab. 5.1), lediglich die Na-Konzentration ist auf 0.42 % erhöht. C: Kernscheibchen, S: Oberfläche, M: Intermediäres Scheibchen

	ungebr.		800 °C			1000 °C			1150 °C			mittl. stat.. Fehler
	C	S	C	M	S	C	M	S	C	M	S	
$f^{-1}$	1.00	1.00	0.92	0.91	0.90	0.88	0.90	0.88	0.89	0.89	0.89	
Ca	1.00	0.37	0.55	1.25	0.68	0.41	0.54	0.22	0.46	0.45	0.47	0.39
Ba	1.00	0.78	0.90	1.04	0.88	0.80	0.81	0.83	0.75	0.75	0.92	0.12
Na	1.00	1.23	1.04	1.06	1.48	0.98	1.09	1.25	0.96	1.01	1.23	0.01
K	1.00	1.01	1.02	0.97	0.99	1.02	0.99	1.03	1.01	0.99	1.04	0.02
Rb	1.00	0.98	0.98	0.99	0.97	0.96	1.00	0.95	1.00	1.01	0.99	0.02
Cs	1.00	1.00	1.00	1.01	0.98	1.00	1.00	0.98	1.00	1.01	0.99	0.01
La	1.00	0.98	1.00	0.99	0.98	1.01	1.01	0.99	0.98	0.99	0.98	< 0.01
Ce	1.00	0.98	1.00	0.98	0.97	1.00	1.00	0.99	0.98	0.98	0.97	0.01
Nd	1.00	0.95	0.95	1.03	0.98	1.01	0.97	1.06	0.87	0.89	0.88	0.08
Sm	1.00	0.95	1.02	1.04	1.01	1.13	1.02	1.02	1.32	0.96	0.94	< 0.01
Eu	1.00	0.95	0.99	0.98	0.99	1.00	1.00	1.00	0.98	0.99	0.97	0.02
Tb	1.00	1.01	0.94	1.04	1.06	1.05	1.04	0.97	1.00	1.04	0.96	0.08
Yb	1.00	1.02	1.02	1.00	1.05	1.03	1.03	1.05	1.02	1.03	1.02	0.02
Lu	1.00	1.02	1.07	1.01	1.04	1.03	1.00	1.01	1.03	1.01	0.98	0.05
Th	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.97	1.00	1.01	1.00	0.01
U	1.00	1.05	1.12	1.07	1.03	0.99	1.02	1.04	1.05	1.11	1.11	0.05
Sc	1.00	0.99	1.00	0.98	0.98	1.01	1.00	1.00	0.99	0.99	0.97	< 0.01
Ti	1.00	0.84	0.90	0.93	0.91	0.83	0.84	0.92	0.89	0.80	0.84	0.09
Cr	1.00	1.05	1.04	0.99	0.99	1.04	1.03	1.02	1.03	1.05	1.05	0.01
Fe	1.00	0.98	0.98	0.96	0.96	1.00	0.99	0.99	0.97	0.98	0.97	0.01
Co	1.00	0.97	0.89	0.93	1.04	0.94	0.97	1.07	0.95	0.90	1.01	0.01
Ni	1.00	1.16	0.98	1.09	1.18	0.95	1.06	1.11	1.02	0.96	1.20	0.13
Zn	1.00	0.96	0.97	0.97	1.04	0.99	1.01	1.03	0.92	0.93	0.95	0.04
Zr	1.00	1.03	0.98	1.14	0.77	0.91	0.95	1.09	1.00	1.13	0.97	0.16
Hf	1.00	1.06	1.02	1.07	1.05	1.08	1.02	1.05	1.06	1.03	1.14	0.02
Ta	1.00	1.01	1.05	0.98	1.00	0.97	1.01	0.98	1.07	1.04	1.17	0.03
W	1.00	1.00	1.05	1.07	1.13	1.03	1.05	0.98	1.05	1.15	1.11	0.07
As	1.00	1.00	1.00	0.99	0.97	0.97	0.99	0.96	0.98	1.00	0.97	< 0.01
Ga	1.00	1.06	1.07	1.09	1.12	1.05	1.15	1.13	1.14	1.20	1.11	0.06
Sb	1.00	1.03	0.97	1.00	0.99	0.96	0.94	0.95	0.99	0.97	0.96	0.02



Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tab. 5.6 gegeben. Bei diesem Ton ist der Gewichtsverlust beim Brennen wieder deutlich geringer, was auf das Fehlen von Karbonaten und der mit ihnen verbundenen Ausgasung von  $\text{CO}_2$  zurückzuführen ist. Bei keinem der gemessenen Elemente ergeben sich signifikante Veränderungen durch den Brand. Einzig die Werte für Na streuen etwas stärker als der Meßfehler erwarten ließe, allerdings scheint dies eher auf eine leichte Inhomogenität der produzierten Tonmasse zurückzuführen sein.

Um zu testen, inwieweit die intentionelle Verwendung von Salzwasser die Vorgänge beim Brennen eines Ca-armen Tones verändert, wurde das Experiment mit einer zweiten Serie von Klötzchen aus demselben Ton wiederholt, allerdings unter Verwendung von destilliertem Wasser, in dem NaCl in Meerwasserkonzentration ( $0.47 \text{ mol/l Na}^+$ , [Möll86]) gelöst war. Die Diffraktogramme unterschieden sich unmerklich von denen ohne NaCl, lediglich in der Oberflächenprobe des ungebrannten Klötzchens konnte eine sehr kleiner Reflex von Halit gefunden werden, wie es zu erwarten war. In den anderen Brennstufen ließen sich keine Unterschiede finden.

Wie man den Analyseergebnissen in Tab. 5.7 entnehmen kann, ändert die Anwesenheit von Salz die Verhältnisse bei einem Ton, der kein Calcit enthält, nur im Fall des Na, für das die Oberflächen eine ähnliche Konzentrationserhöhung zeigen wie schon im Fall des intrinsisch im Ton vorhandenen Salzes bei Olym T2. Im Gegensatz zu diesem bleiben alle anderen Konzentrationen jedoch unbeeinflusst, da die Bildung von HCl ohne den Calcit nicht zur Beschleunigung der Phasenumwandlungen führt, sondern einfach ausgast.

## 5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie schon bei [Kili88] und [Cogs96] konnte in den durchgeführten Experimenten als genereller Effekt des Brandes auf die Zusammensetzung des Scherbens nur der Gewichtsverlust durch das Entweichen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  und die damit verbundene allgemeine Erhöhung der Konzentrationen gefunden werden, eine Ausbildung von Konzentrationsprofilen für bestimmte Elemente fand sich nur in Einzelfällen.

So wurde – wie auch schon von [Bea90] – bei Vorhandensein von NaCl, entweder natürlich im Ton oder intentionell durch Verwendung von Salzwasser zugesetzt, eine Profilbildung dergestalt beobachtet, daß der Na-Gehalt zur Oberfläche hin um einige 10% zunahm. Falls in dem vom Töpfer verwendeten Wasser andere Ionen gelöst waren, ist eine ähnliche Profilbildung in den entsprechenden Konzentrationsverhältnissen allerdings auch für diese Elemente zu erwarten.

Eine systematische Absenkung der schwereren Alkali-Elemente Rb und Cs zur Oberfläche der jeweiligen Klötzchen hin, bei Cs verbunden mit einem Verlust sogar im Kern der hochgebrannten Proben, konnte nur bei einem einzigen Ton, Olym T2, gefunden werden. Dies konnte nach [Bea89] auf das Zusammentreffen NaCl mit einem hohem Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  zurückgeführt werden. In einem solchen Fall muß also damit gerechnet werden, daß Absenkungen der Alkali-Konzentrationen auch auf unterschiedliche Brenntemperaturen zurückzuführen sein können. Die alleinige Erklärung für die Auffälligkeiten von Rb und Cs in Kap. 4 kann dies jedoch nicht sein, da bereits in

Abb. 4.8 demonstriert wurde, daß Alkali-Absenkungen auch für calciumarme Keramik gefunden werden können. Auch ist der überwiegende Teil der Proben aus Kap. 4 viel zu Na-arm, als daß allein an NaCl schon Gehalte von über 0.5% erzielt werden könnten, wie sie bei [Bea89] als notwendig angegeben werden, zumal ein Großteil des gesamten Na in den Feldspäten gebunden sein dürfte. Auch wurde die hier bei Vorhandensein von NaCl beobachtete Erhöhung der Na-Konzentration zur Oberfläche hin bei den Proben mit Cs- und Rb-Absenkung in Kap. 4 nicht beobachtet.

Bei den anderen in Bonn gemessenen Elementen fanden sich nur in Einzelfällen Veränderungen durch den Brand, die teilweise zur Ausbildung von Konzentrationsprofilen führten: So wurde das von U. Wagner (mdl. Mitteilung) beschriebene Entweichen von As beim Brand nur im Fall von Sesk T1 gefunden. Dort entweicht ebenfalls Sb. Für die übrigen Elemente, insbesondere Ca und die Seltenen Erden, ließen sich jedoch keine Effekte finden.

## Kapitel 6

# Analcim-Kristallisation und Elementprofile

### 6.1 Die Problematik

Die Interpretation der Messungen in Kapitel 4 war gleich durch mehrere Punkte erschwert worden:

- So war es beim Vergleich von lediglich zwei Proben pro Scherbe nur schwer möglich zu entscheiden, ob ein beobachteter Unterschied zwischen Oberfläche und Kern ein Indiz für Verwitterung ist, oder ob er nur die natürliche Inhomogenität innerhalb der Tonmasse widerspiegelt.
- In den meisten Fällen konnte kein Diffraktogramm der Oberflächenprobe mehr aufgenommen werden, so daß evtl. mineralogische Profile nicht beobachtet werden konnten.
- Da die Proben einer Vielzahl unterschiedlicher chemischer Gruppen angehörten, war es schwierig, Rückschlüsse auf beeinflussende Parameter (z. B. die Brenntemperatur) zu ziehen.
- Die Probennahme war in keinsten Weise standardisiert. Für die Kernproben war einfach tiefer gebohrt worden. Da während des Bohrens in tiefere Schichten aber auch immer wieder Material vom Rand des Bohrlochs abgerieben wird (s. Abb. 1.1), läßt sich der gemessene Konzentrationswert nur schwerlich einer bestimmten Tiefe zuordnen.
- Schließlich entsprach die Probenauswahl nach dem bloßen optischen Eindruck keinen objektivierbaren Kriterien.

Um diese Mängel zu beheben, wurde eine zweite Probenserie vermessen, bei der von Anfang an darauf geachtet wurde, daß mehr als zwei Proben pro Scherbe mit hinreichendem Material für NAA und XRD entnommen wurden. Weiterhin war dieses Mal von den Ausgräbern bekannt (Buxeda, mdl. Mittl.), daß die Scherben nach der Ausgrabung

nur mit Wasser gereinigt worden waren. Den Scherben wurden, wie schon bei den Brennxperimenten in Kap. 5, mit einer Diamant-Trennscheibe Scheibchen mit definierten Dimensionen (zumeist mit einer ungefähren Querschnittsfläche von  $2\text{ cm}^2$  und einer Dicke von 1 mm) möglichst parallel zur Oberfläche abgesägt, die danach in einem Achtmörser gemörsert wurden. Je nach Dicke der Scherbe wurden 3 bis 7 Scheibchen gesägt.

Die Probenauswahl erfolgte nun nicht mehr nach dem optischen Eindruck, sondern nach Brenntemperatur und Mineralogie der Proben: Die 15 untersuchten Fragmente stammen aus dem Kontext zweier Brennöfen (s. nächster Abschnitt) und wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit jeweils aus der gleichen Tonmasse hergestellt. An beiden Stätten fanden sich nun Proben, in denen Analcim ( $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ein Na-Zeolith, kristallisiert war, und andere, bei denen dies nicht geschehen ist. Wegen des hohen Wassergehalts der Analcim-Kristalle kann diese Kristallisation nicht während des Brandes stattgefunden haben, so daß das Vorhandensein von Analcim in einer Probe ein sicherer Hinweis auf eine zumindest mineralogische Veränderung der Scherbe während der Bodenlagerung ist. Die Analcim-Kristallisation in kalkreicher Keramik ist in den letzten Jahren intensiv in der Literatur diskutiert worden. [Pic76] untersucht u. a. mehrere Proben zweier Amphorenfragmente, die an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich stark überfeuert waren, und beobachtet eine Absenkung der K-Konzentrationen an den Stellen mittelstarker Überfeuerung, die er als Zersetzung einer K-reichen Glasphase interpretiert. [Pic91] beobachtet an denselben Stellen eine Erhöhung der Na-, Mg- und Sr-Konzentrationen und schlägt die Kristallisation von Zeolithen als Erklärung für diese Erhöhung vor. Vergleichende Untersuchungen in der Folgezeit (z. B. [Bux98], [Bux99] und Referenzen darin, [Bux01a], [Bux02]) identifizierten Analcim in weiteren Probenserien im Zusammenhang mit K-Absenkungen und zeigten, daß die Intensität der Analcim-Reflexe in den Diffraktogrammen mit der Brenntemperatur der jeweiligen Scherben korreliert ist.

Die recht gute Kenntnis dieses Verwitterungsprozesses aus diesen Studien machte ihn prädestiniert, die Ergebnisse von vergleichenden und Profilstudien am selben Probenatz miteinander zu vergleichen.

## 6.2 Zur Archäologie der Proben

Die untersuchten Proben stammen von zwei römischen Stätten in Spanien (s. Abb. 6.1): Cal Ros de les Cabres (in der Nähe des Dorfes El Masnou, ca. 20 km nördlich von Barcelona an der katalanischen Mittelmeerküste) und Sa Mesquida (bei Santa Ponça, Mallorca).

Cal Ros de les Cabres war ein Produktionszentrum für Amphoren des Typs Pascual 1 (s. Abb. 6.2, 1.), die zum Transport von Wein bis nach Frankreich, Italien und England benutzt wurden. Auf dem Gelände von Cal Ros de les Cabres wurden 1989–1990 zwei Brennöfen sowie zwei Abfallgruben ausgegraben, von denen eine voller Amphorenfragmente besagten Typs war und auf das 1. Jh. n. Chr. datiert wurde ([Bur91]; Buxeda, per e-mail). Von dieser Stätte konnten 8 Bruchstücke untersucht werden, Randscherben (CRC 4, 5, 6, 9 und 10) sowie Teile der Henkel (CRC 16-18). Alle Scherben entstammen derselben stratigraphischen Schicht (UE VII-2) derselben Abfallgrube, so daß die Bodenumgebung, in der die Scherben lagen, als identisch angesehen werden kann.

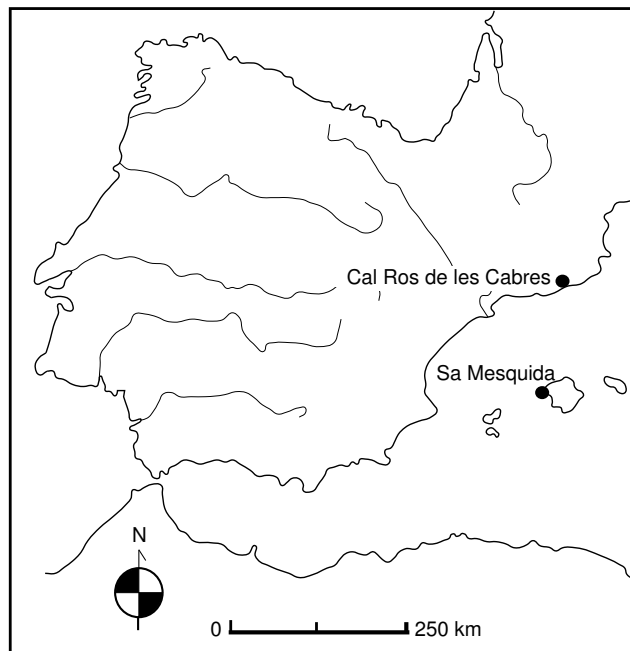


Abbildung 6.1: Karte der Probenfundorte in Spanien.

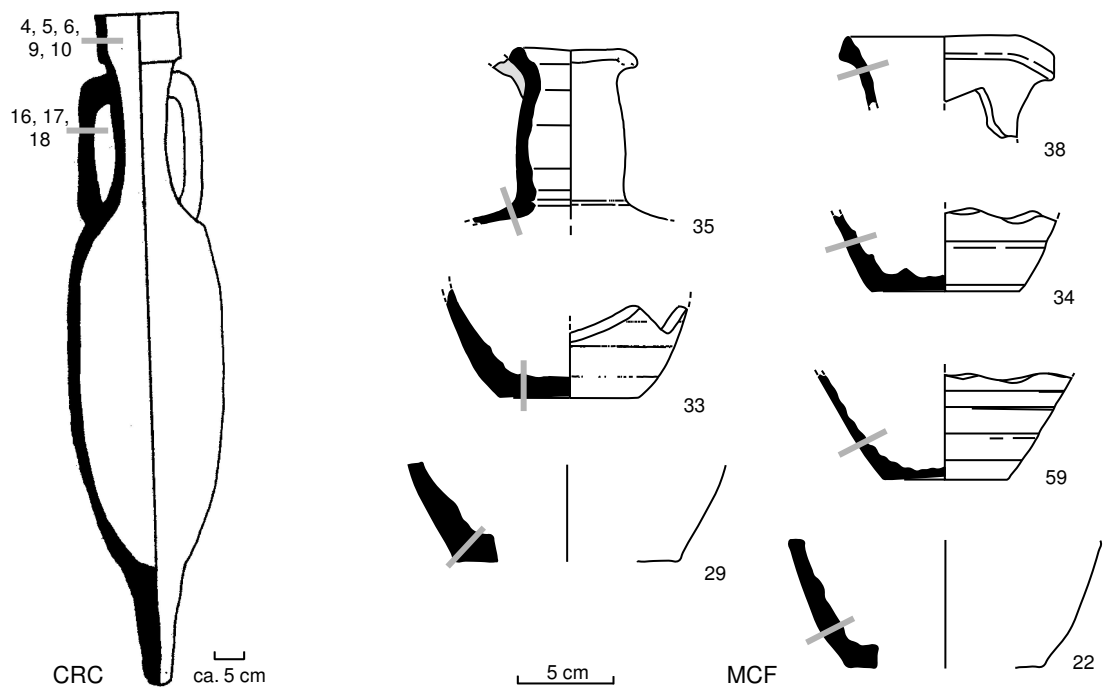


Abbildung 6.2: Zeichnungen der untersuchten Gefäße. Die Lage der gemessenen Profile ist durch graue Balken angedeutet.

Die römische Fundstätte von Sa Mesquida besteht aus zwei Teilen, einer spätrömischen Zisterne, die hier nicht weiter von Interesse ist, sowie in einem zweiten Gebiet (Sektor 1), das aus einem Hof besteht, in dem um einen zentralen Brunnen herum mehrere Kammern derselben Größe (ca. 2.5 m x 3 m) angeordnet sind (Buxeda, per e-mail). Im Süden dieses Hofes wurden Hinweise auf einen Brennofen für Tafelgeschirr gefunden, die ebenfalls auf das 1. Jh. n. Chr. datiert werden. In den Kammern wurden größere Mengen an Krugfragmenten gefunden, von denen 7 analysiert werden konnten (MCF 22, 29, 33–35, 38, 59, s. Abb. 6.2). Auch hier ist nicht von nennenswerten Unterschieden in der Bodenumgebung auszugehen.

### 6.3 Charakterisierung der Fragmente als Ganzes

Die Konzentrationsmittelwerte jeweils aller mit der NAA gemessenen Scheibchen sind in Tab. 6.1 gegeben. Wie man sieht, bilden die Proben aus Sa Mesquida unter Vernachlässigung der Alkali-Elemente eine gute Gruppe mit scharf begrenztem Elementmuster. Im Fall von Cal Ros de les Cabres sind die Streuungen etwas größer, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die verarbeitete Tonmasse hier deutlich reicher an nicht-plastischen Einschlüssen oder Magerungsbestandteilen ist als in Sa Mesquida. Der Scherben der Krüge aus Sa Mesquida dagegen zeugt von einer Tonmasse ohne nennenswerten Gehalt nicht-plastischer Bestandteile.

In beiden Fällen kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die Gefäße der beiden Fundstätten jeweils aus der gleichen Tonmasse hergestellt wurden.

In Tab. 6.2 ist eine Übersicht über die Mineralzusammensetzung der Proben gegeben. Die Abschätzung der Brenntemperaturen beruht auf Nachbrennversuchen, die an der Universität Barcelona durchgeführt wurden (Buxeda, per e-mail). Der Ton ist in beiden Fällen sehr reich an Calcium, das nach den Diffraktogrammen zu einem Großteil als Calcit vorliegen dürfte. Das Vorkommen von Calcit in den hochgebrannten Proben ist wahrscheinlich auf die Kristallisation sekundären Calcits aus dem Zerfall instabiler Phasen, die während des Brandes entstehen, zurückzuführen (vgl. [Heim81], [Magg81]).

Die Konzentrationen der Alkali-Elemente Na und K hängen nun direkt mit dem Gehalt an Analcim in der Probe zusammen, wie Abb. 6.3 zeigt: In den Proben aus Cal Ros de les Cabres findet mit Erhöhung der Brenntemperatur und zunehmender Kristallisation von Analcim eine Absenkung der K-Konzentrationen von ca. 2.7 % auf 1.8 % statt, begleitet von einer gleichzeitigen Erhöhung der Na-Konzentrationen von ca. 0.6 % auf etwa 1.3 %. Allerdings gibt es unter den untersuchten Proben aus Cal Ros de les Cabres keine großen Abstufungen im Analcimgehalt, entweder die Kristallisation hat stattgefunden oder nicht. In den Proben aus Sa Mesquida ist dies anders. Hier standen Proben mit einer größeren Variationsbreite der Brenntemperaturen und damit auch der Stärke der Analcim-Kristallisation zur Verfügung. Entsprechend ist auch der Variationsbereich der Alkali-Konzentrationen höher. So sinkt K von anfänglich etwa 2.3 % auf ca. 0.8 % ab, die Na-Konzentration erhöht sich von etwa 0.5 % auf 1.3 %.

Tabelle 6.1: Mittelwerte und Streuungen jeweils aller untersuchten Scheibchen der beiden Fundorte Cal Ros de les Cabres (CRC) und Sa Mesquida (MCF). Mittelwerte M in  $\mu\text{g/g}$  (=ppm), sofern nicht anders angegeben, Standardabweichungen  $\sigma$  in % von M. Vor Berechnung der Streuungen wurden die Meßwerte der einzelnen Proben unter Verwendung aller Elemente außer As, Ba, Ca, Cs, Na, K und Rb dem Gruppenmittelwert angepaßt.

	CRC 39 Proben		MCF 31 Proben	
	M $\pm$ $\sigma$ (%)		M $\pm$ $\sigma$ (%)	
As	12.5	18.	4.91	19.
Ba	563.	15.	361.	13.
Ca%	9.30	19.	14.6	10.
Ce	75.9	7.5	66.8	1.8
Co	10.7	6.6	9.63	4.0
Cr	50.7	11.	69.3	5.1
Cs	6.48	20.	10.0	10.
Eu	1.17	4.8	1.11	3.5
Fe%	3.45	4.3	3.06	1.6
Ga	19.4	12.	21.8	6.3
Hf	5.46	6.7	4.96	3.6
K %	2.40	21.	1.69	37.
La	36.3	7.4	35.4	1.3
Lu	0.40	4.9	0.39	5.0
Na%	0.86	34.	0.85	44.
Nd	28.2	10.	28.6	6.8
Ni	62.4	44.	74.7	50.
Rb	117.	12.	108.	35.
Sb	1.01	10.	0.78	7.7
Sc	13.5	3.0	13.3	1.7
Sm	5.13	10.	5.09	9.4
Ta	0.96	6.6	1.09	4.6
Tb	0.73	6.0	0.76	5.5
Th	13.3	6.8	12.4	2.2
Ti%	0.49	34.	0.42	29.
U	2.52	7.7	2.59	6.7
W	2.82	16.	2.92	8.2
Yb	2.77	3.1	2.76	3.5
Zn	91.0	34.	98.8	19.
Zr	115.	23.	101.	24.

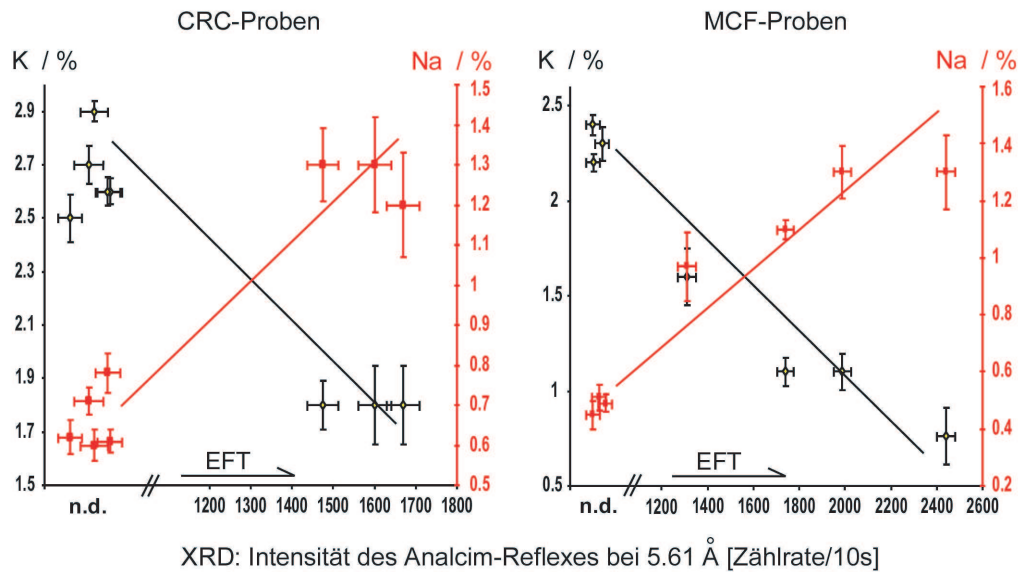


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Na- und K-Konzentrationen der einzelnen Proben (jeweils Mittelwerte und Streuung) vom Analcim-Gehalt, semi-quantifiziert durch die integrale Intensität des 5.61 Å-Reflexes im Diffraktogramm.

Tabelle 6.2: Zum Mineralbestand der Proben. Äquivalente Brenntemperaturen (engl. equivalent firing temperature, EFT) bezogen auf Nachbrennversuche mit einer Heizrate von 100 °C/h und 1 h Haltezeit der Spitztemperatur (Buxeda, per e-mail).

Abkürzungen der Mineralphasen:

Q: Quarz, C: Calcit, I-M: Phyllosilikate vom Typ Illit/Muskovit, KF: Kalifeldspäte, P: Plagioklase, Ge: Gehlenit, D: Pyroxene (zumeist Diopsid), Am: Analcim

(+++ : sehr stark, ++ : stark, + : vorhanden, Sp: Spuren)

Probe	Q	C	I-M	KF	P	Ge	D	Am	EFT
CRC 5	+++	++			+	+	+		900 °C -950 °C
CRC 6	+++	+			+	+	+		900 °C -950 °C
CRC 18	+++	Sp			+	++	+		900 °C -950 °C
CRC 17	+++	Sp		+	+	++	++		1000 °C -1050 °C
CRC 10	+++	Sp		+	+	++	++		1000 °C -1050 °C
CRC 4	+++	+			+	+	++	+	1000 °C -1050 °C
CRC 16	+++	+			+	++	++	+	1000 °C -1050 °C
CRC 9	++	+			++		++	+	> 1050 °C
MCF 35	+++	+++	+		+	+			800 °C -850 °C
MCF 29	+++	++			+	+++	Sp		950 °C -1000 °C
MCF 33	+++	++			+	+++	Sp		950 °C -1000 °C
MCF 22	+++	++			+	+++	Sp	Sp	950 °C -1000 °C
MCF 59	+++	++			+	+++	+	+	1000 °C
MCF 38	+++	+++			+	+++	+	+	1000 °C
MCF 34	+	+++		+	++	+	+	++	1100 °C



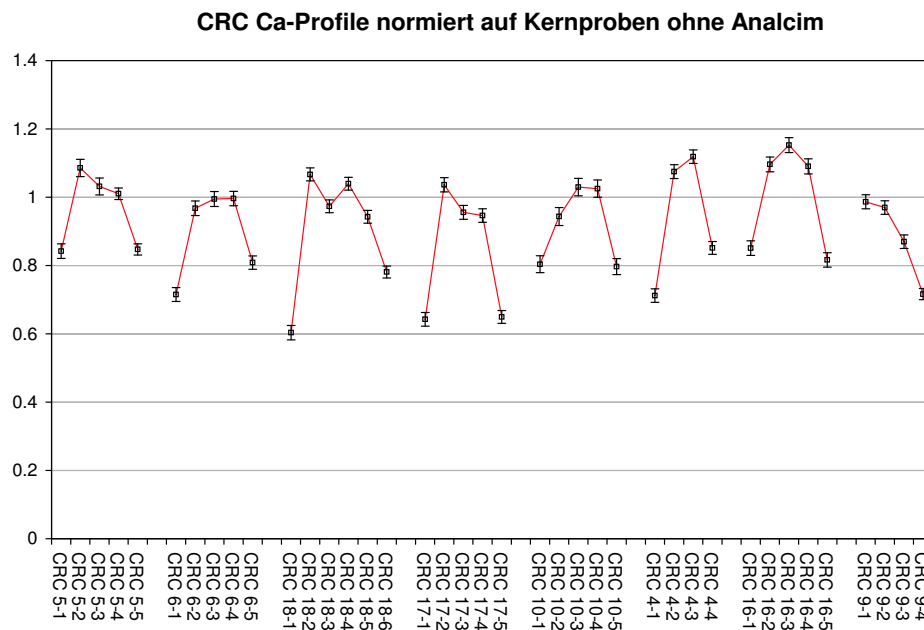


Abbildung 6.4: Ca-Profile in den Proben aus Cal Ros de les Cabres. Die Daten sind jeweils innerhalb der einzelnen Scherbe korrigiert um einen Anpassungsfaktor gemäß Glg. (1.6), berechnet unter Vernachlässigung von As, Ba, Ca, Na, K, Rb und Cs. Zur besseren Vergleichbarkeit sind sie zusätzlich normiert auf die mittlere Kernkonzentration der Proben CRC 5, 6 und 18.

Die in [Bux02] vorgeschlagene Erklärung für diese Zusammenhänge ist folgende: Je höher die Brenntemperatur, um so stärker bilden sich aus den Tonmineralen in Verbindung mit dem hohen Ca-Gehalt Glasphasen, die als Relikt der Tonminerale reich an K sind. Diese amorphen Phasen sind instabil (vgl. z. B. [Pic76], [Wois00], [Free01]), das K wird in der Folge aus ihnen ausgewaschen, woraufhin aus dem verbleibenden Silikatmaterial unter Aufnahme von Na aus der Umgebung Analcim auskristallisiert. Je höher also die Brenntemperatur, umso stärker die Auswaschung von K, da sich immer mehr K in amorphen Phasen befindet. Je mehr K ausgewaschen wird, umso mehr Silikatmaterial steht für die Neubildung von Analcim zu Verfügung, und umso mehr Na wird schließlich aus der Umgebung aufgenommen. Auch in geologischen Proben findet man Analcim häufig im Zusammenhang mit Glasphasen (vgl. z. B. [Got78], [Höll70], [Wirs75]).

## 6.4 Ergebnisse der Profiluntersuchung

Die Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalysen für die einzelnen untersuchten Scheibchen finden sich in Anhang C. Wie schon bei den Proben in Kapitel 4 fallen zunächst Profile in den Ca-Konzentrationen auf. In Abb. 6.4 sind die Profile in den

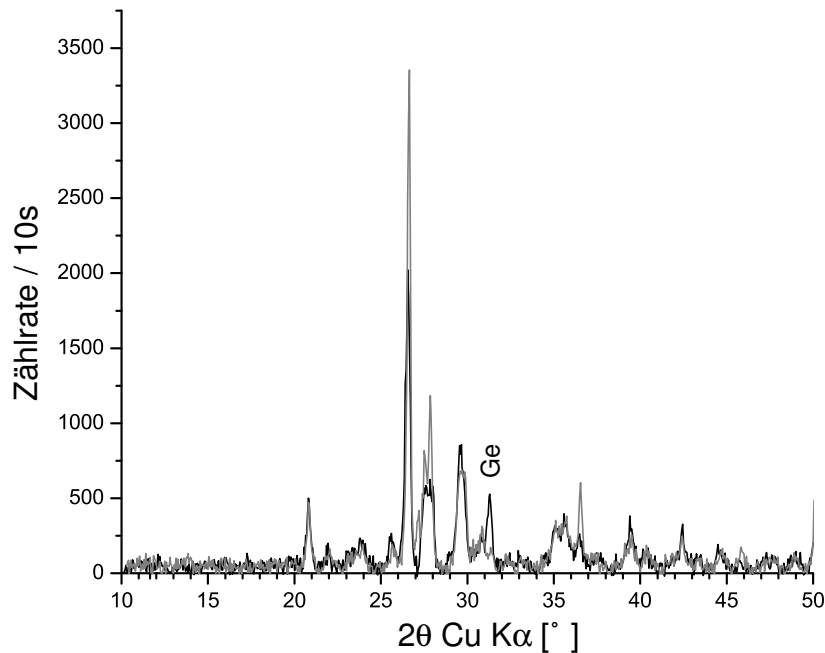


Abbildung 6.5: Untergrundkorrigierte Diffraktogramme der Proben CRC 10-3 (Kern, schwarz) und CRC 10-5 (Oberfläche, grau). Wie man sieht, nimmt der Gehlenitgehalt der Probe zur Oberfläche hin ab. Ein ähnliches Bild findet man bei CRC 5, 16, 17 u. 18.

Proben aus Cal Ros de les Cabres gegeben. Wie man sieht, sind die Ca-Konzentrationen in fast allen Proben systematisch zu den Oberflächen hin abgesenkt, unabhängig von Analcim-Kristallisation und Brenntemperatur. Der Verlust an Ca in den Oberflächenproben liegt in der Größenordnung von 20 %, bei CRC 17 und 18 sogar bis zu 40 %. Ferner kann man erkennen, daß die Werte unter den nicht an der Oberfläche liegenden Proben deutlich weniger schwanken, so daß die beobachtete Absenkung nicht auf natürliche Inhomogenitäten zurückgeführt werden kann. Im Fall der Keramik aus Sa Mesquida ergibt sich ein ähnliches Bild.

Neben dem schon in Kap. 4 beobachteten Verschwinden der Calcit-Reflexe zur Oberfläche hin, das auch hier bei einigen Proben wieder beobachtet werden konnte (insbesondere bei MCF 22, 29), konnte unter den Diffraktogrammen der CRC-Proben eine weitere Entsprechung zum Verlust des Ca an der Oberfläche gefunden werden (s. Abb. 6.5). So können in den Kernproben der Fragmente CRC 5, 10, 16, 17 und 18 deutliche Reflexe von Gehlenit gefunden werden, die zur Oberfläche hin verschwinden. Die mineralogische Instabilität und mögliche Zersetzung von Gehlenit während der Bodenlagerung ist bereits eingehend von [Heim81] untersucht worden. Dort werden auch eine Reihe von möglichen Zerfallsprodukten genannt, deren Reflexe allerdings in den Oberflächendiffraktogrammen der entsprechenden Proben aus Cal Ros de les Cabres nicht beobachtet werden können bzw. im Vergleich zum jeweiligen Kerndiffraktogramm keine höhere Intensität zeigen. Offensichtlich wird der Gehlenit in den CRC-Proben an der Oberfläche zersetzt, und das Ca wird abtransportiert, ohne daß es zu Kristallneubildungen kommt.

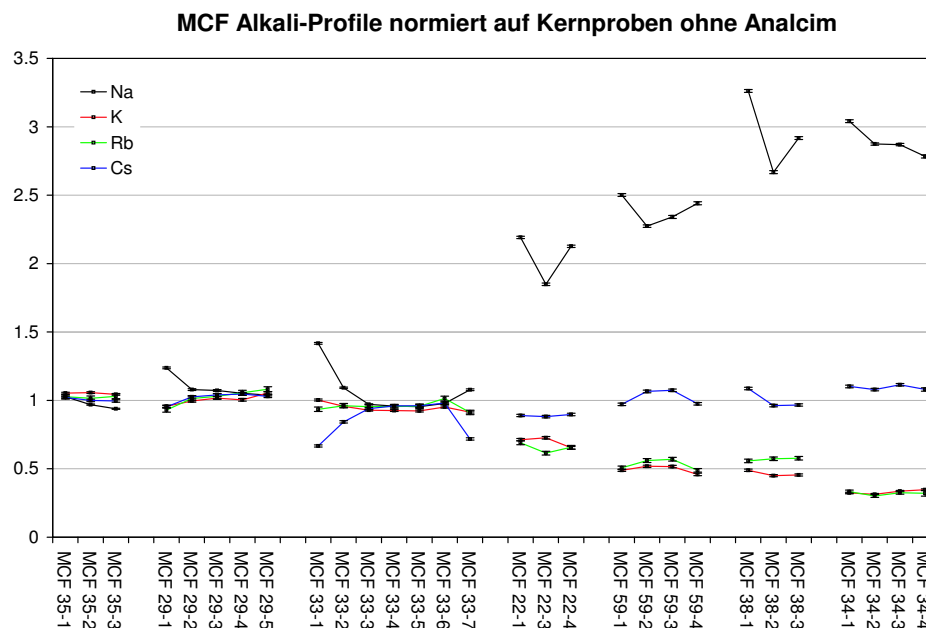


Abbildung 6.6: Alkali-Profile in den Proben aus Sa Mesquida. Die Daten sind jeweils innerhalb der einzelnen Scherbe korrigiert um einen Anpassungsfaktor gemäß Glg. (1.6), berechnet unter Vernachlässigung von As, Ba, Ca, Na, K, Rb und Cs. Zur besseren Vergleichbarkeit sind sie zusätzlich normiert auf die mittlere Kernkonzentration der Proben MCF 29, 33 und 35. Die Proben sind nach steigender äquivalenter Brenntemperatur geordnet (s. auch Tab. 6.2).

Die Profile der Alkali-Metalle sind für die Proben aus Sa Mesquida in Abb. 6.6 gegeben. Wie man sieht, wirkt sich die mit der Analcim-Kristallisation (Proben MCF 22, 59, 38 und 34) verbundene Absenkung der K- und Erhöhung der Na-Konzentrationen offensichtlich auf den ganzen Scherben aus, ohne dabei innerhalb der einzelnen Scherbe ein nennenswertes Konzentrationsprofil zurückzulassen.

Zwar sind die Na-Konzentrationen innerhalb der betroffenen Scherben zur Oberfläche hin erhöht, relativ zur jeweiligen Kernkonzentration stellt dies jedoch maximal eine Variation um etwa 20% dar. Demgegenüber bewirkt die Analcim-Kristallisation selbst in den Kernproben eine Erhöhung der Konzentrationen in der Größenordnung von fast 200% relativ zur ursprünglichen Konzentration, wie sie in den niedrig gebrannten Proben gefunden wird. Die Absenkung der K-Konzentrationen erfolgt unter einer noch geringeren Profilbildung. Von den übrigen Alkali-Elementen verhält sich das Rb korreliert zu K, Cs dagegen ist an den Konzentrationsveränderungen in diesem Fall weitgehend unbeteiligt und behält in den Kernen seine ursprüngliche Konzentration bis zu den höchsten Brenntemperaturen.

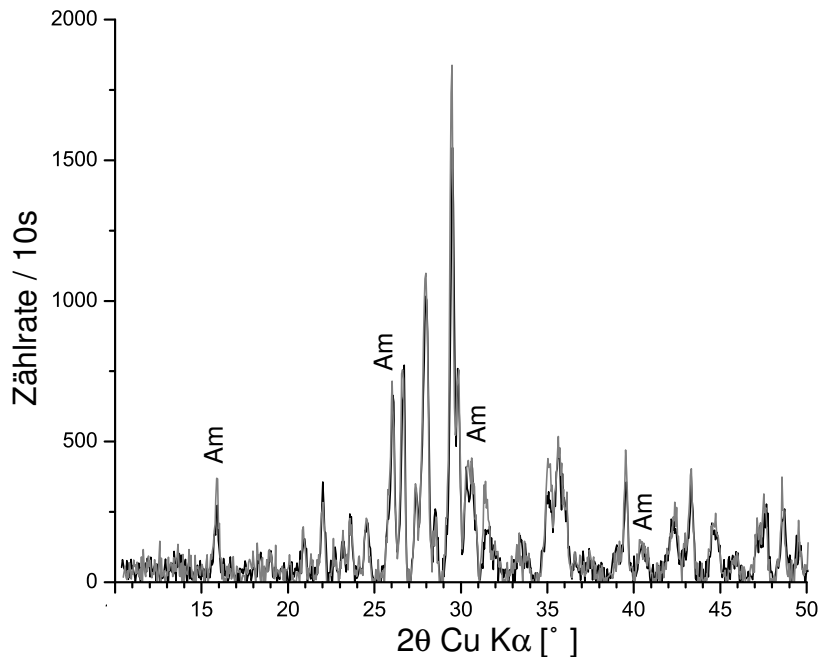


Abbildung 6.7: Untergrundkorrigierte Diffraktogramme der Proben MCF 34-3 (Kern, schwarz) und MCF 34-1 (Oberfläche, grau). Es läßt sich keine Variation der Intensität der Analcim-Reflexe zwischen Oberfläche und Kern des Scherbens feststellen.

Der weitgehend homogenen Veränderung der Alkali-Konzentrationen innerhalb des jeweiligen Scherbens entspricht mineralogisch der Befund, daß die Intensität der Analcim-Reflexe innerhalb der Scherben nahezu unverändert ist (s. z. B. Abb. 6.7, dasselbe gilt aber auch für die anderen Proben).

Im Hinblick auf die Bildung von Konzentrationsprofilen alleinig interessant ist Probe MCF 33. Ihr Profil ist der Deutlichkeit halber noch einmal alleine in Abb. 6.8 dargestellt. Hier hat die Analcim-Kristallisation noch nicht eingesetzt, K und Rb sind durch den ganzen Scherben hindurch konstant. Na dagegen ist zu den Oberflächen um bis zu 50 % erhöht. Cs auf der anderen Seite ist an den Oberflächen um bis zu 30 % abgesenkt. Die Veränderung der Konzentrationen reicht dabei bis zu 3 mm in den Scherben hinein. Die konstanten Konzentrationen der mittleren drei Scheibchen belegen, daß es sich dabei nicht um natürliche Inhomogenitäten handeln kann. Eine mögliche Ursache wäre nach den Ergebnissen der Brennxperimente des Tones Olym T2 in Kap. 5 die Anwesenheit von Salz im Ton, da der Ton aus Sa Mesquida sehr calcithaltig ist. Dagegen sprechen allerdings mehrere Gründe:

Die generelle Na-Konzentration der niedrig-gebrannten Proben ist mit ca. 0,5 % vergleichsweise klein (s. auch [Hein99]), so daß das vorhandene Na schon zu großen Teilen in Form von NaCl vorliegen müßte. Auch ist die Na-Konzentration im Kern von MCF 33 identisch mit der von MCF 35. Sollte das Na an der Oberfläche von MCF 33 aus deren Innerem nach außen gewandert sein, müßte die Konzentration im Kern folglich an Na verarmt sein. Schließlich ließen die Ergebnisse aus Kap. 5 erwarten, daß ein durch das Brennen bedingter Verlust des Cs sich bei höheren Brenntemperaturen zunehmend

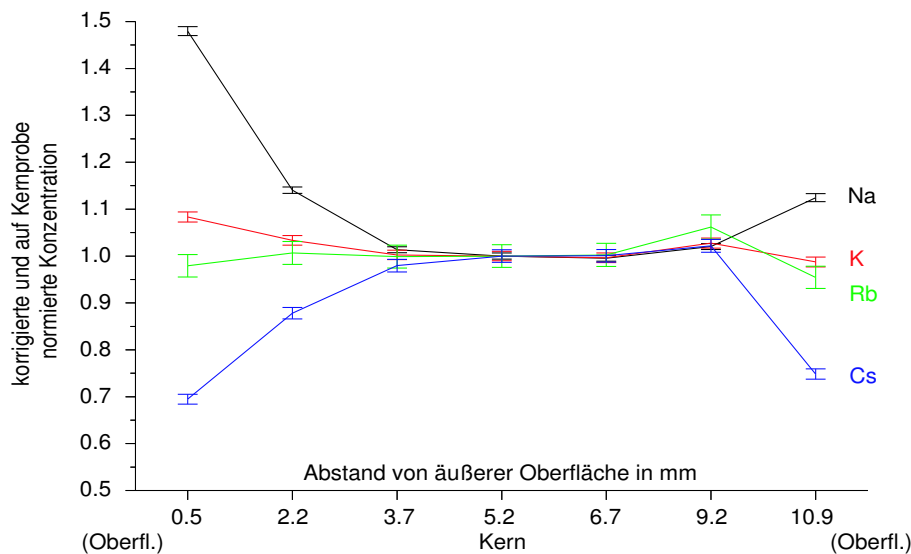


Abbildung 6.8: Alkali-Konzentrationsprofile innerhalb der Probe MCF 33. Auf der Abszisse aufgetragen ist der mittlere Abstand des jeweiligen Scheibchens von der äußeren Oberfläche des Krugs (in Abb. 6.2 unten).

auf den ganzen Scherben auswirkt. Bei den Proben aus Sa Mesquida ist das Cs aber in den höher gebrannten Scherben stabil. Es muß also davon ausgegangen werden, daß die Profile von Na und Cs in der Probe MCF 33 erst nach dem Brand entstanden sind.

Bei den Proben aus Cal Ros de les Cabres ergeben sich im Prinzip die gleichen Resultate (s. Abb. 6.9). Wieder findet die durch die Analcim-Kristallisation bedingte Veränderung der Konzentrationen von Na und K durch den ganzen Scherben hindurch statt, wiederum führt das von außen eindringende Na dazu, daß seine Konzentration in den Oberflächen der betroffenen Proben leicht erhöht ist. Im Gegensatz zu den Proben aus Sa Mesquida bleibt dieses mal allerdings auch das Rb vergleichsweise unverändert. Das Cs schließlich unterscheidet sich in diesem Fall schon in den Kernproben von Scherbe zu Scherbe, unabhängig von Brenntemperatur und Analcim-Kristallisation. Daher muß von einer leichten Inhomogenität des Cs bereits von Anfang an im Ton ausgegangen werden. Jedenfalls läßt sich auch hier keine systematische Beeinflussung der Cs-Konzentrationen durch die Analcim-Kristallisation feststellen.

Im Hinblick auf Cs-Konzentrationsprofile fällt allerdings auf, daß auch in diesem Proben-satz regelmäßige, wenn auch nur leichte, Profile wieder eher für die Proben gefunden werden können, in denen keine Analcim-Konzentration stattgefunden hat. So finden sich bei allen fünf dieser Proben die jeweils niedrigsten Cs-Konzentrationen in den Oberflächenproben, am stärksten ausgeprägt in Probe CRC 5. Da in diesen fünf Fällen innerhalb keiner Scherbe systematische Erhöhungen der Na-Konzentrationen zu den Oberflächen gefunden werden können, ist auch hier nicht von einer Beeinflussung der Konzentrationsprofile durch Salz auszugehen.

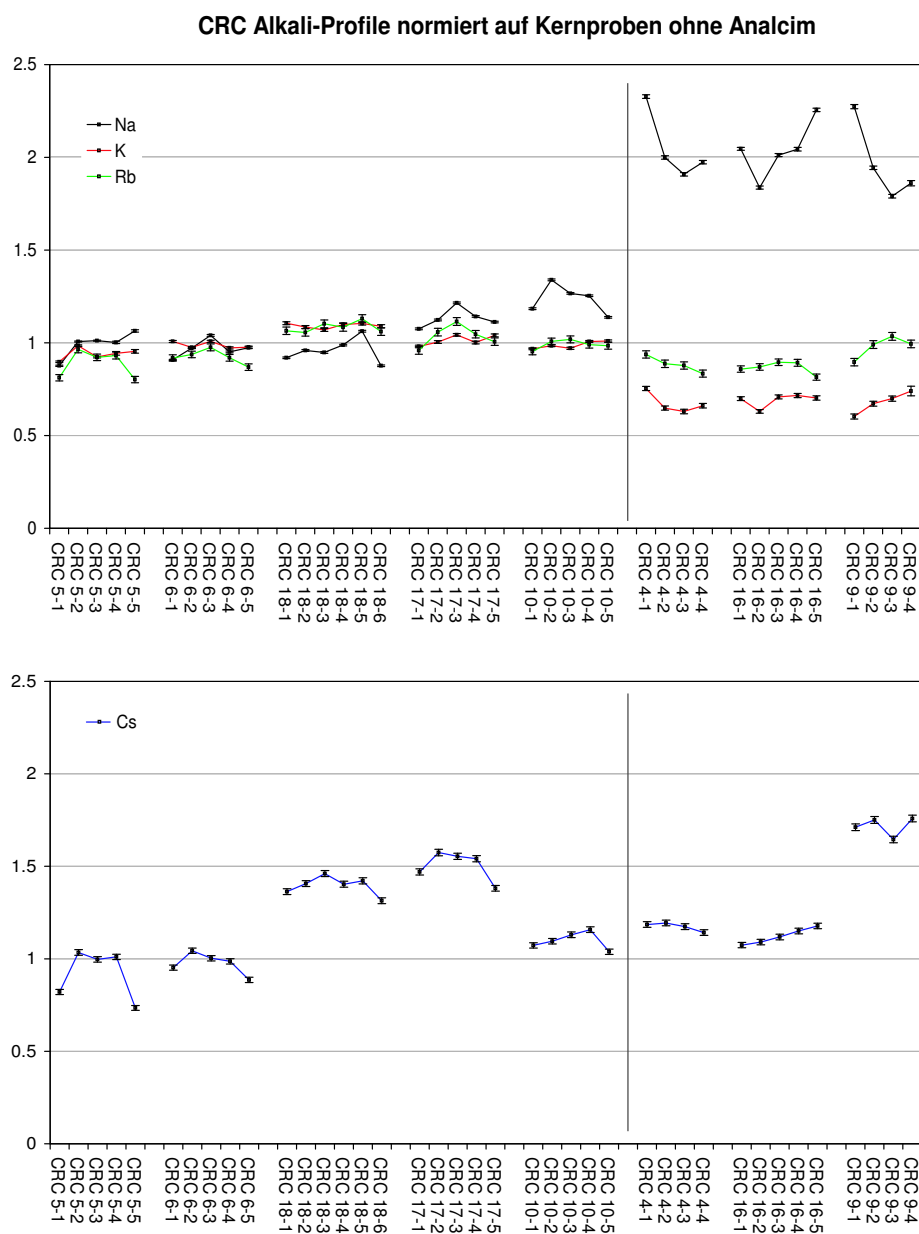


Abbildung 6.9: Alkali-Profile in den Proben aus Cal Ros de les Cabres. Die Daten sind jeweils innerhalb der einzelnen Scherbe korrigiert um einen Anpassungsfaktor gemäß Glg. (1.6), berechnet unter Vernachlässigung von As, Ba, Ca, Na, K, Rb und Cs. Zur besseren Vergleichbarkeit sind sie zusätzlich normiert auf die mittlere Kernkonzentration der Proben CRC 5, 6, 18 (für Cs nur 5 und 6). Der Übersichtlichkeit halber sind die Profile für Cs in einem eigenen Diagramm aufgetragen. Analcim ist nur in den drei Proben auf der rechten Seite kristallisiert (s. auch Tab. 6.2).

Die Profile der übrigen Elemente (vgl. Anhang C) spiegeln im wesentlichen die unterschiedlichen Inhomogenitäten in beiden Probensätzen wider. So lassen sich für die Proben aus Sa Mesquida nur ganz vereinzelt Abweichungen der Konzentrationswerte einzelner Scheibchen von den in Tab. 6.1 gegebenen Konzentrationen finden.

Unter den Proben aus Cal Ros de les Cabres zeigen einzelne Scheibchen der Proben CRC 9 und 18 mitunter stark erhöhte Konzentrationen in den leichten und mittleren REE sowie in Th. Dies kann auf unregelmäßige Einschlüsse von Monazith-Körnchen hindeuten (vgl. [Bux03]). Insbesondere lassen sich aber die in Kap. 4 gefundenen systematischen Absenkungen der leichten und mittleren REE zur Oberfläche hin hier in keinem der beiden Probensätze finden.

Schließlich findet man in den Proben aus Cal Ros de les Cabres wie schon bei den Proben in Kap. 4 relativ häufig erhöhte Oberflächenkonzentrationen für die Übergangsmetalle sowie Hf, Ta und W.

## 6.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Probenserie liefern mit der Analcimkristallisation ein Beispiel für einen Verwitterungsmechanismus, der die Zusammensetzung der Scherben als Ganzes in einzelnen der Alkali-Elemente massiv ändert, dabei aber kaum zu Konzentrationsprofilen innerhalb der Scherben führt. Dies kann vielleicht dahingehend gedeutet werden, daß dieser Prozeß energetisch vergleichsweise begünstigt ist und daher relativ schnell ablaufen kann. Für diese Interpretation spricht auch, daß [Bux01b] Analcim bereits in Keramik des 17. Jh. finden. [Höll70] gelingt experimentell die Umwandlung natürlicher Silikate in Analcim durch Alkali-haltige Lösungen schon bei Temperaturen zwischen 100 °C und 180 °C innerhalb weniger Monate Reaktionszeit. Demnach käme es nur bei denjenigen Verwitterungsprozessen zu einer meßbaren Profilbildung, z. B. bei der beobachteten Zersetzung von Calcit und Gehlenit, wenn sie langsam genug ablaufen.

Eine weitere Frage, die diese Probenserie aufwirft, ist die, warum sich die unterschiedlichen Alkali-Elemente innerhalb dieses Datensatzes so unterschiedlich verhalten. Warum ist Cs, das Alkali-Element mit dem größten Ionenradius, in den mittelhoch gebrannten Scherben mitunter das Element mit der stärksten Absenkung der Konzentration an den Oberflächen? Warum stabilisiert sich es aber bei den hoch gebrannten Scherben wieder, bei denen K hingegen den ganzen Scherben verläßt?

Da K, Rb und Cs allesamt ursprünglich in denselben Mineralen vorhanden sein sollten, muß dieser Unterschied auf die unterschiedlichen Ionenradien zurückzuführen sein. Eine Möglichkeit wäre, daß diese Minerale einen gewissen Zonarbau zeigen, so daß das Cs innerhalb der Minerale vornehmlich in äußeren Schichten angelagert wäre. Für illitische Tonminerale wird solch ein möglicher Zonarbau z. B. von [Gaud66] diskutiert. Solange die Tonminerale kristallin sind, wäre die Kristallstruktur relativ stabil, das Cs vergleichsweise fest gebunden. In dem Temperaturbereich, in dem die von der Analcim-Kristallisation noch nicht betroffenen Proben gebrannt sind, haben die Tonminerale bereits ihre Kristallstruktur verloren, aber innerhalb der amorphen Reste liegen die Ionen noch in der Anordnung der ursprünglichen Minerale vor. Eine Verwitterung dieser Kristallreste würde zuerst die äußeren Schichten, und deshalb vornehmlich die größten

Ionen betreffen. Bei höheren Temperaturen schließlich werden die mikroskopischen Kristalle zunehmend aufgeschmolzen, so daß die zonare Anordnung verloren geht. In der resultierenden Glasphase, die von der Analcim-Kristallisierung betroffen wird, sind die einzelnen Alkali-Ionen daher gleichverteilt, so daß jetzt die Elemente mit den kleineren Ionen bevorzugt ausgelöst werden. Hat sich der Analcim schließlich erst einmal gebildet und befindet sich das Cs in der Analcimstruktur, kann es wegen seines großen Ionenradius' nur noch sehr schwer ausgelöst werden, der Analcim funktioniert als 'Ionensieb'. Ähnliches finden [Forn60] bei der Untersuchung der Alkali-Elemente in verschiedenen italienischen Analcimen.

## 6.6 Auswirkungen auf TL-Analysen

Die gefundene gleichmäßige Absenkung der K-Konzentrationen bei den Proben, in denen Analcim kristallisiert ist, hat neben dem Einfluß auf die Herkunftsbestimmung auch noch einen störenden Effekt auf Thermoluminszenzdatierungen (s. z. B. [Zach03]):

War der K-Gehalt einer Probe vor und teilweise während der Bodenlagerung höher als der heutige Meßwert, ist die aus dem Meßwert bestimmte Dosisrate in Glg. 1.8 kleiner als die tatsächliche Dosisrate, die zur Deposition der gemessenen äquivalenten Dosis im Scherben geführt hat. Das Resultat ist ein von der TL-Datierung überschätztes Alter. Dieser Fehler ist umso stärker, je stärker sich die mittlere tatsächliche und die aus der gemessenen K-Konzentration berechnete Dosisrate unterscheiden, d. h. je später die Absenkung der K-Konzentration während der Bodenlagerung stattgefunden hat. Da die K-Konzentration gleichmäßig abgesenkt ist, läßt sich an keiner Stelle der Scherbe mehr eine auf die tatsächliche Dosisrate hinweisende K-Konzentration finden.

Umgekehrt ließe sich aber die TL-Datierung bei Proben bekannten Alters einsetzen, um den Zeitpunkt der K-Auswaschung zu abzuschätzen: Wie das Fehlen von stärkeren K-Profilen in den analcimhaltigen Proben nahelegt, ist die Auswaschung des Kalium und die nachfolgende Analcimkristallisation ein relativ schneller Prozeß. Er kann also bei alter Keramik in erster Näherung durch einen abrupten Sprung von der ursprünglichen K-Konzentration (gegeben durch die niedrig gebrannten Scherben) auf die gemessene beschrieben werden. Aus der gemessenen äquivalenten Dosis und dem bekannten Alter läßt sich die tatsächliche mittlere Dosisrate bestimmen, und daraus der für diese Dosisrate nötige K-Gehalt im zeitlichen Mittel. Aus anfänglichem, gemessenem und mittlerem K-Gehalt schließlich kann der mittlere Zeitpunkt dieser Absenkung (vorstellbar wäre beispielsweise ein Einsetzen des Prozesses bei Vorhandensein  $\text{Na}^+$ -haltiger Lösungen im Boden) berechnet werden.

Die Durchführung eines solchen Experimentes geht über die Möglichkeiten und Zielsetzung dieser Arbeit hinaus. Sie ist jedoch Ziel weiterer Untersuchungen in Zusammenarbeit mit dem NCSR "Demokritos", Griechenland.



# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es für den Elementsatz der Bonner Neutronenaktivierungsanalyse schon innerhalb einzelner Scherben zu beachtlichen Variationen der (Spuren-)Elementkonzentrationen kommen kann, die sich, insbesondere bei der praktizierten oberflächennahen Beprobung der Fundobjekte störend auf die Gruppierung auswirken können.

Wie die Experimente in Kap. 5 ergeben haben, lassen sich diese Variationen in den seltensten Fällen durch die Trocknung und den Brand der Scherben erklären. Einzig in dem Spezialfall, daß eine Tonmasse einen starken Gehalt an NaCl aufweist, konnten systematische Profilbildungen der Na-Konzentration beobachtet werden. Ein zusätzlicher starker Gehalt an Calcit konnte sogar teilweise eine Veränderung der Alkali-Gehalte durch den ganzen Scherben hindurch bewirken. Auch für As und Sb konnte bei einem Ton ein Entweichen während des Brandes gefunden werden. In den überwiegenden Fällen müssen gefundene Profile jedoch auf Verwitterungsmechanismen zurückzuführen sein.

So wurde für Ca in vielen Fällen eine Auswaschung an der Oberfläche der Scherben beobachtet, die in einzelnen Fällen mit der Zersetzung der Mineralphasen Calcit und Gehlenit einherging. Wie die Profile in [Free85] jedoch zeigen, kann im Einzelfall aber auch eine Erhöhung der Ca-Konzentrationen zur Oberfläche hin gefunden werden. Auch die Alkali-Metalle haben sich als relativ mobil erwiesen. So finden sich insbesondere für die schwereren Elemente Rb und Cs häufig Profile, bei denen die Konzentrationen zur Oberfläche hin stark abgesenkt sind, und die nicht auf den Brand zurückgeführt werden können.

Ist die Verwitterung der Proben schließlich so fortgeschritten, daß sie bereits mit einer mit dem bloßen Auge sichtbaren Zersetzung der Scherbe einhergeht, wie in Kap. 4, konnten für eine Vielzahl von Elementen in den Oberflächen so starke Veränderungen gefunden werden, daß die Gruppierung der Daten dadurch empfindlich gestört werden kann. Dabei wurden auch die Elemente der leichten und mittleren Seltenen Erden tendenziell aus der Scherbe ausgelöst, die der Übergangsmetalle haben sich tendenziell eher angelagert.

In den Fällen, in denen zu den untersuchten Scherben Diffraktogramme der Oberflächen- und Kernproben aufgenommen werden konnten, konnten dabei mit Ausnahme der

Zersetzung der Calcium-reichen Phasen keine systematischen Unterschiede in den Diffraktogrammen festgestellt werden, die mit den in den NAA-Daten gefundenen Unterschieden korrespondierten. Dies spricht dafür, daß die betroffenen Elemente entweder innerhalb intakt belassener Mineralstrukturen ausgetauscht werden, oder aber daß die gefundenen Veränderungen vornehmlich in amorphen und deshalb instabileren Phasen stattfinden, die beim Brand gebildet wurden.

Mit der Analcim-Kristallisation (Kap. 6) schließlich wurde ein Beispiel gegeben, bei dem der Ansatz, durch die Messung von Konzentrationsprofilen Hinweise auf Verwitterungsprozesse zu erlangen, versagt, da der zugehörige Verwitterungsmechanismus die Konzentrationen der von ihm betroffenen Elemente im ganzen Scherben zwar stark, aber so gleichmäßig verändert, daß für sie keine nennenswerten Konzentrationsprofile gefunden werden konnten. Offensichtlich eignet sich der Ansatz nur für entsprechend langsam ablaufende Prozesse, die den Scherben noch nicht als Ganzes verändert haben.

Der gefundenen Vielzahl möglicher Konzentrationsänderungen steht die große Anzahl der Analysen entgegen, in denen die gemessenen Daten in den letzten Jahrzehnten erfolgreich gruppiert werden konnten. Dies spricht dafür, daß tiefgreifende Veränderungen des Spurenelementmusters während der Bodenlagerung doch eher die Ausnahme als die Regel sind. Ein weiterer Grund für den offensichtlich relativ geringen Störeinfluß der Konzentrationsänderungen auf die Gruppierbarkeit muß in der Tatsache gesehen werden, daß von der Verwitterung nur leicht veränderte Proben in der Regel den Gruppen zugeordnet werden, so daß die Gruppenstreuungen gerade der von der Verwitterung betroffenen Elemente erhöht werden, und stärker veränderte Proben der Gruppe wieder leichter zugeordnet werden können. Auch kann es sein, daß ursprünglich identisch analysierende Proben, wenn sie in einer ähnlichen Umgebung und über ähnliche Zeiträume gelagert waren, ähnlich stark verändert sind, so daß sie trotz der Veränderung zu Gruppen zusammengefaßt werden können. Auf der anderen Seite schlägt der Versuch einer Gruppierung aber auch regelmäßig bei etwa 10 %-20 % der untersuchten Proben fehl. Die beobachteten Effekte müssen als eine der möglichen Ursachen angesehen werden.

Insgesamt sollte aus dieser Arbeit nicht der generelle Schluß gezogen werden, daß die Elemente, für die Auffälligkeiten gefunden wurden, grundsätzlich nicht zur Gruppierung geeignet wären. Allerdings muß sich der Bearbeiter bewußt sein, daß Abweichungen in diesen Elementen nicht notwendigerweise auf eine unterschiedliche Herkunft deuten. In solchen Fällen sollte die normale Beprobung der entsprechenden Scherben ggf. durch Profilmessungen oder mineralogische Untersuchungen ergänzt werden.

Im Hinblick auf die weitere Aufklärung der gefundenen Effekte, bleibt für die Zukunft zu hoffen, daß die Nachweisgrenzen ortsaufgelöster Analysemethoden (z.B. bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie) weiter verbessert werden, so daß es eines Tages vielleicht möglich wird, die betrachteten Spurenelemente innerhalb der Mineralstruktur der Scherben zu lokalisieren. Nur so könnte eine tiefere Einsicht in die Prozesse gewonnen werden, die zu den beobachteten Veränderungen führen.

## Anhang A

# Rechnungen zu Kapitel 3

### A.1 Die Größe indirekter Änderungen

Man stelle sich zwei anfänglich identische Probenvolumina der Masse  $M$  vor. Eines der beiden werde in der Folge einer chemischen Reaktion ausgesetzt. Dabei wird eine Reihe von Bestandteilen mit den ursprünglichen Massen  $\{m_A\}$  chemisch verändert, so daß nach der Reaktion von diesen Bestandteilen die Massen  $\{m'_A\} = \{m_A + \Delta m_A\}$  im Probenvolumen enthalten sind. Die Gesamtmasse des Volumens ändert sich dabei zu  $M' = M + \sum_A \Delta m_A$ . Ein weiterer Bestandteil der Masse  $m_B$  bleibe bei der Reaktion unverändert.

Für die Konzentrationen (in Gewichts-%) vor und nach der Reaktion gilt somit:

$$c_A = \frac{m_A}{M} \cdot 100 \% \quad \text{bzw.} \quad c'_A = \frac{m_A + \Delta m_A}{M + \sum_A \Delta m_A} \cdot 100 \%$$

$$c_B = \frac{m_B}{M} \cdot 100 \% \quad \text{bzw.} \quad c'_B = \frac{m_B}{M + \sum_A \Delta m_A} \cdot 100 \%$$

Damit gilt für eine beliebige, von der chemischen Reaktion nicht betroffene Komponente  $B$ :

$$c'_B = \frac{M}{M + \sum_A \Delta m_A} \cdot c_B =: f \cdot c_B.$$

Ihre Konzentration ändert sich also um das Verhältnis der Gesamtmassen vor und nach der Reaktion.

Da die Ergebnisse chemischer Analysen meist keine Absolutmengen sind, ist es wünschenswert,  $f$  in Abhängigkeit der Konzentrationen auszudrücken. Es gilt:

$$f = \frac{M}{M + \sum_A \Delta m_A}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{M + \sum_A \Delta m_A - \sum_A m_A - \sum_A \Delta m_A}{M - \sum_A m_A} \cdot \frac{M}{M + \sum_A \Delta m_A} \\
&= \frac{\frac{M + \sum_A \Delta m_A}{M + \sum_A \Delta m_A} - \frac{\sum_A (m_A + \Delta m_A)}{M + \sum_A \Delta m_A}}{\frac{M}{M} - \sum_A \frac{m_A}{M}} \\
&= \frac{100\% - \frac{\sum_A (m_A + \Delta m_A)}{M + \sum_A \Delta m_A} \cdot 100\%}{100\% - \sum_A \frac{m_A}{M} \cdot 100\%} \\
&= \frac{100\% - \sum_A c'_A}{100\% - \sum_A c_A}
\end{aligned}$$

## A.2 Relative Änderungen

Es ist ebenfalls wünschenswert, die relativen Massenänderungen  $\Delta m/m$  für das der Reaktion unterworfenen Probenvolumen in Abhängigkeit der Konzentrationen auszudrücken. Für eine von der chemischen Reaktion unbeeinflusste Komponente  $B$ , ist dies sehr einfach:

$$\frac{\Delta m_B}{m_B} \stackrel{!}{=} 0 = \frac{f^{-1} \cdot c'_B - c_B}{c_B}$$

Für eine der bei der Reaktion aktiv beteiligten Komponenten andererseits gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta m_A}{m_A} &= \frac{\frac{M + \sum_A \Delta m_A}{M} \cdot M \cdot \frac{m_A + \Delta m_A}{M + \sum_A \Delta m_A} - m_A}{m_A} \\
&= \frac{f^{-1} \cdot M \cdot \frac{m_A + \Delta m_A}{M + \sum_A \Delta m_A} - m_A}{m_A} \\
&= \frac{f^{-1} \cdot \frac{m_A + \Delta m_A}{M + \sum_A \Delta m_A} - \frac{m_A}{M}}{\frac{m_A}{M}} \cdot 100\% \\
&= \frac{f^{-1} \cdot c'_A - c_A}{c_A}
\end{aligned}$$

In beiden Fällen ergibt sich die relative Massenänderung, gleichbedeutend mit der relativen Änderung der Atomzahlen in einem gegebenen Volumen, also auch aus der relativen Änderung der Konzentrationen, vorausgesetzt man korrigiert für die Probe, die der chemischen Reaktion unterworfen war, zuvor die allgemeine Konzentrationsänderung aufgrund der Veränderung der Gesamtmasse durch simple Multiplikation mit  $f^{-1}$ .

## Anhang B

# Daten zu Kapitel 4

### B.1 Probenliste

Die folgende Tabelle bildet einen Auszug aus den Probenbüchern der Bonner Arbeitsgruppe:

<b>Probe</b>	<b>Fundort</b>	<b>Beschreibung</b>
AegiK 42	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Randscherbe eines Pokals, äginetisch rot, EH II [Mom01]
AegiK 43	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Randscherbe eines Pokals, äginetisch rot, EH II [Mom01]
AegiK 55	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Randscherbe eines Pokals, äginetisch rot, LH I/II [Mom01]
AegiK 76	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Randscherbe eines Pokals oder einer Knickrandschale, rot pol., EH III–MH [Mom01]
AegiK 79	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Randscherbe einer Knickrandschale, rot pol., EH III–MH [Mom01]
AegiK 89	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Randscherbe einer Knickrandschale, schw. pol., EH III–MH [Mom01]
AegiK 91	Aegina Kolonna (Magazin Aegina)	Wandscherbe mit Henkel, Gefäßform unbekannt, schw. pol., EH III–MH [Mom01]
AgKo 10	Agios Konstantinos (Magazin Tegea-Alea)	Randscherbe, Gefäßform unbekannt, MH
Chal 11	Chalandritsa (Magazin Patras)	Fußbrst. eines Kraters oder einer Schale, Grab 20, LH III
Chal 18	Chalandritsa (Magazin Patras)	Stil einer Kylix, Grab 1, LH III
ChalM 1	Chalkias (Magazin Olympia)	Fuß, Stil und Boden eines Pokals, bronzzeitl.
ChalM 5	Chalkias (Magazin Olympia)	Fuß, Stil und Boden eines Pokals, bronzzeitl.

<b>Probe</b>	<b>Fundort</b>	<b>Beschreibung</b>
ChalM 7	Chalkias (Magazin Olympia)	Fuß, Stil und Boden eines Pokals, bronzezeitl.
ChalM 10	Chalkias (Magazin Olympia)	Wandbrst. mit Henkelansatz eines Alabastrons mit Schulterknick, bronzezeitl.
Diod 1	Diodia (Magazin Olympia)	Fuß einer Kylix, bronzezeitl.
EpiL 25	Epidavros Limira (Museum Sparta)	Fuß und Stil einer Kylix, bronzezeitl.
EpiL 27	Epidavros Limira (Museum Sparta)	Fußscherbe einer großen Kylix, bronzezeitl.
EpiL 42	Epidavros Limira (Museum Sparta)	Oberteil eines Alabastrons, bronzezeitl.
EpiL 44	Epidavros Limira (Museum Sparta)	Henkel eines Kanne oder eines Kruges, bronzezeitl.
Ialy 95	Ialysos (Magazin Rhodos)	Gefäßbrst., bronzezeitl.
Kapl 4	Kaplani (Magazin Olympia)	Bodenscherbe einer Kylix mit Stilansatz, bronzezeitl.
Mela 2	Melathria-Skoura (Museum Sparta)	Wandscherbe eines geschl. Gefäßes, bronzezeitl.
Mela 7	Melathria-Skoura (Museum Sparta)	Fuß einer Kylix, Grab A1, bronzezeitl.
Palt 6	Paläokastro (Museum Tripolis)	Wandscherbe eines Skyphos mit Henkelansatz, Grab 94, bronzezeitl.
Palt 23	Paläokastro (Mag. Tegea-Alea)	Bodenscherbe eines geschlossenen Gefäßes, Grab 5, bronzezeitl.
Palt 28	Paläokastro (Mag. Tegea-Alea)	Fuß eines Krater, bronzezeitl.
Palt 30	Paläokastro (Mag. Tegea-Alea)	Wandscherbe mit Henkel, bronzezeitl.
Palt 42	Paläokastro (Mag. Tegea-Alea)	Randscherbe eines Kraters, bronzezeitl.
Palt 46	Paläokastro (Mag. Tegea-Alea)	Standingbruchstück eines großen Gefäßes, Grab 34, bronzezeitl.
Palt 54	Paläokastro (Museum Tripolis)	Bügelkanne, LH IIIC
Pell 5	Pellana (Museum Sparta)	Wandscherbe und Henkel einer Flasche, bronzezeitl.
Pell 14	Pellana (Museum Sparta)	Fußbrst. einer Schale, bronzezeitl.
Pole 17	Golemi (Mag. Atalanti)	linsenförmiges, dreihenkliges Alabastron, bronzezeitl.
TriaE 6	Agia Triada (Magazin Olympia)	Randscherbe eines großen Kraters, bronzezeitl.

<b>Probe</b>	<b>Fundort</b>	<b>Beschreibung</b>
Hhlp 44 Ping 86	Hohenleipisch Pingsdorf	Brst. einer Kachel, Irdw., neuzeitl. bauchige Flasche mit schwachem Wellenfuß, Irdw., evtl. römisch
Sieg 101	Siegburg	Brst. eines Fußtopfes mit Tülle, hartgebr. Irdw., Ende 12. Jh.
Zitt 19	Zittau	Brst. einer Kachel o. Fliese, Irdw., neuzeitl.

## B.2 NAA-Rohdaten der Proben

Auf den folgenden Seiten sind die durch die NAA gemessenen Rohdaten für die Proben aus Kap. 4, sowie ihre individuellen Meßfehler gegeben. Die Angaben erfolgen jeweils in  $\mu\text{g/g}$  (=ppm), sofern nicht anders angegeben. Die Ga-Konzentration der Probe Pell 5o liegt unterhalb der Nachweisgrenze, da die Messung zu spät erfolgte.

Probe	Faktor	As	$\Delta\text{As}$	Ba	$\Delta\text{Ba}$	Ca%	$\Delta\text{Ca}\%$	Ce	$\Delta\text{Ce}$	Co	$\Delta\text{Co}$
AegiK 42	1.000	9.61	0.08	328	61	11.3	1.4	44.6	0.7	22.2	0.2
AegiK 42o	1.000	23.28	0.25	654	100	5.8	4.9	61.8	2.7	24.0	0.5
AegiK 43	1.000	7.27	0.08	219	59	14.3	1.4	45.1	0.7	17.2	0.2
AegiK 43o	1.000	8.19	0.08	305	60	9.2	1.4	46.1	0.7	18.7	0.2
AegiK 55	1.000	10.95	0.09	319	63	12.5	1.5	48.3	0.8	23.7	0.2
AegiK 55o	1.000	26.10	0.20	236	134	5.0	3.3	75.3	1.8	31.5	0.4
AegiK 76	1.000	8.93	0.09	292	47	9.0	0.2	40.1	0.3	20.7	0.1
AegiK 76o	1.000	16.16	0.14	213	34	5.2	0.3	78.3	1.2	19.5	0.2
AegiK 79	1.000	7.92	0.09	282	45	10.6	0.2	38.5	0.3	15.7	0.1
AegiK 79o	1.000	19.41	0.14	330	33	5.3	0.2	86.6	1.2	19.8	0.2
AegiK 89	1.000	8.33	0.07	260	52	10.3	0.1	34.2	0.3	17.1	0.1
AegiK 89o	1.000	10.25	0.11	173	81	5.7	1.9	45.9	1.0	21.4	0.2
AegiK 91	1.000	6.36	0.07	366	53	8.9	0.1	40.7	0.3	15.9	0.1
AegiK 91o	1.000	12.71	0.35	904	125	5.8	0.5	56.2	4.5	20.9	0.6
AgKo 10	1.000	8.04	0.08	729	79	2.3	0.2	81.3	0.9	27.7	0.2
AgKo 10o	1.000	7.48	0.10	895	97	4.8	1.9	83.2	1.0	27.1	0.2
Chal 11	1.000	0.69	0.10	515	44	6.7	0.4	68.3	0.6	44.3	0.2
Chal 11a	1.000	7.64	0.12	658	58	5.4	0.5	65.3	0.6	45.3	0.2
Chal 18	1.000	6.75	0.12	544	56	2.5	0.4	71.2	0.6	26.8	0.2
Chal 18a	1.000	3.50	0.07	407	40	1.8	0.3	72.6	0.5	28.3	0.2
ChalM 1	1.000	7.32	0.10	313	72	5.1	1.7	74.8	0.4	32.7	0.1
ChalM 1o	1.000	7.35	0.12	178	78	5.2	1.9	74.6	0.4	35.3	0.2
ChalM 5	1.000	8.58	0.12	253	69	4.1	1.7	75.2	0.4	25.5	0.1
ChalM 5o	1.000	8.13	0.16	202	106	10.8	0.5	72.6	0.5	29.9	0.2
ChalM 7	1.000	6.06	0.11	278	70	3.6	0.4	73.5	0.4	41.8	0.2
ChalM 7o	1.000	4.46	0.11	177	71	3.0	0.4	73.8	0.4	45.7	0.2
ChalM 10	1.000	7.42	0.12	326	73	4.7	1.8	77.0	0.4	32.2	0.1
ChalM 10o	1.000	4.15	0.12	205	78	6.8	1.9	69.7	0.4	37.4	0.2
Diod 1	1.000	9.86	0.09	256	36	4.7	0.1	70.5	0.5	22.7	0.1
Diod 1o	1.000	10.15	0.10	308	44	2.9	0.1	76.6	0.6	26.0	0.1
EpiL 25	1.000	13.15	0.12	427	72	7.1	0.1	61.4	0.4	23.9	0.1
EpiL 25o	1.000	13.88	0.12	569	76	6.6	0.1	63.8	0.4	35.0	0.1
EpiL 27	1.000	6.26	0.08	526	33	5.8	0.1	85.6	0.5	26.4	0.1
EpiL 27o	1.000	5.74	0.08	409	31	4.5	0.1	91.7	0.6	33.2	0.1
EpiL 42	1.000	14.11	0.11	535	72	6.5	0.1	77.3	0.4	22.5	0.1
EpiL 42o	1.000	12.37	0.10	481	74	5.6	0.1	82.8	0.4	30.3	0.1
EpiL 44	1.000	11.96	0.07	642	38	12.2	0.3	91.1	0.6	22.7	0.1
EpiL 44o	1.000	16.15	0.08	700	40	10.5	0.2	98.3	0.7	32.1	0.2



Probe	Faktor	Cr	$\Delta$ Cr	Cs	$\Delta$ Cs	Eu	$\Delta$ Eu	Fe%	$\Delta$ Fe%	Ga	$\Delta$ Ga
AegiK 42	1.000	335.7	2.4	5.01	0.11	0.87	0.03	4.07	0.02	7.8	1.6
AegiK 42o	1.000	493.9	5.8	6.28	0.34	1.05	0.10	5.83	0.06	9.5	5.1
AegiK 43	1.000	297.9	2.2	4.53	0.11	0.91	0.03	3.82	0.02	11.5	1.8
AegiK 43o	1.000	292.4	2.2	4.39	0.10	0.94	0.03	3.85	0.02	9.1	1.8
AegiK 55	1.000	378.1	2.6	5.89	0.12	0.98	0.03	4.28	0.03	15.0	2.1
AegiK 55o	1.000	507.3	4.4	9.62	0.25	1.23	0.06	6.15	0.04	20.1	4.3
AegiK 76	1.000	345.7	1.3	4.47	0.06	0.89	0.02	3.80	0.01	11.9	2.9
AegiK 76o	1.000	438.3	2.2	14.12	0.15	1.20	0.04	5.95	0.03	18.3	2.6
AegiK 79	1.000	350.1	1.3	4.93	0.06	0.82	0.02	3.41	0.01	15.6	3.1
AegiK 79o	1.000	414.0	2.1	6.71	0.12	1.25	0.03	5.69	0.02	13.4	2.7
AegiK 89	1.000	378.9	1.5	4.22	0.06	0.71	0.02	3.42	0.01	14.9	1.8
AegiK 89o	1.000	402.9	3.0	4.97	0.14	0.89	0.04	4.45	0.03	10.5	2.1
AegiK 91	1.000	304.8	1.2	4.95	0.06	0.78	0.02	3.43	0.01	17.6	1.9
AegiK 91o	1.000	373.3	7.0	6.08	0.45	0.88	0.14	4.82	0.07	21.8	10.4
AgKo 10	1.000	185.0	1.7	5.85	0.12	1.77	0.04	5.14	0.03	24.9	1.8
AgKo 10o	1.000	188.2	1.9	5.19	0.14	1.77	0.05	5.01	0.03	24.3	2.2
Chal 11	1.000	208.0	1.4	1.86	0.08	1.41	0.03	5.02	0.02	17.2	2.3
Chal 11a	1.000	279.4	1.6	1.00	0.07	1.16	0.03	5.30	0.02	23.3	4.1
Chal 18	1.000	254.5	1.5	4.82	0.08	1.10	0.03	5.91	0.02	31.7	4.3
Chal 18a	1.000	310.9	1.5	4.89	0.09	1.02	0.02	6.29	0.02	18.9	2.0
ChalM 1	1.000	225.0	1.0	0.75	0.07	1.46	0.03	5.79	0.02	22.2	1.6
ChalM 1o	1.000	298.3	1.2	0.90	0.08	1.57	0.03	6.91	0.02	19.7	1.9
ChalM 5	1.000	316.9	1.2	1.38	0.07	1.44	0.03	5.45	0.02	15.8	2.0
ChalM 5o	1.000	358.4	1.5	1.77	0.10	1.30	0.03	6.03	0.02	22.0	2.8
ChalM 7	1.000	389.8	1.4	4.80	0.08	1.59	0.03	5.52	0.02	25.0	2.1
ChalM 7o	1.000	426.3	1.5	2.76	0.08	1.41	0.03	6.24	0.02	28.0	2.2
ChalM 10	1.000	245.1	1.0	1.53	0.07	1.43	0.03	5.89	0.02	18.7	2.3
ChalM 10o	1.000	293.2	1.2	1.98	0.08	1.12	0.03	6.53	0.02	25.2	2.5
Diod 1	1.000	262.6	1.2	2.47	0.07	1.42	0.02	4.78	0.02	15.3	1.8
Diod 1o	1.000	315.8	1.5	2.58	0.08	1.49	0.03	5.62	0.02	13.6	2.1
EpiL 25	1.000	207.6	0.9	4.40	0.07	1.21	0.02	5.08	0.02	14.2	3.7
EpiL 25o	1.000	244.6	1.0	2.41	0.07	1.23	0.02	5.94	0.02	22.4	4.1
EpiL 27	1.000	207.9	0.9	6.11	0.08	1.45	0.02	4.46	0.01	24.4	2.0
EpiL 27o	1.000	261.2	1.0	4.01	0.07	1.43	0.02	5.30	0.02	26.6	2.1
EpiL 42	1.000	228.2	0.9	5.46	0.08	1.49	0.02	4.61	0.01	14.6	2.7
EpiL 42o	1.000	291.8	1.1	3.31	0.07	1.45	0.02	5.39	0.02	25.9	2.7
EpiL 44	1.000	188.2	1.0	7.82	0.09	1.67	0.03	5.23	0.02	20.7	0.8
EpiL 44o	1.000	214.4	1.1	4.89	0.09	1.84	0.03	5.82	0.02	25.5	0.8

Probe	Faktor	Hf	$\Delta$ Hf	K%	$\Delta$ K%	La	$\Delta$ La	Lu	$\Delta$ Lu	Na%	$\Delta$ Na%
AegiK 42	1.000	3.92	0.09	1.88	0.02	20.3	0.1	0.32	0.03	0.889	0.004
AegiK 42o	1.000	6.50	0.34	2.16	0.05	22.9	0.1	0.53	0.11	0.868	0.008
AegiK 43	1.000	3.91	0.09	1.93	0.02	21.4	0.1	0.26	0.03	0.976	0.004
AegiK 43o	1.000	3.68	0.09	2.02	0.02	21.0	0.1	0.34	0.03	1.027	0.004
AegiK 55	1.000	4.11	0.10	1.90	0.02	21.9	0.1	0.34	0.03	1.034	0.005
AegiK 55o	1.000	5.64	0.21	2.23	0.04	34.3	0.1	0.53	0.07	1.08	0.007
AegiK 76	1.000	3.70	0.05	1.93	0.04	20.3	0.1	0.31	0.01	1.11	0.007
AegiK 76o	1.000	7.36	0.12	3.15	0.03	40.0	0.1	0.68	0.04	1.268	0.006
AegiK 79	1.000	3.33	0.05	2.02	0.04	19.7	0.1	0.30	0.01	1.108	0.007
AegiK 79o	1.000	6.56	0.12	2.44	0.03	30.3	0.1	0.75	0.04	1.321	0.006
AegiK 89	1.000	2.97	0.05	1.89	0.02	16.7	0.1	0.28	0.01	0.982	0.006
AegiK 89o	1.000	4.41	0.13	2.36	0.03	20.4	0.1	0.40	0.04	1.101	0.005
AegiK 91	1.000	3.37	0.05	1.89	0.02	19.1	0.1	0.30	0.01	0.862	0.005
AegiK 91o	1.000	5.76	0.48	2.48	0.09	20.7	0.2	0.39	0.17	1.077	0.014
AgKo 10	1.000	5.96	0.11	1.67	0.02	44.2	0.1	0.52	0.04	0.491	0.003
AgKo 10o	1.000	5.93	0.13	1.70	0.02	48.8	0.1	0.46	0.04	0.514	0.003
Chal 11	1.000	4.50	0.08	1.42	0.03	32.1	0.1	0.41	0.02	0.473	0.005
Chal 11a	1.000	5.31	0.08	1.32	0.04	27.1	0.1	0.52	0.03	0.369	0.006
Chal 18	1.000	4.71	0.08	2.15	0.05	30.5	0.1	0.53	0.03	0.925	0.01
Chal 18a	1.000	5.13	0.07	2.19	0.03	30.5	0.1	0.49	0.02	0.957	0.007
ChalM 1	1.000	4.67	0.06	0.95	0.02	37.4	0.1	0.49	0.01	0.3	0.003
ChalM 1o	1.000	5.61	0.07	1.19	0.02	36.3	0.1	0.53	0.01	0.337	0.003
ChalM 5	1.000	5.53	0.06	1.19	0.02	38.1	0.1	0.49	0.01	0.5	0.004
ChalM 5o	1.000	6.61	0.09	1.31	0.03	34.9	0.1	0.51	0.02	0.474	0.005
ChalM 7	1.000	6.51	0.07	1.79	0.03	38.2	0.1	0.55	0.01	0.454	0.004
ChalM 7o	1.000	7.04	0.07	1.34	0.03	40.9	0.1	0.51	0.01	0.379	0.003
ChalM 10	1.000	5.00	0.06	1.35	0.03	37.0	0.1	0.49	0.01	0.431	0.004
ChalM 10o	1.000	6.09	0.07	1.63	0.03	32.2	0.1	0.56	0.02	0.493	0.004
Diod 1	1.000	4.82	0.06	1.35	0.02	34.7	0.1	0.48	0.01	0.33	0.003
Diod 1o	1.000	5.78	0.07	1.51	0.02	36.6	0.1	0.56	0.02	0.381	0.003
EpiL 25	1.000	4.11	0.05	1.84	0.04	30.4	0.1	0.41	0.01	0.476	0.005
EpiL 25o	1.000	5.00	0.06	1.32	0.04	31.0	0.1	0.45	0.01	0.459	0.005
EpiL 27	1.000	5.44	0.06	2.43	0.02	40.5	0.1	0.49	0.02	0.561	0.003
EpiL 27o	1.000	6.69	0.06	2.06	0.02	42.1	0.1	0.57	0.02	0.456	0.003
EpiL 42	1.000	6.01	0.06	2.16	0.03	41.5	0.1	0.48	0.01	0.519	0.004
EpiL 42o	1.000	6.97	0.06	1.87	0.03	42.1	0.1	0.52	0.01	0.516	0.004
EpiL 44	1.000	5.29	0.06	1.09	0.01	51.5	0.1	0.53	0.02	1.356	0.004
EpiL 44o	1.000	5.95	0.07	1.06	0.01	51.5	0.1	0.57	0.02	0.969	0.003

Probe	Faktor	Nd	$\Delta$ Nd	Ni	$\Delta$ Ni	Rb	$\Delta$ Rb	Sb	$\Delta$ Sb	Sc	$\Delta$ Sc
AegiK 42	1.000	15.8	2.6	265.3	12.6	70	3	0.64	0.08	15.09	0.03
AegiK 42o	1.000	17.3	9.0	343.8	38.4	65	11	0.71	0.29	18.25	0.08
AegiK 43	1.000	14.4	2.6	268.5	12.7	62	3	0.57	0.08	14.82	0.03
AegiK 43o	1.000	20.1	2.7	241.5	12.3	67	3	0.59	0.08	14.76	0.03
AegiK 55	1.000	23.1	2.8	315.5	13.5	76	4	0.72	0.09	16.74	0.03
AegiK 55o	1.000	33.5	6.1	469.1	28.0	95	7	1.07	0.19	21.19	0.06
AegiK 76	1.000	18.5	3.1	298.7	8.1	67	1	0.54	0.05	14.32	0.02
AegiK 76o	1.000	18.3	1.9	259.6	59.3	132	4	1.99	0.03	22.55	0.03
AegiK 79	1.000	19.4	2.9	291.3	7.7	67	1	0.65	0.05	13.17	0.02
AegiK 79o	1.000	19.0	1.8	271.7	56.8	69	4	1.79	0.03	21.09	0.03
AegiK 89	1.000	13.6	2.8	348.4	8.3	59	1	0.47	0.04	12.74	0.02
AegiK 89o	1.000	19.3	3.5	330.8	16.7	63	4	0.75	0.11	15.38	0.04
AegiK 91	1.000	19.6	3.0	296.9	8.0	66	1	0.48	0.04	13.64	0.02
AegiK 91o	1.000	59.9	27.7	346.2	51.0	71	15	1.23	0.44	18.44	0.11
AgKo 10	1.000	31.8	3.3	223.7	13.8	95	4	1.21	0.10	20.70	0.04
AgKo 10o	1.000	32.1	3.9	209.1	15.8	104	5	0.94	0.11	20.67	0.04
Chal 11	1.000	29.1	2.7	262.0	10.9	57	2	0.60	0.08	18.53	0.03
Chal 11a	1.000	30.0	3.2	276.5	11.1	40	2	0.46	0.07	19.12	0.03
Chal 18	1.000	31.6	3.3	231.0	10.5	109	3	0.51	0.07	20.29	0.03
Chal 18a	1.000	23.5	2.5	274.2	11.0	108	2	0.61	0.07	21.41	0.03
ChalM 1	1.000	31.5	3.8	241.3	9.7	25	2	0.59	0.07	22.14	0.02
ChalM 1o	1.000	29.1	4.1	297.8	10.8	34	2	0.76	0.08	25.24	0.03
ChalM 5	1.000	30.8	3.6	265.4	9.2	38	2	0.58	0.07	19.19	0.02
ChalM 5o	1.000	28.3	5.0	303.5	12.7	42	2	0.72	0.09	20.26	0.03
ChalM 7	1.000	29.8	3.6	325.5	9.8	92	2	0.93	0.07	19.50	0.02
ChalM 7o	1.000	36.6	3.8	369.9	10.2	63	2	1.04	0.08	18.73	0.02
ChalM 10	1.000	27.4	3.7	241.1	9.7	47	2	0.58	0.07	21.95	0.02
ChalM 10o	1.000	26.5	3.8	279.7	10.3	57	2	0.58	0.07	23.40	0.03
Diod 1	1.000	30.0	2.1	220.1	32.0	57	2	1.35	0.02	16.69	0.02
Diod 1o	1.000	33.2	2.5	238.2	38.9	60	2	1.51	0.02	18.13	0.02
EpiL 25	1.000	27.3	3.6	175.2	31.0	86	2	0.44	0.02	19.11	0.02
EpiL 25o	1.000	25.1	3.7	281.1	33.6	56	2	0.45	0.02	19.95	0.02
EpiL 27	1.000	35.9	2.0	189.8	31.8	126	2	1.04	0.02	20.56	0.02
EpiL 27o	1.000	39.4	2.0	230.7	30.8	94	2	1.08	0.02	20.26	0.02
EpiL 42	1.000	32.6	3.2	181.0	27.8	119	2	0.82	0.02	19.05	0.02
EpiL 42o	1.000	28.6	3.2	198.8	28.5	81	2	0.87	0.02	19.00	0.02
EpiL 44	1.000	35.7	2.1	195.5	34.4	106	2	1.33	0.02	22.91	0.03
EpiL 44o	1.000	36.0	2.1	227.9	36.8	69	2	1.04	0.02	24.79	0.03

Probe	Faktor	Sm	$\Delta$ Sm	Ta	$\Delta$ Ta	Tb	$\Delta$ Tb	Th	$\Delta$ Th	Ti%	$\Delta$ Ti%
AegiK 42	1.000	3.02	0.04	0.57	0.04	0.52	0.07	7.31	0.09	0.42	0.12
AegiK 42o	1.000	2.89	0.12	0.90	0.15	0.70	0.21	11.24	0.32	0.76	0.12
AegiK 43	1.000	2.91	0.04	0.64	0.04	0.63	0.07	7.30	0.09	0.69	0.03
AegiK 43o	1.000	2.94	0.04	0.58	0.04	0.71	0.07	7.30	0.09	0.48	0.12
AegiK 55	1.000	3.16	0.04	0.71	0.04	0.67	0.07	8.15	0.10	0.23	0.14
AegiK 55o	1.000	3.82	0.09	1.15	0.09	0.87	0.15	11.66	0.21	0.51	0.29
AegiK 76	1.000	3.36	0.03	0.59	0.02	0.52	0.04	6.51	0.04	0.30	0.02
AegiK 76o	1.000	3.54	0.02	1.31	0.07	1.06	0.08	13.29	0.12	0.62	0.15
AegiK 79	1.000	3.14	0.03	0.56	0.02	0.55	0.03	6.11	0.04	0.29	0.02
AegiK 79o	1.000	3.68	0.02	1.29	0.07	1.13	0.08	12.36	0.12	0.85	0.15
AegiK 89	1.000	2.88	0.03	0.48	0.02	0.54	0.03	5.52	0.04	0.31	0.01
AegiK 89o	1.000	3.02	0.05	0.84	0.05	0.67	0.09	8.46	0.12	0.73	0.17
AegiK 91	1.000	3.11	0.03	0.61	0.02	0.54	0.03	6.89	0.04	0.32	0.01
AegiK 91o	1.000	2.72	0.19	1.07	0.22	1.03	0.27	10.46	0.44	1.43	0.49
AgKo 10	1.000	6.25	0.05	1.19	0.05	1.20	0.09	14.27	0.12	0.66	0.14
AgKo 10o	1.000	6.32	0.06	1.14	0.05	1.23	0.10	14.14	0.13	0.56	0.04
Chal 11	1.000	5.74	0.03	0.90	0.03	0.89	0.05	11.39	0.07	0.38	0.03
Chal 11a	1.000	5.72	0.06	1.04	0.03	0.67	0.05	12.43	0.08	0.45	0.04
Chal 18	1.000	5.40	0.07	1.02	0.03	0.80	0.05	13.29	0.08	0.50	0.04
Chal 18a	1.000	4.87	0.02	1.11	0.03	0.74	0.05	13.85	0.07	0.58	0.02
ChalM 1	1.000	6.56	0.07	1.00	0.03	0.96	0.05	12.88	0.06	0.69	0.19
ChalM 1o	1.000	7.10	0.07	1.23	0.04	0.95	0.05	15.70	0.07	0.95	0.21
ChalM 5	1.000	6.39	0.07	1.04	0.03	0.86	0.05	12.40	0.06	0.63	0.19
ChalM 5o	1.000	5.20	0.09	1.24	0.05	0.75	0.06	13.88	0.08	0.99	0.27
ChalM 7	1.000	7.08	0.07	0.99	0.03	0.96	0.05	12.03	0.06	0.40	0.19
ChalM 7o	1.000	6.85	0.07	1.12	0.03	0.85	0.05	13.76	0.06	0.42	0.19
ChalM 10	1.000	6.33	0.07	1.02	0.03	0.87	0.05	13.46	0.06	0.66	0.20
ChalM 10o	1.000	4.85	0.07	1.31	0.04	0.73	0.05	15.41	0.07	0.68	0.22
Diod 1	1.000	5.54	0.02	0.96	0.03	0.95	0.05	11.44	0.06	0.45	0.05
Diod 1o	1.000	5.50	0.03	1.28	0.04	0.96	0.06	13.30	0.07	0.53	0.07
EpiL 25	1.000	4.54	0.04	0.79	0.03	0.70	0.05	10.94	0.05	0.54	0.06
EpiL 25o	1.000	4.81	0.05	0.97	0.03	0.72	0.05	12.97	0.06	0.48	0.07
EpiL 27	1.000	6.60	0.02	1.21	0.03	0.86	0.04	14.76	0.06	0.52	0.07
EpiL 27o	1.000	6.33	0.02	1.50	0.03	0.88	0.04	17.30	0.07	0.59	0.08
EpiL 42	1.000	5.96	0.07	1.12	0.03	0.92	0.04	12.90	0.06	0.45	0.06
EpiL 42o	1.000	5.77	0.07	1.36	0.03	0.95	0.04	15.12	0.06	0.45	0.06
EpiL 44	1.000	7.61	0.03	1.29	0.03	1.07	0.06	15.43	0.07	0.75	0.06
EpiL 44o	1.000	8.30	0.03	1.41	0.04	1.13	0.06	17.77	0.08	0.42	0.06

Probe	Faktor	U	$\Delta U$	W	$\Delta W$	Yb	$\Delta Yb$	Zn	$\Delta Zn$	Zr	$\Delta Zr$
AegiK 42	1.000	1.44	0.16	1.29	0.12	2.18	0.05	89	3	36	36
AegiK 42o	1.000	2.34	0.55	2.87	0.32	3.17	0.14	95	9	117	117
AegiK 43	1.000	1.22	0.16	1.21	0.12	2.15	0.05	83	2	35	35
AegiK 43o	1.000	1.52	0.17	1.53	0.13	2.15	0.05	84	2	35	35
AegiK 55	1.000	1.61	0.18	1.48	0.14	2.30	0.05	81	3	37	37
AegiK 55o	1.000	2.28	0.39	3.07	0.26	3.13	0.09	117	6	78	78
AegiK 76	1.000	1.81	0.11	1.35	0.14	2.11	0.04	104	2	183	21
AegiK 76o	1.000	2.92	0.15	2.76	0.20	4.54	0.09	228	6	214	44
AegiK 79	1.000	1.87	0.11	1.31	0.14	2.01	0.04	86	2	179	20
AegiK 79o	1.000	2.44	0.14	2.31	0.20	4.88	0.08	171	6	132	42
AegiK 89	1.000	1.65	0.09	1.14	0.10	1.75	0.04	73	2	141	19
AegiK 89o	1.000	1.82	0.22	1.33	0.16	2.54	0.07	110	4	49	49
AegiK 91	1.000	1.64	0.10	1.21	0.11	1.97	0.04	83	2	150	19
AegiK 91o	1.000	2.19	0.93	1.45	0.51	2.75	0.19	134	14	160	160
AgKo 10	1.000	2.15	0.20	2.51	0.13	3.70	0.05	128	3	41	41
AgKo 10o	1.000	2.48	0.24	2.53	0.15	4.03	0.06	152	4	47	47
Chal 11	1.000	1.99	0.08	2.12	0.14	3.22	0.06	112	3	231	30
Chal 11a	1.000	2.35	0.18	5.09	0.20	2.93	0.05	165	3	265	30
Chal 18	1.000	2.37	0.21	2.67	0.20	2.91	0.06	115	2	248	30
Chal 18a	1.000	2.60	0.08	2.54	0.14	3.21	0.06	185	3	235	28
ChalM 1	1.000	2.15	0.12	1.92	0.15	3.35	0.08	130	2	221	25
ChalM 1o	1.000	1.96	0.13	2.32	0.17	3.72	0.09	110	2	230	28
ChalM 5	1.000	2.42	0.12	1.58	0.16	3.41	0.08	116	2	290	23
ChalM 5o	1.000	2.39	0.18	2.48	0.23	3.44	0.11	149	3	307	33
ChalM 7	1.000	2.04	0.12	2.37	0.17	3.73	0.08	123	2	293	24
ChalM 7o	1.000	2.03	0.12	2.21	0.17	3.47	0.08	147	2	309	24
ChalM 10	1.000	2.31	0.12	2.56	0.18	3.25	0.08	106	2	270	25
ChalM 10o	1.000	2.94	0.13	2.70	0.19	3.52	0.08	120	2	276	26
Diod 1	1.000	2.09	0.07	1.81	0.12	3.21	0.04	81	2	175	21
Diod 1o	1.000	2.25	0.09	2.26	0.14	3.69	0.05	94	2	246	26
EpiL 25	1.000	2.38	0.08	2.43	0.18	2.70	0.04	83	2	180	21
EpiL 25o	1.000	2.81	0.08	2.88	0.19	3.02	0.04	105	2	199	22
EpiL 27	1.000	3.41	0.08	2.31	0.13	3.30	0.04	113	2	197	23
EpiL 27o	1.000	3.96	0.08	2.54	0.13	3.76	0.04	138	2	173	24
EpiL 42	1.000	3.60	0.08	2.24	0.15	3.26	0.04	79	2	166	21
EpiL 42o	1.000	3.53	0.08	2.46	0.16	3.52	0.04	105	2	296	22
EpiL 44	1.000	3.88	0.11	1.65	0.10	3.75	0.07	76	2	196	24
EpiL 44o	1.000	4.26	0.10	1.76	0.10	3.97	0.07	91	2	187	26

Probe	Faktor	As	$\Delta$ As	Ba	$\Delta$ Ba	Ca%	$\Delta$ Ca%	Ce	$\Delta$ Ce	Co	$\Delta$ Co
Ialy 95	1.000	8.53	0.09	469	29	5.2	0.2	78.6	0.9	19.7	0.1
Ialy 95T	1.000	9.70	0.07	476	24	5.4	0.2	78.0	1.0	19.8	0.1
Kapl 4	1.000	11.78	0.07	334	65	8.0	1.2	63.2	0.8	17.6	0.2
Kapl 4o	1.000	10.49	0.09	189	68	5.8	1.7	64.2	0.9	19.7	0.2
Mela 2	1.000	5.16	0.14	458	69	7.9	1.8	77.0	0.4	25.4	0.1
Mela 2o	1.000	5.36	0.16	422	73	4.6	2.0	72.4	0.4	25.9	0.1
Mela 7	1.000	4.43	0.11	318	73	3.4	0.2	90.5	0.5	21.8	0.1
Mela 7o	1.000	4.32	0.12	345	77	3.2	0.2	88.9	0.5	23.8	0.1
Palt 6	1.000	6.59	0.06	330	72	7.7	1.3	78.3	0.9	28.9	0.2
Palt 6o	1.000	6.34	0.08	265	104	1.2	0.6	104.9	1.3	37.7	0.3
Palt 23	1.000	4.21	0.08	302	67	5.2	1.7	59.5	0.8	24.6	0.2
Palt 23o	1.000	3.64	0.06	337	69	3.0	1.2	56.9	0.7	25.8	0.2
Palt 28	1.000	10.36	0.09	332	69	6.8	0.1	59.0	0.4	29.6	0.1
Palt 28o	1.000	4.94	0.11	416	94	5.3	0.2	55.1	0.5	26.5	0.2
Palt 30	1.000	8.81	0.06	309	67	15.0	1.2	55.3	0.8	23.6	0.2
Palt 30o	1.000	7.08	0.07	465	72	3.8	1.3	53.4	0.8	29.3	0.2
Palt 42	1.000	8.99	0.09	300	65	1.7	0.1	67.4	0.4	17.5	0.1
Palt 42o	1.000	4.98	0.09	200	61	1.4	0.1	66.7	0.4	18.8	0.1
Palt 46	1.000	1.74	0.07	374	68	2.8	1.6	66.6	0.8	29.3	0.2
Palt 46o	1.000	2.91	0.07	444	70	3.7	1.6	57.5	0.8	30.4	0.2
Palt 54	1.000	4.30	0.08	332	68	5.1	1.6	57.1	0.8	27.9	0.2
Palt 54o	1.000	4.41	0.09	366	68	2.8	1.6	56.3	0.8	28.9	0.2
Pell 5	1.000	8.35	0.07	572	87	5.7	0.2	93.8	0.4	33.2	0.1
Pell 5o	1.000	13.69	0.24	572	108	3.7	0.2	116.0	0.5	42.6	0.2
Pell 14	1.000	10.90	0.09	876	102	0.7	0.2	133.7	0.5	26.0	0.1
Pell 14o	1.000	8.54	0.21	556	92	0.6	0.2	126.8	0.5	31.3	0.1
Pole 17	1.000	8.34	0.08	469	76	5.6	0.1	47.5	0.4	72.3	0.2
Pole 17o	1.000	7.39	0.08	417	78	3.4	0.1	40.9	0.4	83.7	0.3
TriaE 6	1.000	3.47	0.11	424	40	6.1	0.1	71.9	0.5	31.3	0.1
TriaE 6o	1.000	3.35	0.09	362	40	5.0	0.1	56.7	0.5	33.5	0.2
Hhlp 44	1.000	7.05	0.09	507	77	0.5	0.1	56.9	0.3	6.0	0.1
Hhlp 44s	1.000	7.29	0.10	380	87	0.5	0.1	56.7	0.5	5.9	0.1
Ping 86	1.000	16.79	0.06	485	27	0.9	0.1	89.5	0.5	5.2	0.1
Ping 86a	1.000	20.20	0.06	521	28	0.9	0.2	95.7	0.5	5.4	0.1
Sieg 101	1.000	2.06	0.06	681	28	0.5	0.2	149.0	0.6	7.3	0.1
Sieg 101a	1.000	0.98	0.06	666	29	0.6	0.2	176.0	0.7	7.7	0.1
Zitt 19	1.000	4.36	0.06	615	82	0.5	0.1	121.7	0.5	5.2	0.1
Zitt 19a	1.000	9.06	0.07	651	89	0.8	0.2	146.4	0.6	7.0	0.1

Probe	Faktor	Cr	$\Delta$ Cr	Cs	$\Delta$ Cs	Eu	$\Delta$ Eu	Fe%	$\Delta$ Fe%	Ga	$\Delta$ Ga
Ialy 95	1.000	122.2	1.0	10.76	0.11	1.21	0.02	5.59	0.02	30.9	1.5
Ialy 95T	1.000	120.1	0.9	10.84	0.11	1.16	0.02	5.60	0.02	28.4	0.9
Kapl 4	1.000	244.8	1.9	2.37	0.10	1.28	0.03	4.55	0.03	8.5	1.1
Kapl 4o	1.000	304.4	2.3	0.83	0.11	1.43	0.04	5.19	0.03	19.4	2.3
Mela 2	1.000	215.0	1.0	5.34	0.08	1.39	0.03	4.13	0.01	29.0	3.9
Mela 2o	1.000	212.7	1.0	5.60	0.09	1.30	0.03	4.15	0.02	31.1	4.5
Mela 7	1.000	195.7	1.0	5.34	0.09	1.60	0.03	4.11	0.02	16.6	3.4
Mela 7o	1.000	203.3	1.1	5.54	0.10	1.49	0.03	4.20	0.02	9.2	4.0
Palt 6	1.000	348.4	2.5	2.09	0.11	1.68	0.04	5.07	0.03	13.4	0.9
Palt 6o	1.000	415.4	3.3	2.18	0.17	1.64	0.05	5.85	0.04	17.6	1.3
Palt 23	1.000	255.9	2.0	5.52	0.12	1.24	0.03	5.26	0.03	21.0	2.0
Palt 23o	1.000	305.9	2.2	4.06	0.12	0.92	0.03	5.44	0.03	20.0	0.9
Palt 28	1.000	226.0	0.9	5.33	0.08	1.15	0.02	4.84	0.02	13.6	1.9
Palt 28o	1.000	270.5	1.3	5.75	0.11	0.97	0.03	5.11	0.02	10.5	2.7
Palt 30	1.000	210.4	1.8	4.50	0.11	1.20	0.03	4.47	0.03	12.6	0.9
Palt 30o	1.000	305.1	2.3	1.82	0.11	1.05	0.03	5.70	0.03	22.1	1.1
Palt 42	1.000	161.4	0.8	4.50	0.07	1.26	0.02	4.15	0.01	12.0	2.8
Palt 42o	1.000	171.1	0.8	3.59	0.07	1.00	0.02	4.42	0.01	15.2	2.9
Palt 46	1.000	274.0	2.1	2.94	0.11	1.25	0.04	5.97	0.03	15.9	1.4
Palt 46o	1.000	329.9	2.4	2.72	0.12	0.95	0.03	6.13	0.03	19.0	1.4
Palt 54	1.000	282.2	2.2	2.72	0.11	1.01	0.03	5.44	0.03	19.7	1.6
Palt 54o	1.000	300.6	2.2	2.41	0.11	0.83	0.03	5.32	0.03	26.7	2.3
Pell 5	1.000	194.5	0.9	7.08	0.09	1.69	0.03	5.14	0.02	19.1	1.4
Pell 5o	1.000	299.8	1.3	3.67	0.09	1.79	0.03	7.96	0.02	–	–
Pell 14	1.000	142.8	0.8	8.01	0.09	1.87	0.03	4.99	0.02	25.0	2.1
Pell 14o	1.000	191.0	0.9	4.06	0.08	1.86	0.03	6.41	0.02	22.2	14.0
Pole 17	1.000	869.5	2.7	4.95	0.09	0.92	0.02	7.28	0.02	14.8	1.7
Pole 17o	1.000	1053.7	3.2	5.50	0.09	0.64	0.02	8.66	0.03	17.2	1.8
TriaE 6	1.000	308.4	1.4	1.20	0.07	1.40	0.02	5.95	0.02	22.7	3.8
TriaE 6o	1.000	343.8	1.5	0.95	0.08	1.00	0.02	6.49	0.02	19.5	2.8
Hhlp 44	1.000	71.6	0.5	10.27	0.08	0.75	0.02	1.32	0.01	23.4	2.6
Hhlp 44s	1.000	68.7	0.8	10.45	0.10	0.72	0.02	1.41	0.01	23.8	3.0
Ping 86	1.000	145.9	0.9	16.93	0.12	1.47	0.03	1.67	0.01	27.9	0.6
Ping 86a	1.000	147.8	0.9	18.78	0.13	1.56	0.03	1.91	0.01	29.1	0.6
Sieg 101	1.000	177.4	1.0	15.04	0.11	1.70	0.03	1.49	0.01	39.9	1.2
Sieg 101a	1.000	199.4	1.1	17.15	0.12	1.94	0.03	1.86	0.01	49.1	1.3
Zitt 19	1.000	87.4	0.6	20.45	0.13	1.65	0.03	1.05	0.01	41.5	0.9
Zitt 19a	1.000	98.7	0.6	23.40	0.14	1.86	0.03	1.20	0.01	45.6	1.0

Probe	Faktor	Hf	$\Delta$ Hf	K%	$\Delta$ K%	La	$\Delta$ La	Lu	$\Delta$ Lu	Na%	$\Delta$ Na%
Ialy 95	1.000	4.63	0.07	2.08	0.02	37.4	0.2	0.44	0.02	0.193	0.002
Ialy 95T	1.000	4.69	0.07	2.06	0.01	36.5	0.2	0.46	0.02	0.182	0.001
Kapl 4	1.000	4.05	0.10	1.09	0.01	30.7	0.1	0.35	0.03	0.358	0.002
Kapl 4o	1.000	5.10	0.11	1.25	0.02	29.6	0.1	0.43	0.04	0.379	0.003
Mela 2	1.000	5.15	0.06	2.34	0.05	37.3	0.1	0.48	0.02	0.526	0.006
Mela 2o	1.000	5.15	0.07	2.36	0.06	34.3	0.1	0.46	0.02	0.525	0.006
Mela 7	1.000	6.20	0.07	2.35	0.04	43.7	0.1	0.49	0.01	0.835	0.006
Mela 7o	1.000	6.63	0.08	2.27	0.05	40.6	0.1	0.50	0.02	0.85	0.007
Palt 6	1.000	4.58	0.11	1.44	0.01	40.4	0.1	0.46	0.04	0.322	0.002
Palt 6o	1.000	6.45	0.16	1.72	0.01	41.4	0.1	0.63	0.05	0.217	0.002
Palt 23	1.000	3.77	0.10	1.94	0.02	28.0	0.1	0.43	0.04	0.56	0.003
Palt 23o	1.000	4.51	0.10	1.80	0.01	26.5	0.1	0.39	0.03	0.49	0.002
Palt 28	1.000	3.22	0.05	1.76	0.02	29.6	0.1	0.41	0.01	0.472	0.003
Palt 28o	1.000	3.81	0.08	2.06	0.03	24.8	0.1	0.41	0.02	0.553	0.004
Palt 30	1.000	2.84	0.09	1.45	0.01	28.0	0.1	0.34	0.03	0.383	0.002
Palt 30o	1.000	4.19	0.10	1.59	0.01	24.3	0.1	0.41	0.04	0.382	0.002
Palt 42	1.000	5.54	0.06	1.30	0.03	33.1	0.1	0.44	0.01	0.512	0.004
Palt 42o	1.000	6.16	0.06	1.23	0.03	32.3	0.1	0.42	0.01	0.498	0.004
Palt 46	1.000	4.34	0.10	1.77	0.02	29.3	0.1	0.44	0.04	0.55	0.003
Palt 46o	1.000	4.55	0.11	1.82	0.02	25.6	0.1	0.44	0.04	0.53	0.003
Palt 54	1.000	4.96	0.11	1.77	0.02	23.6	0.1	0.44	0.04	0.749	0.003
Palt 54o	1.000	5.58	0.11	1.95	0.03	22.7	0.1	0.41	0.04	0.79	0.004
Pell 5	1.000	5.53	0.06	2.50	0.02	47.3	0.1	0.50	0.01	0.476	0.003
Pell 5o	1.000	8.58	0.08	2.16	0.14	56.3	0.1	0.67	0.02	0.395	0.01
Pell 14	1.000	8.59	0.07	2.42	0.03	56.7	0.1	0.61	0.01	0.7	0.004
Pell 14o	1.000	11.04	0.08	2.00	0.14	61.1	0.1	0.71	0.02	0.625	0.01
Pole 17	1.000	3.34	0.06	1.52	0.02	21.8	0.1	0.38	0.01	0.483	0.003
Pole 17o	1.000	3.77	0.06	1.47	0.02	17.2	0.1	0.39	0.01	0.504	0.003
TriaE 6	1.000	4.39	0.06	1.89	0.04	33.2	0.1	0.51	0.02	0.722	0.005
TriaE 6o	1.000	4.91	0.06	1.83	0.03	26.2	0.1	0.47	0.02	0.681	0.004
Hhlp 44	1.000	6.93	0.06	1.76	0.03	29.5	0.1	0.36	0.01	0.194	0.003
Hhlp 44s	1.000	6.98	0.07	1.80	0.04	29.9	0.1	0.34	0.02	0.212	0.003
Ping 86	1.000	5.13	0.07	1.85	0.01	44.5	0.1	0.38	0.01	0.128	0.001
Ping 86a	1.000	4.96	0.07	2.06	0.01	47.9	0.1	0.43	0.01	0.18	0.001
Sieg 101	1.000	8.10	0.08	1.13	0.02	81.4	0.1	0.46	0.01	0.212	0.003
Sieg 101a	1.000	8.87	0.09	1.06	0.02	98.3	0.2	0.54	0.02	0.186	0.002
Zitt 19	1.000	9.13	0.07	2.64	0.02	62.7	0.1	0.62	0.01	0.16	0.001
Zitt 19a	1.000	9.65	0.07	2.87	0.02	74.2	0.1	0.72	0.01	0.119	0.001



Probe	Faktor	Nd	$\Delta$ Nd	Ni	$\Delta$ Ni	Rb	$\Delta$ Rb	Sb	$\Delta$ Sb	Sc	$\Delta$ Sc
Ialy 95	1.000	29.6	1.5	76.8	36.6	173	3	0.88	0.02	19.45	0.03
Ialy 95T	1.000	25.9	1.1	133.2	34.3	174	3	0.87	0.02	19.18	0.03
Kapl 4	1.000	25.8	3.0	207.9	12.5	46	3	1.60	0.10	16.37	0.03
Kapl 4o	1.000	21.6	3.2	253.2	14.1	31	3	1.86	0.12	18.15	0.04
Mela 2	1.000	27.5	3.4	178.0	8.9	115	2	0.78	0.07	19.02	0.02
Mela 2o	1.000	25.4	3.8	200.6	9.8	117	2	1.00	0.08	18.46	0.02
Mela 7	1.000	40.1	4.3	123.2	9.4	114	2	0.87	0.07	21.34	0.02
Mela 7o	1.000	39.6	4.7	110.0	10.6	118	2	0.95	0.08	21.55	0.03
Palt 6	1.000	36.4	3.6	265.4	14.9	66	4	0.69	0.09	23.39	0.04
Palt 6o	1.000	30.7	4.9	373.8	21.6	69	5	0.70	0.14	25.89	0.05
Palt 23	1.000	23.3	3.0	233.2	14.3	105	4	0.55	0.09	21.82	0.04
Palt 23o	1.000	21.5	3.1	294.4	14.5	72	4	0.50	0.09	22.61	0.04
Palt 28	1.000	25.4	4.2	220.6	8.7	105	2	0.61	0.07	19.41	0.02
Palt 28o	1.000	23.5	5.5	231.7	11.8	113	3	0.44	0.09	20.86	0.03
Palt 30	1.000	20.3	2.9	192.4	12.7	78	4	0.64	0.08	18.06	0.03
Palt 30o	1.000	20.1	3.0	310.9	14.7	46	4	0.73	0.09	21.94	0.04
Palt 42	1.000	29.2	4.0	112.3	7.8	76	2	0.90	0.07	15.75	0.02
Palt 42o	1.000	23.2	3.8	135.3	7.6	58	2	0.96	0.07	14.66	0.02
Palt 46	1.000	25.4	3.1	288.2	14.6	78	4	0.52	0.09	21.59	0.04
Palt 46o	1.000	20.2	3.0	312.3	14.7	75	4	0.50	0.09	21.51	0.04
Palt 54	1.000	21.1	3.1	202.4	13.8	68	4	0.58	0.09	20.89	0.04
Palt 54o	1.000	16.9	2.9	243.7	13.5	67	4	0.62	0.08	18.10	0.03
Pell 5	1.000	45.3	5.2	193.1	9.1	149	2	1.22	0.08	22.07	0.02
Pell 5o	1.000	47.8	6.1	236.0	11.4	100	2	1.73	0.10	26.12	0.03
Pell 14	1.000	54.1	5.9	85.1	9.1	156	2	1.91	0.09	24.19	0.03
Pell 14o	1.000	58.5	6.0	117.0	9.2	97	2	2.20	0.09	20.45	0.02
Pole 17	1.000	15.5	3.2	1133.3	57.7	84	2	0.51	0.02	21.82	0.02
Pole 17o	1.000	17.1	3.2	1459.1	69.0	82	2	0.50	0.02	22.04	0.02
TriaE 6	1.000	32.4	2.2	252.1	36.6	55	2	0.41	0.02	22.24	0.02
TriaE 6o	1.000	22.4	2.1	315.8	39.2	54	2	0.50	0.02	23.59	0.03
Hhlp 44	1.000	20.9	3.4	29.1	21.0	120	2	0.97	0.01	11.22	0.02
Hhlp 44s	1.000	14.1	3.8	84.7	34.6	122	2	1.18	0.02	11.17	0.02
Ping 86	1.000	37.1	2.2	31.8	7.7	122	2	1.52	0.08	17.93	0.02
Ping 86a	1.000	38.6	2.2	45.3	8.2	133	2	1.00	0.08	19.61	0.03
Sieg 101	1.000	44.0	2.0	65.6	8.4	76	2	5.14	0.16	21.37	0.03
Sieg 101a	1.000	54.5	2.3	69.5	8.9	70	2	2.09	0.10	24.51	0.03
Zitt 19	1.000	44.1	4.5	93.3	26.3	201	2	2.09	0.02	17.15	0.02
Zitt 19a	1.000	57.8	5.2	86.9	28.8	230	3	2.71	0.02	19.50	0.02

Probe	Faktor	Sm	$\Delta$ Sm	Ta	$\Delta$ Ta	Tb	$\Delta$ Tb	Th	$\Delta$ Th	Ti%	$\Delta$ Ti%
Ialy 95	1.000	5.38	0.02	1.21	0.03	0.74	0.05	14.81	0.08	0.61	0.10
Ialy 95T	1.000	5.05	0.01	1.19	0.03	0.66	0.05	14.73	0.08	0.59	0.07
Kapl 4	1.000	5.18	0.03	0.81	0.04	0.86	0.08	10.33	0.10	0.55	0.08
Kapl 4o	1.000	4.68	0.05	1.06	0.04	0.90	0.09	13.56	0.12	0.58	0.16
Mela 2	1.000	5.13	0.06	1.10	0.03	0.83	0.04	12.69	0.06	0.42	0.19
Mela 2o	1.000	4.70	0.07	1.06	0.03	0.74	0.05	12.54	0.07	0.64	0.22
Mela 7	1.000	7.18	0.05	1.29	0.04	0.90	0.05	13.74	0.07	0.53	0.02
Mela 7o	1.000	5.97	0.05	1.31	0.04	0.86	0.05	13.06	0.07	0.55	0.02
Palt 6	1.000	7.15	0.03	0.99	0.04	1.12	0.09	12.93	0.11	0.63	0.08
Palt 6o	1.000	5.92	0.04	1.43	0.07	1.13	0.12	16.21	0.17	0.77	0.12
Palt 23	1.000	4.17	0.05	0.85	0.04	0.75	0.08	11.54	0.11	0.36	0.15
Palt 23o	1.000	3.85	0.02	1.05	0.04	0.56	0.08	12.55	0.11	0.75	0.08
Palt 28	1.000	4.85	0.04	0.68	0.03	0.69	0.04	10.00	0.05	0.38	0.01
Palt 28o	1.000	3.50	0.05	0.84	0.04	0.55	0.05	10.61	0.07	0.39	0.02
Palt 30	1.000	4.49	0.03	0.62	0.04	0.80	0.08	8.86	0.10	0.67	0.08
Palt 30o	1.000	3.89	0.03	0.95	0.04	0.55	0.08	11.37	0.11	0.87	0.08
Palt 42	1.000	4.78	0.05	0.90	0.03	0.84	0.04	11.72	0.05	0.41	0.02
Palt 42o	1.000	3.90	0.05	1.07	0.03	0.62	0.04	11.49	0.05	0.46	0.02
Palt 46	1.000	4.91	0.04	0.89	0.04	0.79	0.08	12.66	0.11	0.71	0.13
Palt 46o	1.000	3.46	0.04	1.02	0.04	0.60	0.08	10.10	0.11	0.57	0.13
Palt 54	1.000	3.72	0.04	0.87	0.04	0.75	0.08	11.23	0.11	0.61	0.13
Palt 54o	1.000	3.06	0.04	1.16	0.04	0.61	0.07	10.13	0.10	0.72	0.14
Pell 5	1.000	7.55	0.06	1.30	0.04	1.02	0.05	15.26	0.06	0.45	0.01
Pell 5o	1.000	8.04	0.08	1.96	0.05	1.05	0.06	21.61	0.08	0.65	0.03
Pell 14	1.000	9.03	0.07	1.85	0.04	1.16	0.05	19.51	0.07	0.62	0.02
Pell 14o	1.000	9.03	0.08	2.49	0.04	1.18	0.05	24.86	0.08	0.86	0.03
Pole 17	1.000	4.02	0.03	0.71	0.03	0.50	0.05	8.17	0.06	0.37	0.05
Pole 17o	1.000	3.06	0.03	0.87	0.03	0.46	0.05	8.63	0.06	0.54	0.05
TriaE 6	1.000	5.55	0.03	0.98	0.03	0.76	0.05	12.72	0.06	0.47	0.07
TriaE 6o	1.000	3.86	0.02	1.12	0.03	0.53	0.05	12.90	0.07	0.54	0.06
Hhlp 44	1.000	3.56	0.04	1.57	0.03	0.58	0.03	9.75	0.05	0.42	0.05
Hhlp 44s	1.000	3.31	0.05	1.52	0.04	0.67	0.04	9.65	0.07	0.71	0.08
Ping 86	1.000	6.67	0.02	1.31	0.03	0.87	0.04	14.05	0.06	0.49	0.01
Ping 86a	1.000	7.11	0.02	1.41	0.03	0.83	0.04	15.25	0.07	0.53	0.01
Sieg 101	1.000	7.71	0.02	1.89	0.03	0.92	0.04	22.50	0.08	0.69	0.02
Sieg 101a	1.000	9.00	0.02	2.12	0.04	1.07	0.05	25.61	0.09	0.75	0.02
Zitt 19	1.000	9.23	0.05	3.27	0.05	1.28	0.04	28.72	0.08	0.53	0.04
Zitt 19a	1.000	11.02	0.05	3.77	0.05	1.51	0.05	33.64	0.09	0.67	0.04

Probe	Faktor	U	$\Delta U$	W	$\Delta W$	Yb	$\Delta Yb$	Zn	$\Delta Zn$	Zr	$\Delta Zr$
Ialy 95	1.000	3.72	0.09	2.47	0.13	2.95	0.05	86	2	129	32
Ialy 95T	1.000	3.54	0.08	2.15	0.09	2.93	0.05	90	2	51	33
Kapl 4	1.000	2.51	0.11	1.42	0.09	2.93	0.05	64	2	37	37
Kapl 4o	1.000	1.98	0.22	1.98	0.14	3.30	0.05	67	3	42	42
Mela 2	1.000	2.94	0.13	2.16	0.24	3.15	0.07	110	2	261	23
Mela 2o	1.000	3.23	0.14	2.19	0.25	2.97	0.08	105	2	254	26
Mela 7	1.000	2.78	0.18	2.75	0.18	3.43	0.05	108	2	242	25
Mela 7o	1.000	2.74	0.21	2.24	0.20	3.39	0.06	106	3	232	28
Palt 6	1.000	2.92	0.12	2.22	0.09	3.81	0.05	99	3	42	42
Palt 6o	1.000	2.93	0.17	3.07	0.12	4.39	0.07	118	4	63	63
Palt 23	1.000	2.08	0.20	2.46	0.13	2.82	0.05	80	3	42	42
Palt 23o	1.000	2.83	0.11	2.55	0.09	2.82	0.05	81	3	41	41
Palt 28	1.000	2.23	0.16	2.05	0.12	2.56	0.04	92	2	157	22
Palt 28o	1.000	2.16	0.22	2.44	0.16	2.65	0.06	82	3	163	31
Palt 30	1.000	2.06	0.11	1.41	0.08	2.46	0.05	84	3	38	38
Palt 30o	1.000	2.73	0.12	2.00	0.10	2.71	0.05	87	3	41	41
Palt 42	1.000	1.93	0.21	2.43	0.14	3.13	0.04	68	2	221	21
Palt 42o	1.000	2.44	0.21	2.15	0.14	2.95	0.04	78	2	240	20
Palt 46	1.000	2.39	0.18	2.38	0.11	3.04	0.05	103	3	41	41
Palt 46o	1.000	2.19	0.18	2.43	0.11	2.88	0.05	104	3	42	42
Palt 54	1.000	1.91	0.18	1.89	0.13	2.76	0.05	95	3	41	41
Palt 54o	1.000	1.68	0.19	2.27	0.14	2.72	0.05	99	3	39	39
Pell 5	1.000	3.26	0.22	2.14	0.10	3.49	0.05	119	2	233	23
Pell 5o	1.000	4.48	0.34	4.66	0.41	4.74	0.06	168	3	354	30
Pell 14	1.000	4.61	0.26	2.83	0.14	4.25	0.06	165	3	380	25
Pell 14o	1.000	4.81	0.31	4.77	0.37	5.13	0.06	409	5	447	25
Pole 17	1.000	1.32	0.07	1.93	0.11	2.25	0.04	111	2	128	25
Pole 17o	1.000	1.48	0.07	2.14	0.12	2.23	0.04	132	3	108	26
TriaE 6	1.000	1.82	0.09	2.16	0.19	3.19	0.05	108	2	115	24
TriaE 6o	1.000	1.98	0.08	2.34	0.16	2.88	0.04	141	3	152	25
Hhlp 44	1.000	3.07	0.06	3.31	0.14	2.71	0.03	56	1	271	16
Hhlp 44s	1.000	3.21	0.07	3.35	0.15	2.41	0.04	61	2	311	23
Ping 86	1.000	3.89	0.05	2.30	0.06	2.79	0.05	76	2	221	23
Ping 86a	1.000	4.31	0.05	2.51	0.07	3.02	0.05	68	2	214	24
Sieg 101	1.000	5.14	0.06	2.74	0.10	3.50	0.05	45	2	393	25
Sieg 101a	1.000	5.54	0.07	3.06	0.11	3.91	0.06	42	2	331	26
Zitt 19	1.000	10.12	0.10	6.16	0.10	4.73	0.05	103	2	380	21
Zitt 19a	1.000	11.99	0.11	6.77	0.11	5.52	0.05	130	2	367	22



## Anhang C

# Rohdaten zu Kapitel 6

In den folgenden beiden Abschnitten sind die Analyseergebnisse der NAA für die einzelnen Scheibchen der Proben aus Cal Ros de les Cabres und Sa Mesquida gegeben, jeweils in  $\mu\text{g/g}$  (=ppm), sofern nicht anders angegeben. Da die Meßfehler bei den einzelnen Proben jeweils in derselben Größenordnung liegen, werden lediglich gemittelte Meßfehler (in Prozent des Meßwertes) angegeben. Einzelne der Ni-Konzentrationen sind nicht gegeben, da sie unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

## C.1 Cal Ros de les Cabres

Probe	Faktor	As	Ba	Ca%	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe%	Ga
CRC 4-1	1.000	8.49	645.	7.33	74.4	11.3	54.3	6.40	1.27	3.71	21.4
CRC 4-2	1.000	6.77	514.	10.6	73.2	10.6	54.6	6.20	1.18	3.59	18.6
CRC 4-3	1.000	9.69	497.	11.2	72.1	11.1	51.7	6.17	1.22	3.63	20.3
CRC 4-4	1.000	13.8	493.	8.64	77.1	11.4	55.7	6.08	1.18	3.75	22.7
CRC 5-1	1.000	14.8	500.	9.00	83.9	13.2	56.3	4.60	1.26	4.05	18.3
CRC 5-2	1.000	12.3	638.	10.5	66.5	10.9	44.8	5.25	1.03	3.41	16.6
CRC 5-3	1.000	13.8	606.	10.2	70.8	11.1	43.8	5.15	1.10	3.46	19.5
CRC 5-4	1.000	13.5	487.	10.1	75.5	11.4	45.5	5.28	1.14	3.51	21.5
CRC 5-5	1.000	14.9	491.	8.80	79.0	12.9	51.9	4.00	1.24	3.80	17.4
CRC 6-1	1.000	12.5	688.	7.66	72.4	10.0	54.8	5.35	1.17	3.53	17.0
CRC 6-2	1.000	13.0	675.	9.70	65.2	9.82	48.4	5.49	1.04	3.35	16.4
CRC 6-3	1.000	12.8	630.	9.65	62.7	9.84	45.2	5.10	1.01	3.21	17.3
CRC 6-4	1.000	14.1	636.	9.77	63.4	9.85	45.3	5.08	1.04	3.17	18.9
CRC 6-5	1.000	12.7	480.	8.28	64.8	10.9	56.0	4.76	1.02	3.66	45.9
CRC 9-1	1.000	16.0	524.	9.85	95.2	13.0	55.3	8.97	1.47	3.70	22.6
CRC 9-2	1.000	12.0	465.	9.50	87.9	12.4	52.3	8.99	1.37	3.57	24.7
CRC 9-3	1.000	16.7	539.	8.87	129.	12.2	52.6	8.80	1.44	3.53	23.3
CRC 9-4	1.000	12.2	554.	7.48	96.2	13.3	57.5	9.63	1.43	3.78	35.4
CRC 10-1	1.000	16.9	643.	8.46	77.9	12.6	58.6	5.92	1.22	3.83	16.8
CRC 10-2	1.000	13.4	600.	9.43	73.0	10.2	50.9	5.74	1.13	3.41	18.5
CRC 10-3	1.000	13.4	633.	10.3	72.2	10.4	57.2	5.91	1.12	3.57	19.7
CRC 10-4	1.000	13.3	595.	9.97	68.1	10.1	50.4	5.91	1.10	3.44	16.9
CRC 10-5	1.000	16.5	719.	8.17	75.4	11.3	58.9	5.58	1.17	3.60	17.0
CRC 16-1	1.000	15.3	527.	9.00	71.8	12.1	56.8	5.96	1.16	3.39	18.6
CRC 16-2	1.000	11.5	462.	11.1	80.1	10.1	48.1	5.81	1.10	3.27	18.4
CRC 16-3	1.000	9.77	480.	11.2	64.1	10.0	46.6	5.69	1.04	3.15	17.2
CRC 16-4	1.000	6.27	504.	10.4	65.9	9.55	48.4	5.77	1.08	3.16	20.1
CRC 16-5	1.000	12.5	497.	8.60	76.8	10.9	58.2	6.50	1.18	3.51	20.0
CRC 17-1	1.000	16.7	682.	6.87	91.7	11.3	79.2	8.25	1.30	3.93	21.8
CRC 17-2	1.000	12.8	617.	9.98	76.5	9.96	43.3	7.96	1.13	3.10	21.2
CRC 17-3	1.000	12.6	579.	9.37	76.7	9.71	40.7	7.99	1.17	3.07	19.0
CRC 17-4	1.000	12.8	652.	9.59	80.7	10.2	44.2	8.20	1.20	3.20	21.5
CRC 17-5	1.000	13.7	531.	6.66	90.1	9.69	66.9	7.43	1.29	3.59	21.1
CRC 18-1	1.000	11.1	693.	6.49	230.	9.00	50.0	7.69	1.43	3.22	20.2
CRC 18-2	1.000	10.1	467.	10.5	72.9	9.12	41.2	7.28	1.11	3.03	20.0
CRC 18-3	1.000	10.1	476.	9.79	78.5	9.07	41.7	7.71	1.16	3.13	20.1
CRC 18-4	1.000	9.73	473.	10.3	72.7	9.08	40.3	7.28	1.07	3.03	22.2
CRC 18-5	1.000	9.34	548.	9.26	72.9	8.81	39.9	7.32	1.07	3.10	19.6
CRC 18-6	1.000	14.3	583.	7.99	84.9	9.44	49.6	7.05	1.15	3.22	19.5
mittl. Meßfehler in %		0.097	25.	0.21	0.90	0.086	0.64	0.082	0.023	0.014	1.8
		0.8	4.5	2.3	1.1	0.8	1.3	1.3	1.9	0.4	8.6

Probe	Faktor	Hf	K %	La	Lu	Na%	Nd	Ni	Rb	Sb	Sc
CRC 4-1	1.000	5.62	2.05	35.8	0.41	1.49	27.6	68.1	117.	0.98	14.7
CRC 4-2	1.000	5.65	1.69	34.7	0.42	1.23	26.4	70.7	106.	0.96	13.8
CRC 4-3	1.000	5.55	1.66	34.0	0.50	1.19	23.8	67.7	107.	1.03	14.3
CRC 4-4	1.000	5.79	1.77	35.9	0.42	1.25	26.1	64.3	102.	1.03	14.1
CRC 5-1	1.000	6.33	2.53	40.8	0.43	0.58	31.3	–	105.	1.07	15.0
CRC 5-2	1.000	5.08	2.51	32.4	0.40	0.61	28.7	54.4	113.	0.95	12.8
CRC 5-3	1.000	4.93	2.40	34.2	0.40	0.62	30.7	45.7	110.	1.01	13.0
CRC 5-4	1.000	5.39	2.48	35.4	0.41	0.62	25.1	91.6	112.	1.01	13.5
CRC 5-5	1.000	6.58	2.61	37.8	0.44	0.69	28.0	73.4	101.	0.88	13.8
CRC 6-1	1.000	5.48	2.85	35.2	0.41	0.61	30.5	–	119.	0.97	13.6
CRC 6-2	1.000	4.71	2.58	31.1	0.36	0.61	26.2	64.5	114.	0.98	12.8
CRC 6-3	1.000	4.29	2.58	30.0	0.36	0.63	26.9	59.3	115.	0.94	11.9
CRC 6-4	1.000	4.94	2.52	30.7	0.37	0.58	26.6	55.4	109.	0.97	11.9
CRC 6-5	1.000	5.62	2.64	31.3	0.39	0.62	21.0	81.7	108.	0.95	13.0
CRC 9-1	1.000	6.09	1.59	46.1	0.44	1.41	30.6	74.3	108.	0.76	15.6
CRC 9-2	1.000	5.62	1.73	41.2	0.47	1.18	26.2	75.3	117.	1.12	14.8
CRC 9-3	1.000	6.93	1.88	58.2	0.49	1.14	41.1	–	128.	1.14	15.9
CRC 9-4	1.000	6.34	2.04	44.0	0.48	1.21	31.8	–	126.	1.18	16.0
CRC 10-1	1.000	5.96	2.69	37.2	0.43	0.78	31.5	76.0	122.	1.22	14.0
CRC 10-2	1.000	5.01	2.60	35.0	0.38	0.83	31.5	82.1	122.	1.14	12.7
CRC 10-3	1.000	4.76	2.55	34.7	0.38	0.79	30.9	43.4	123.	1.14	13.1
CRC 10-4	1.000	5.05	2.58	32.7	0.40	0.76	28.8	45.0	117.	1.11	12.7
CRC 10-5	1.000	5.74	2.73	36.0	0.38	0.73	32.4	52.6	122.	1.23	13.3
CRC 16-1	1.000	5.23	1.95	34.9	0.40	1.35	30.3	48.4	110.	1.02	13.3
CRC 16-2	1.000	4.76	1.69	38.5	0.39	1.16	28.9	33.9	107.	0.98	12.8
CRC 16-3	1.000	5.22	1.81	30.9	0.35	1.21	25.0	31.8	105.	0.92	12.5
CRC 16-4	1.000	5.07	1.80	31.3	0.34	1.22	25.8	55.1	103.	0.88	11.9
CRC 16-5	1.000	6.06	1.95	36.1	0.39	1.48	31.6	–	104.	0.86	13.4
CRC 17-1	1.000	7.89	2.77	42.0	0.46	0.72	27.6	37.9	124.	1.31	16.1
CRC 17-2	1.000	5.23	2.55	36.7	0.36	0.67	25.4	86.2	123.	1.06	13.0
CRC 17-3	1.000	5.11	2.70	36.8	0.36	0.74	27.2	83.8	132.	1.08	12.7
CRC 17-4	1.000	5.44	2.68	38.4	0.37	0.72	29.8	47.1	128.	1.12	14.0
CRC 17-5	1.000	6.54	2.81	42.3	0.43	0.71	28.2	43.9	125.	1.24	15.1
CRC 18-1	1.000	5.99	3.13	103.	0.42	0.61	66.4	48.7	139.	1.02	14.0
CRC 18-2	1.000	4.79	2.83	35.4	0.34	0.59	24.4	60.0	126.	0.90	12.7
CRC 18-3	1.000	4.81	2.84	38.0	0.37	0.59	26.4	72.2	134.	0.90	13.1
CRC 18-4	1.000	4.86	2.87	34.9	0.36	0.61	24.0	99.2	130.	0.86	12.8
CRC 18-5	1.000	4.83	2.86	35.0	0.35	0.65	24.9	74.7	134.	0.89	12.6
CRC 18-6	1.000	5.50	2.94	40.9	0.40	0.56	30.0	57.9	131.	0.93	13.1
mittl. Meßfehler in %		0.062 1.1	0.026 1.1	0.14 0.4	0.017 4.3	0.004 0.5	1.2 4.2	27. 44.	2.3 2.0	0.019 1.8	0.020 0.1

Probe	Faktor	Sm	Ta	Tb	Th	Ti%	U	W	Yb	Zn	Zr
CRC 4-1	1.000	4.97	1.15	0.73	13.4	0.65	2.53	2.68	2.81	69.4	139.
CRC 4-2	1.000	4.82	0.96	0.66	12.6	0.80	2.46	2.66	2.75	73.2	120.
CRC 4-3	1.000	4.78	0.99	0.75	12.8	0.57	2.51	2.94	3.13	77.8	106.
CRC 4-4	1.000	4.43	0.97	0.66	13.4	0.52	2.42	3.29	2.84	82.8	134.
CRC 5-1	1.000	6.03	1.05	0.90	14.6	0.31	2.79	2.81	3.29	97.0	120.
CRC 5-2	1.000	5.35	0.88	0.67	12.1	0.34	2.51	2.71	2.74	67.6	82.3
CRC 5-3	1.000	5.76	0.91	0.71	12.6	0.35	2.49	2.82	2.79	71.7	118.
CRC 5-4	1.000	4.47	0.88	0.81	12.7	0.31	2.61	2.74	2.82	76.3	135.
CRC 5-5	1.000	4.75	0.99	0.77	13.6	0.47	2.88	3.01	2.96	98.1	158.
CRC 6-1	1.000	5.74	0.98	0.77	12.9	0.37	2.70	2.42	2.81	80.7	106.
CRC 6-2	1.000	5.02	0.87	0.70	11.7	0.39	2.41	2.33	2.62	74.4	74.5
CRC 6-3	1.000	4.85	0.83	0.67	10.9	0.44	2.39	2.08	2.52	70.1	70.3
CRC 6-4	1.000	4.87	0.82	0.67	13.4	0.28	2.53	2.10	2.51	66.7	133.
CRC 6-5	1.000	4.09	0.89	0.73	12.1	0.30	2.86	2.50	2.81	144.	82.7
CRC 9-1	1.000	5.34	1.13	0.83	15.3	0.91	2.46	2.64	3.12	154.	125.
CRC 9-2	1.000	4.84	1.10	0.76	14.4	0.87	2.55	2.70	2.96	198.	129.
CRC 9-3	1.000	7.06	1.09	1.00	21.7	0.64	2.48	2.44	3.52	187.	217.
CRC 9-4	1.000	5.34	1.15	0.85	16.2	0.81	2.76	3.37	3.14	183.	172.
CRC 10-1	1.000	6.18	0.99	0.82	14.2	0.42	2.74	3.09	2.86	69.4	82.5
CRC 10-2	1.000	6.05	1.01	0.74	14.7	0.31	2.56	2.24	2.80	65.8	86.4
CRC 10-3	1.000	5.91	0.89	0.72	13.1	0.32	2.45	2.70	2.70	69.7	123.
CRC 10-4	1.000	5.51	0.87	0.74	12.2	0.37	2.51	2.26	2.70	69.2	115.
CRC 10-5	1.000	5.96	0.91	0.72	13.1	0.39	2.76	3.80	2.78	73.9	100.
CRC 16-1	1.000	5.25	0.95	0.76	12.2	0.49	2.62	3.58	2.75	52.4	55.7
CRC 16-2	1.000	5.16	0.81	0.70	15.5	0.32	2.74	2.35	2.59	64.9	125.
CRC 16-3	1.000	4.55	0.82	0.70	11.3	0.35	2.57	2.27	2.52	58.7	138.
CRC 16-4	1.000	4.53	0.84	0.60	11.4	0.29	2.33	2.34	2.41	62.0	90.5
CRC 16-5	1.000	5.31	0.94	0.68	13.4	0.37	2.69	2.59	2.75	43.4	141.
CRC 17-1	1.000	5.01	1.36	0.77	16.2	0.79	2.67	4.93	3.11	122.	159.
CRC 17-2	1.000	4.88	0.93	0.68	13.0	0.56	2.25	2.83	2.60	111.	96.1
CRC 17-3	1.000	4.88	0.93	0.66	13.0	0.71	2.39	2.77	2.54	109.	105.
CRC 17-4	1.000	5.37	0.97	0.79	13.5	0.69	2.26	2.85	2.77	112.	82.4
CRC 17-5	1.000	5.06	1.13	0.79	15.6	0.59	2.28	3.44	2.96	112.	138.
CRC 18-1	1.000	10.0	1.04	0.86	40.6	0.56	2.53	3.03	3.09	104.	139.
CRC 18-2	1.000	4.47	1.20	0.65	12.5	0.61	2.37	3.02	2.53	85.2	128.
CRC 18-3	1.000	4.69	0.96	0.73	13.3	0.61	2.38	2.98	2.60	85.6	101.
CRC 18-4	1.000	4.38	0.86	0.63	12.5	0.64	2.37	3.21	2.49	84.7	79.0
CRC 18-5	1.000	4.35	0.91	0.64	12.6	0.64	2.19	3.07	2.54	83.2	96.3
CRC 18-6	1.000	5.10	0.96	0.66	14.2	0.47	2.48	3.11	2.70	104.	127.
mittl. Meßfehler in %		0.015 0.3	0.029 3.0	0.042 5.7	0.072 0.5	0.074 15.	0.091 3.6	0.14 4.9	0.055 2.0	2.2 2.3	26. 22.



## C.2 Sa Mesquida

Probe	Faktor	As	Ba	Ca%	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe%	Ga
MCF 22-1	1.000	4.14	419.	13.8	69.2	10.0	73.6	9.52	1.15	3.25	35.5
MCF 22-2	1.000	4.39	316.	13.8	69.3	9.49	72.1	9.53	1.10	3.16	24.6
MCF 22-3	1.000	2.94	327.	16.6	63.4	8.87	64.3	8.50	1.05	2.92	21.8
MCF 22-4	1.000	4.53	371.	13.7	71.0	9.98	72.6	9.45	1.10	3.14	23.0
MCF 29-1	1.000	3.95	396.	13.7	72.8	10.4	78.8	10.2	1.19	3.31	24.1
MCF 29-2	1.000	4.54	369.	14.0	73.2	10.3	73.1	11.0	1.21	3.23	27.3
MCF 29-3	1.000	4.73	337.	16.6	63.7	9.00	62.7	10.1	1.12	2.89	20.7
MCF 29-4	1.000	4.65	351.	15.1	69.8	9.47	59.5	10.7	1.14	3.05	22.9
MCF 29-5	1.000	4.76	370.	14.1	67.7	9.35	61.9	10.6	1.15	3.07	24.5
MCF 33-1	1.000	5.47	419.	15.1	66.0	9.69	70.2	6.98	1.11	3.13	21.6
MCF 33-2	1.000	5.02	408.	15.6	69.5	9.85	69.7	8.92	1.14	3.13	22.2
MCF 33-3	1.000	5.24	407.	16.0	67.0	9.40	67.6	9.68	1.12	3.00	23.3
MCF 33-4	1.000	5.28	333.	16.5	66.6	9.18	68.1	9.81	1.13	2.97	21.8
MCF 33-5	1.000	5.49	343.	16.1	67.5	10.3	67.3	9.78	1.11	2.98	22.5
MCF 33-6	1.000	4.94	351.	16.1	66.7	9.33	68.2	9.91	1.09	3.03	21.5
MCF 33-7	1.000	4.53	364.	15.2	67.1	9.79	70.1	7.44	1.15	3.10	22.2
MCF 34-1	1.000	3.66	293.	13.4	65.0	9.91	74.4	11.2	1.13	3.09	21.6
MCF 34-2	1.000	4.30	407.	13.5	66.8	9.57	75.4	11.1	1.16	3.08	21.8
MCF 34-3	1.000	3.41	407.	13.0	67.1	10.6	76.8	11.6	1.12	3.18	22.6
MCF 34-4	1.000	3.73	246.	12.4	68.2	9.27	93.6	11.4	1.01	3.53	91.2
MCF 35-1	1.000	5.46	395.	14.5	63.5	9.11	63.3	10.4	1.07	2.83	19.2
MCF 35-2	1.000	5.12	436.	14.6	62.9	9.56	64.8	10.3	1.12	2.87	19.1
MCF 35-3	1.000	5.41	397.	14.3	64.9	8.43	66.7	10.3	1.09	2.89	20.1
MCF 38-1	1.000	6.80	348.	12.7	67.7	10.4	76.7	11.5	1.06	3.28	23.3
MCF 38-2	1.000	4.31	342.	15.0	64.9	9.11	69.0	9.78	1.10	3.03	18.8
MCF 38-3	1.000	6.72	320.	13.2	66.6	10.3	70.8	9.98	1.11	3.04	21.2
MCF 38-?	1.000	5.80	350.	14.8	66.1	9.33	68.7	9.61	1.07	3.02	19.2
MCF 59-1	1.000	5.47	374.	14.5	67.8	9.82	68.3	10.2	1.15	3.11	22.3
MCF 59-2	1.000	5.71	336.	15.4	63.6	9.96	63.6	10.7	1.09	2.99	20.0
MCF 59-3	1.000	6.42	260.	15.3	65.8	9.37	68.2	11.2	1.09	3.07	21.3
MCF 59-4	1.000	5.18	410.	14.8	64.7	9.87	72.9	10.00	1.08	3.07	19.7
mittl. Meßfehler in %		0.079	24.	0.24	0.77	0.082	0.67	0.095	0.022	0.013	1.4
		1.6	6.7	1.6	1.1	0.8	1.0	0.9	2.0	0.4	5.6

Probe	Faktor	Hf	K %	La	Lu	Na%	Nd	Ni	Rb	Sb	Sc
MCF 22-1	1.000	5.40	1.70	36.3	0.39	1.05	31.1	52.1	103.	0.85	13.5
MCF 22-2	1.000	5.05	1.73	35.5	0.40	1.06	25.6	77.2	104.	0.93	13.5
MCF 22-3	1.000	4.65	1.56	33.4	0.38	0.80	28.3	45.7	82.8	0.60	12.4
MCF 22-4	1.000	5.23	1.53	36.5	0.40	1.00	30.9	80.8	96.8	0.82	13.5
MCF 29-1	1.000	5.41	2.28	37.4	0.42	0.59	29.9	69.6	139.	0.79	14.2
MCF 29-2	1.000	5.08	2.39	38.0	0.43	0.52	28.9	33.4	152.	0.76	14.3
MCF 29-3	1.000	4.73	2.19	33.8	0.36	0.46	27.0	65.6	139.	0.70	13.0
MCF 29-4	1.000	4.84	2.28	36.1	0.42	0.48	27.9	108.	150.	0.72	13.6
MCF 29-5	1.000	5.03	2.42	35.8	0.39	0.48	26.4	–	156.	0.75	13.6
MCF 33-1	1.000	5.08	2.34	35.2	0.38	0.66	30.3	40.6	137.	0.85	13.2
MCF 33-2	1.000	4.89	2.26	36.6	0.42	0.52	30.8	94.4	142.	0.78	13.4
MCF 33-3	1.000	4.89	2.13	35.1	0.37	0.45	29.7	155.	137.	0.77	13.2
MCF 33-4	1.000	4.62	2.11	35.1	0.44	0.44	29.6	98.5	136.	0.76	13.1
MCF 33-5	1.000	4.65	2.09	35.3	0.39	0.43	28.3	54.5	136.	0.76	13.0
MCF 33-6	1.000	4.88	2.14	34.8	0.39	0.44	26.4	41.0	143.	0.75	13.1
MCF 33-7	1.000	5.18	2.11	35.3	0.37	0.50	29.4	112.	132.	0.78	13.2
MCF 34-1	1.000	4.81	0.73	36.1	0.37	1.38	29.5	100.	47.3	0.71	13.8
MCF 34-2	1.000	4.73	0.72	37.2	0.37	1.32	32.9	29.4	43.2	0.82	13.8
MCF 34-3	1.000	5.01	0.78	36.8	0.37	1.33	33.7	81.7	47.2	0.79	14.2
MCF 34-4	1.000	5.57	0.82	36.5	0.36	1.31	17.4	–	47.3	0.81	14.5
MCF 35-1	1.000	4.57	2.40	33.4	0.34	0.47	24.9	99.6	147.	0.71	12.5
MCF 35-2	1.000	4.73	2.43	33.3	0.38	0.45	26.7	41.0	147.	0.70	12.7
MCF 35-3	1.000	4.89	2.42	34.4	0.37	0.44	29.0	60.2	150.	0.72	12.7
MCF 38-1	1.000	5.55	1.16	35.7	0.37	1.55	30.0	48.8	82.7	0.82	13.5
MCF 38-2	1.000	4.97	1.02	35.1	0.38	1.21	27.2	–	81.4	0.77	12.8
MCF 38-3	1.000	4.98	1.05	35.2	0.38	1.35	28.0	93.4	83.3	0.85	13.1
MCF 38-?	1.000	4.88	1.04	35.2	0.39	1.29	26.8	–	85.3	0.93	12.8
MCF 59-1	1.000	5.13	1.15	36.1	0.38	1.18	28.4	74.7	74.5	0.83	13.3
MCF 59-2	1.000	4.66	1.16	34.1	0.38	1.03	29.1	181.	78.9	0.75	12.9
MCF 59-3	1.000	5.22	1.20	34.8	0.40	1.09	23.6	63.7	82.9	0.88	13.4
MCF 59-4	1.000	4.96	1.05	34.5	0.40	1.12	28.6	34.1	70.0	0.80	13.1
mittl. Meßfehler in %		0.060	0.018	0.12	0.014	0.004	1.3	28.	2.2	0.019	0.020
		1.2	1.1	0.3	3.7	0.4	4.5	38.	2.0	2.4	0.1

Probe	Faktor	Sm	Ta	Tb	Th	Ti%	U	W	Yb	Zn	Zr
MCF 22-1	1.000	5.64	1.08	0.81	12.9	0.30	2.93	3.61	2.82	151.	115.
MCF 22-2	1.000	4.59	1.08	0.76	12.5	0.31	2.89	3.57	2.75	183.	88.8
MCF 22-3	1.000	4.89	0.99	0.71	11.7	0.33	2.49	2.39	2.61	83.0	68.6
MCF 22-4	1.000	5.45	1.24	0.81	13.0	0.32	2.90	2.89	2.71	116.	91.7
MCF 29-1	1.000	5.24	1.22	0.81	13.6	0.35	2.62	3.12	2.96	126.	79.2
MCF 29-2	1.000	5.21	1.14	0.82	13.3	0.52	2.60	3.23	2.97	93.7	161.
MCF 29-3	1.000	4.57	1.10	0.74	11.6	0.36	2.30	2.80	2.60	84.8	63.4
MCF 29-4	1.000	4.83	1.09	0.83	12.3	0.44	2.35	3.07	2.80	91.4	117.
MCF 29-5	1.000	4.83	1.12	0.80	12.5	0.51	2.54	3.06	2.82	91.1	108.
MCF 33-1	1.000	5.38	1.09	0.74	12.5	0.29	2.64	3.03	2.73	105.	113.
MCF 33-2	1.000	5.42	1.07	0.83	12.9	0.37	2.67	2.97	2.87	88.7	117.
MCF 33-3	1.000	5.10	1.04	0.82	12.2	0.33	2.62	2.95	2.87	88.7	121.
MCF 33-4	1.000	5.02	1.07	0.73	12.1	0.39	2.49	2.92	2.89	87.1	100.
MCF 33-5	1.000	4.92	1.06	0.78	12.3	0.30	2.52	2.71	2.74	89.1	117.
MCF 33-6	1.000	4.80	1.02	0.69	12.1	0.33	2.53	2.85	2.70	85.9	104.
MCF 33-7	1.000	5.19	1.04	0.80	13.5	0.35	2.59	2.82	2.80	95.9	114.
MCF 34-1	1.000	5.86	1.10	0.74	12.4	0.18	2.50	2.41	2.82	86.2	111.
MCF 34-2	1.000	6.15	1.15	0.77	12.9	0.32	2.69	2.70	2.79	92.5	75.3
MCF 34-3	1.000	6.13	1.09	0.77	13.1	0.37	2.92	2.75	2.66	97.4	81.4
MCF 34-4	1.000	3.81	1.18	0.78	13.6	0.61	3.46	3.23	2.68	211.	122.
MCF 35-1	1.000	4.74	1.15	0.69	11.5	0.43	2.29	2.71	3.20	90.1	96.5
MCF 35-2	1.000	4.83	1.06	0.68	11.4	0.62	2.48	3.00	2.73	84.7	69.9
MCF 35-3	1.000	4.96	1.04	0.71	12.1	0.39	2.28	2.84	2.61	80.3	77.6
MCF 38-1	1.000	5.53	1.21	0.79	13.1	0.58	2.61	3.25	2.57	103.	98.0
MCF 38-2	1.000	5.44	1.03	0.73	12.2	0.57	2.61	2.53	2.81	98.3	122.
MCF 38-3	1.000	5.00	1.08	0.77	12.4	0.51	2.48	3.26	2.69	104.	80.9
MCF 38-?	1.000	5.02	1.05	0.76	12.0	0.56	2.44	2.95	2.80	97.3	106.
MCF 59-1	1.000	5.48	1.17	0.73	12.7	0.58	2.81	2.84	2.76	97.8	102.
MCF 59-2	1.000	4.92	1.06	0.77	11.8	0.61	2.43	2.50	2.62	90.2	95.6
MCF 59-3	1.000	4.01	1.17	0.78	12.3	0.55	2.53	2.87	2.86	93.5	127.
MCF 59-4	1.000	4.93	1.01	0.73	12.1	0.56	2.59	2.90	2.81	95.4	108.
mittl. Meßfehler in %		0.013 0.2	0.031 2.8	0.042 5.5	0.066 0.5	0.065 15.	0.092 3.5	0.12 4.2	0.056 2.0	2.3 2.3	25. 24.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zur Geometrie der Probennahme . . . . .	5
3.1	Monte-Carlo-Simulationen der Verteilung relativer Unterschiede . . . . .	26
4.1	Karte der Probenfundorte in Griechenland . . . . .	28
4.2	Individuelle Vergleiche der Rohkonzentrationen . . . . .	30
4.3	Individuelle Vergleiche der korrigierten Konzentrationen . . . . .	31
4.4	Histogramme der Erdalkali-Elemente Ca und Ba . . . . .	33
4.5	Zersetzung von Calcit an der Scherbenoberfläche . . . . .	34
4.6	Histogramme der Alkali-Elemente . . . . .	36
4.7	Korrelationsdiagramme der Alkali-Elemente . . . . .	37
4.8	Unabhängigkeit der Cs-Absenkung vom Ca-Gehalt . . . . .	38
4.9	Histogramme der leichteren Seltenen Erden . . . . .	41
4.10	Histogramme der schwereren Seltenen Erden . . . . .	42
4.11	Fraktionierung der Seltenen Erden . . . . .	44
4.12	Histogramme der Actiniden Th und U . . . . .	45
4.13	Histogramme der Übergangsmetalle Sc, Ti, Cr und Fe . . . . .	47
4.14	Histogramme der Übergangsmetalle Co, Ni und Zn . . . . .	48
4.15	Histogramme der Elemente Zr, Hf, Ta und W . . . . .	50
4.16	Histogramme der Elemente As, Ga und Sb . . . . .	51
4.17	Überblick über die gemessenen Verteilungen . . . . .	52
5.1	Zu Farbe und Gefüge der gebrannten Tone . . . . .	65
5.2	Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Sesk T1 . . . . .	67
5.3	Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Midw T . . . . .	70
5.4	Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Olym T2 . . . . .	73

5.5	Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Theb T1 . . . . .	77
5.6	Veränderung der Mineralphasen beim Brand des Tones Witt T . . . . .	80
6.1	Karte der Probenfundorte in Spanien . . . . .	87
6.2	Zeichnungen der untersuchten Gefäße . . . . .	87
6.3	Abhängigkeit der Alkali-Konzentrationen vom Analcim-Gehalt . . . . .	90
6.4	Ca-Profile in den Proben aus Cal Ros de les Cabres . . . . .	91
6.5	Abnahme des Gehlenitgehalts zur Oberfläche von CRC 10 . . . . .	92
6.6	Alkali-Profile in den Proben aus Sa Mesquida . . . . .	93
6.7	Konstanz des Analcim-Gehaltes innerhalb Probe MCF 34 . . . . .	94
6.8	Alkali-Konzentrationsprofile innerhalb der Probe MCF 33 . . . . .	95
6.9	Alkali-Profile in den Proben aus Cal Ros de les Cabres . . . . .	96

# Tabellenverzeichnis

3.1	Zur Abschätzung der Größenordnung natürlicher Inhomogenitäten . . . . .	25
4.1	Zum Mineralbestand der analysierten Proben . . . . .	39
4.2	Korrelationskoeffizienten zwischen den gemessenen Elementen . . . . .	54
4.3	Simulation einer Gruppierung der Oberflächenproben . . . . .	58
4.4	Distanzen der Oberflächen- zu den Gruppen der Kernproben . . . . .	59
5.1	Zusammensetzung der verwendeten Tone . . . . .	64
5.2	Konzentrationsänderungen des Tones Sesk T1 bei Trocknung und Brand .	68
5.3	Konzentrationsänderungen des Tones Midw T bei Trocknung und Brand .	71
5.4	Konzentrationsänderungen des Tones Olym T2 bei Trocknung und Brand	74
5.5	Konzentrationsänderungen des Tones Theb T1 bei Trocknung und Brand	78
5.6	Konzentrationsänderungen des Tones Witt T bei Trocknung und Brand .	81
5.7	Konzentrationsänderungen des mit Salzwasser angerührten Tones Witt T	82
6.1	Mittelwerte und Streuungen der CRC- und MCF-Proben . . . . .	89
6.2	Zum Mineralbestand der analysierten Proben . . . . .	90





# Literaturverzeichnis

- [Ait86] Aitchison, J., 1986, *The Statistical Analysis of Compositional Data*, Chapman and Hall, London.
- [Bax01] Baxter, M. J., 2001, *Statistical modelling of artefact compositional data*, *Archaeometry* **43**, 131–147.
- [Bea89] Bearat, H., Dufournier, D., Nguyen, N., und Raveau, B., 1989, *Influence de NaCl sur la couleur et la composition chimique des pâtes céramiques calcaires au cours de leurs cuisson*, *Revue d'Archéométrie* **13**, 43–53.
- [Bea90] Bearat, H., 1990, *Etude de quelques altérations physico-chimiques des céramiques archéologiques*, Dissertation Universität de Caen.
- [Bea94] Bearat, H., und Dufournier, D., 1994, *Quelques expériences sur la fixation du phosphore par les céramiques*, *Revue d'Archéométrie* **18**, 65–73.
- [Bei90] Beier, T., 1990, *Korrektur- und Kontrollmechanismen bei der archäometrischen Neutronenaktivierungsanalyse*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.
- [Bei93] Beier, T., 1993, *Mathematische Filter bei der Herkunftsbestimmung archäologischer Keramik durch Multielementanalysen unter besonderer Berücksichtigung von Verdünnungseffekten*, Dissertation Universität Bonn.
- [Bei94] Beier, T., und Mommsen, H., 1994, *Modified Mahalanobis filters for grouping pottery by chemical composition*, *Archaeometry* **36**, 287–306.
- [Bland98] Bland, W., und Rolls, D., 1998, *Weathering – An introduction to the scientific principles*, Arnold, London u. a.
- [Brind80] Brindley, G. W., und Brown, G., Hrsg., 1980, *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*, Mineralogical Society Monograph No. **5**, London.
- [Brom76] Bromund, R. H., Bower, N. W., und Smith, R. H., *Inclusions in ancient ceramics: An approach to the problem of sampling for chemical analysis*, *Archaeometry* **18**, 218–221.
- [Bur91] Burés i Vilaseca, L., und Marquès i Sinca, A., 1991, *La vil·la romana de Cal Ros de les Cabres (El Masnou, El Maresme). Notícia de les darreres campanyes d'excavació*, *Laietània* **6**, 115–118.

- [Bux98] Buxeda i Garrigós, J., und Gurt i Esparraguerra, J. M., 1998, *La caracterització arqueomètrica de les àmfores de Can Peixau (Badalona) i la seva aportació al coneixement de la producció de Pascual 1 al territori de Baetulo*, in *El vi a l'antiguitat – economia, producció i comerç al mediterrani occidental*, Museu de Badalona, Monografies Badalonines **14**, Badalona, 193–217.
- [Bux99] Buxeda i Garrigós, J., 1999, *Alteration and contamination of archaeological ceramics: The perturbation problem*, *Journal of Archaeological Science* **26**, 295–313.
- [Bux01a] Buxeda i Garrigós, J., Kilikoglou, V., und Day, P. M., 2001, *Chemical and mineralogical alteration of ceramics from a Late Bronze Age kiln at Kommos, Crete: The effect on the formation of a reference group*, *Archaeometry* **43**, 349–371.
- [Bux01b] Buxeda i Garrigós, J., Madrid Fernández, M., und Gurt i Esparraguera, J. M., 2001, *Provenença i tecnologia de les ceràmiques de “Pisa” i d’ “Obra de Manises” del dipòsit de la Plaça Gran de Mataró*, in J. A. Cerdà i Mel-lado (Hrsg.): *La ceràmica Catalana del segle XVII trobada a la Plaça Gran (Mataró)*, Associació Catalana de ceràmica decorada i terrissa, Barcelona, 156–170.
- [Bux02] Buxeda i Garrigós, J., Mommsen, H., und Tsolakidou, A., 2002, *Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using x-ray diffraction*, *Archaeometry* **44**, 187–198.
- [Bux03] Buxeda i Garrigós, J., Cau Ontiveros, M. A., und Kilikoglou, V., 2003, *Chemical variability in clays and pottery from a traditional cooking pot production village: testing assumptions in Pereruela*, *Archaeometry* **45**, 1–17.
- [Carr02] Carretero, M. I., Dondi, M., Fabbri, B., und Raimondo, M., *The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic–chloritic clays*, *Applied Clay Science* **20**, 301–306.
- [Cogs96] Cogswell, J. W., Neff, H., und Glascock, M. D., 1996, *The effect of firing temperature on the elemental characterization of pottery*, *Journal of Archaeological Science* **23**, 283–287.
- [Coll96] Collomb, P., und Maggetti, M., 1996, *Dissolution des phosphates présents dans des céramiques contaminées*, *Revue d’Archéométrie* **20**, 69–75.
- [Cult01] Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., und de la Torre, M. J., 2001, *Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing*, *European Journal of Mineralogy* **13**, 621–634.
- [Deer92] Deer, W. A., Howie, R. A., und Zussman, J., 1992, *An introduction to the rock-forming minerals*, Pearson, Harlow.
- [Duf79] Dufournier, D., 1979, *Deux exemples de contamination des céramiques anciennes par leur milieu de conservation*, *Figlina* **4**, 69–83.

- [Forn60] Fornaseri, M., und Penta, A., 1960, *Elementi alcalini minori negli analcimi e loro comportamento nel processo di analcimizzazione della leucite*, Periodico di Mineralogia **29**, 85–102.
- [Fran80] Franklin, U. M., und Hancock, R. G. V., 1980, *The influence of post-burial conditions on trace element composition of ancient sherds*, Revue d'Archéométrie **3**, 111–119.
- [Free85] Freestone, I. C., Meeks, N. D., und Middleton, A. P., 1985, *Retention of phosphate in buried ceramics: An electron microbeam approach*, Archaeometry **27**, 161–177.
- [Free01] Freestone, I. C., 2001, *Post-depositional changes in archaeological ceramics and glasses*, in D. R. Brothwell und A. M. Pollard (Hrsg.): *Handbook of Archaeological Sciences*, John Wiley & Sons, Chichester, 615–625.
- [Gaud66] Gaudette, H. E., Grim, R. E., und Metzger, C. F., 1966, *Illite: A model based on the sorption behaviour of cesium*, The American Mineralogist **51**, 1649–1656.
- [Got78] Gottardi, G., und Obradović, J., 1978, *Sedimentary zeolites in Europe*, Fortschritte der Mineralogie **56**, 316–366.
- [Harb76] Harbottle, G., 1976, *Activation analysis in Archaeology*, in : *Radiochemistry, Vol. 3, Special Periodical Reports*, The Chemical Society, London, 33–72.
- [Hedg76] Hedges, R. E. M., und McLellan, M., 1976, *On the cation exchange capacity of fired clays and its effect on the chemical and radiometric analysis of pottery*. Archaeometry **18**, 203–207.
- [Heim81] Heimann, R. B., und Maggetti, M., 1981, *Experiments on simulated burial of calcareous terra sigillata (mineralogical change). Preliminary results*. In M. J. Hughes (Hrsg.): *Scientific studies on ancient ceramics*, British Museum Occasional Paper **19**, London, 163–177.
- [Heim89] Heimann, R. B., 1989, *Assessing the technology of ancient pottery: The use of ceramic phase diagrams*, Archaeomaterials **3**, 123–148.
- [Hein93] Hein, A., 1993, *Minimierung der Probenmenge bei der archäometrischen Neutronenaktivierungsanalyse von Feinkeramik*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.
- [Hein99] Hein, A., Mommsen, H., und Maran, J., 1999, *Element concentration distributions and most discriminating elements for provenancing by Neutron Activation Analyses of ceramics from Bronze Age Sites in Greece*, Journal of Archaeological Science **26**, 1053–1058.
- [Hein02] Hein, A., Tsolakidou, A., und Mommsen, H., 2002, *Mycenean pottery from the Argolid and Achaia – a mineralogical approach where chemistry leaves unanswered questions*, Archaeometry **44**, 187–198.

- [Höll70] Höller, H., 1970, *Untersuchungen über die Bildung von Analcim aus natürlichen Silikaten*, Contributions to Mineralogy and Petrology **27**, 80–94.
- [Jasm93] Jasmund, K., und Lagaly, G., Hrsg., 1993, *Tonminerale und Tone*, Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- [Kili88] Kilikoglou, V., Maniatis, Y., und Grimani, A. P., 1988, *The effect of purification and firing of clays on trace element provenance studies*, Archaeometry **30**, 37–46.
- [Lem81] Lemoine, C., Meille, E., Poupet, P., Barrandon, J. N., und Borderie, B., 1981, *Etude de quelques alterations de composition chimique de céramiques en milieu marin et terrestre*, Revue d'Archéométrie, Suppl. S (XXème Symp. Int. Arch.), 349–360.
- [Lev64] Levin, E. M., Robbins, C. R., und McMurdie, H. F., 1964, *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- [Magg81] Maggetti, M., 1981, *Composition of Roman pottery from Lousonna (Switzerland)*, in M. J. Hughes (Hrsg.): *Scientific studies on ancient ceramics*, British Museum Occasional Paper **19**, London, 33–49.
- [Magg01] Maggetti, M., 2001, *Chemical analyses of ancient ceramics: What for?*, Chimia **55**, 923–930.
- [Mars99] Marshall, C. P., und Fairbridge, R. W., Hrsg., 1999, *Encyclopedia of Geochemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London.
- [Mas85] Mason, B., und Moore, C. B., 1985, *Grundzüge der Geochemie*, Ferdinand Enke Publishers, Stuttgart.
- [Matt96] Matthes, S., 1996, *Mineralogie*, Springer, Berlin u. a.
- [Midd88] Middelburg, J. J., van der Weijden, C. H., und Woittiez, J. R. W., 1988, *Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks*, Chemical Geology **68**, 253–273.
- [Mom86] Mommsen, H., 1986, *Archäometrie*, Teubner, Stuttgart.
- [Mom87] Mommsen, H., 1987, *Teilcheninduzierte Röntgenfluoreszenzanalyse und Neutronenaktivierungsanalyse in der Archäometrie*, Habilitationsschrift Universität Bonn, Bonn.
- [Mom01] Mommsen, H., Gauß, W., Hiller, St., Ittameier, D., und Maran, J., 2001, *Charakterisierung Bronzezeitlicher Keramik von Ägina durch Neutronenaktivierungsanalyse*, in E. Pohl, U. Recker und C. Theuner (Hrsg.): *Archäologisches Zellenwerk, Beiträge zur Kulturgeschichte in Europa und Asien, Internationale Archäologie - Studia Honoraria 16, Festschrift Helmut Roth*, Raden/Westfalen, 79–96.
- [Möll86] Möller, P., 1986, *Anorganische Geochemie*, Springer, Berlin u. a.

- [Moor97] Moore, D. M., und Reynolds Jr., R. C., 1997, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford.
- [Muan79] Muan, A., 1979, *Crystallisation in silicate systems*, in H. S. Yoder (Hrsg.): *The evolution of the igneous rocks*, Princeton University Press, New Jersey, 77–132.
- [Muns54] *Munsell Soil Color Charts*, 1954, Baltimore.
- [Nesb79] Nesbitt, H. W., 1979, *Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite*, *Nature* **279**, 206–210.
- [Noll91] Noll, W., 1991, *Alte Keramiken und ihre Pigmente*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- [Olin78] Olin, J. S., Harbottle, G., und Sayre, E. V., 1978, *Elemental compositions of Spanish and Spanish-colonial majolica ceramics in the identification of provenience*, in *Advances in Chemistry Series*, **177**, American Chemical Society, Washington, DC, 200–229.
- [Perl69] Perlman, I., und Asaro, F., 1969, *Pottery analysis by neutron activation*, *Archaeometry* **11**, 21–52.
- [Pic76] Picon, M., 1976, *Remarques preliminaires sur deux types d'alteration de la composition chimique des céramiques au cours du temps*, *Figlina* **1**, 159–166.
- [Pic91] Picon, M., 1991, *Quelques observations complementaires sur les alterations de composition des céramiques au cours du temps: Cas de quelques alcalins et alcalino-terreux*, *Revue d'Archéométrie* **15**, 117–122.
- [Rice87] Rice, P. M., 1987, *Pottery analysis. A sourcebook*, University of Chicago Press, Chigago, London.
- [Rinn97] Rinne, H., 1997, *Taschenbuch der Statistik*, Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt a. M.
- [Roll93] Rollinson, H., 1993, *Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation*, Pearson, Harlow.
- [Rös91] Rösler, H. J., 1991, *Lehrbuch der Mineralogie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Rott81] Rottländer, R. C. A., 1981, *Über die Veränderungen von Elementkonzentrationen in keramischen Scherben während der Bodenlagerung, Teil I*, *Sprechsaal* **114**, 742–745.
- [Rott82] Rottländer, R. C. A., 1982, *Über die Veränderungen von Elementkonzentrationen in keramischen Scherben während der Bodenlagerung, Teil II*, *Sprechsaal* **115**, 210–218.

- [Rott83] Rottländer, R. C. A., 1983, *Über die Veränderungen von Elementkonzentrationen in keramischen Scherben während der Bodenlagerung, Teil III*, Sprechsaal **116**, 571–577.
- [Rott89] Rottländer, R. C. A., 1989, *Verwitterungserscheinungen an Keramik*, Archaeologica Venatoria, Tübingen.
- [Sege80] Segebade, C., und Lutz, G. J., 1980, *Photon Activation Analysis of ancient Roman pottery*, in E. A. Slater und J. O. Tate (Hrsg.): *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection (Edinburgh, 1976)*, National Museum of Antiquities of Scotland, 20–49.
- [Schn78] Schneider, G., 1978, *Anwendung quantitativer Materialanalysen auf Herkunftsbestimmungen antiker Keramik*, Berliner Beiträge zur Archäometrie **3**, 63–122.
- [Schn91] Schneider, G., 1991, *Transition entre les cultures néolithiques de Sesklo et Dimini: Recherches minéralogiques, chimiques et technologiques sur les céramiques et les argiles*, Bulletin de Correspondance Hellenique **CXV**, 1–64.
- [Schw00] Schwedt, A., 2000, *Aktualisierungen am Verfahren der archäometrischen Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und Analyse einer spätgotischen Steinzeuggruppe mittels NAA*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.
- [Shan76] Shannon, R. D., 1976, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica, Sect. A, **32**, 751–767.
- [Soet72] De Soete, D., Gijbels, R., und Hoste, J., 1972, *Neutron Activation Analysis*, Wiley-Interscience, London.
- [Stos00] Stosch, H.-G., 2000, *Geochemie der Seltenen Erden*, Skriptum zu Vorlesungen am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Köln 1988-1993, Köln.
- [Thie92] Thierrin-Michael, G., 1992, *Römische Weinamphoren — Mineralogische und chemische Untersuchungen zur Klärung ihrer Herkunft und Herstellungsweise*, Dissertation Universität Fribourg.
- [Tubb80] Tubb, A., Parker, A. J., und Nickless, G., 1980, *The analysis of Romano-British pottery by Atomic Absorption Spectrophotometry*, Archaeometry **22**, 153–171.
- [Wede69] Wedepohl, K. H., Hrsg., 1969, *Handbook of Geochemistry I*, Springer, Berlin u. a.
- [Wede78] Wedepohl, K. H., Hrsg., 1978, *Handbook of Geochemistry II*, Springer, Berlin u. a.

- [Weig77] Weigand, P. C., Harbottle, G., und Sayre, E., 1977, *Turquoise sources and source analysis: Mesoamerica and the southwestern USA*, in T. K. Earle und J. E. Ericson (Hrsg.): *Exchange Systems in Prehistory, Studies in Archaeology*, Academic Press, New York, 15–34.
- [Wirs75] Wirsching, U., 1975, *Experimente zum Einfluß des Gesteinsglas-Chemismus auf die Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung*, Contributions to Mineralogy and Petrology, 117–124.
- [Wois00] Woisetschläger, G., Dutz, M., Paul, S., und Schreiner M., 2000, *Weathering phenomena on naturally weathered potash-lime-silica-glass with medieval composition studied by Secondary Electron Microscopy and Energy Dispersive Microanalysis*, Microchimica Acta **135**, 121–130.
- [Zach03] Zacharias, N., Buxeda i Garrigós, J., Mommsen, H., Schwedt, A., und Kiklikoglou, V., 2003, *The effect of post burial alterations of ceramics on the Tl/Osl dating*, in S. di Pierro, V. Serneels und M. Maggetti (Hrsg.): *Ceramic in the Society. Proceedings of the 6th European Meeting on Ancient Ceramics – Fribourg, Switzerland, 3 - 6 October 2001*, Univerität Fribourg, 335–343.
- [Zend98] Zender, G., 1998, *Untersuchung griechischer Tone mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.





# Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem langjährigen Betreuer, Herrn Prof. Dr. H. Mommsen, für die Anregung und die intensive Unterstützung dieser Arbeit, aber auch die freundschaftliche Zusammenarbeit in zahlreichen Projekten der letzten Jahre, die über diese Arbeit hinaus gingen. Ohne ihn wäre ich wohl nie auf die Idee gekommen, in der Archäometrie zu arbeiten.

Herrn Prof. Dr. P. David danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Den ehemaligen Mitgliedern der Archäometrie-Arbeitsgruppe, Dr. Th. Beier und Dr. A. Hein danke ich für Anregungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit, sowie ihre Vorarbeit in der Gruppe, ohne die die NAA in Bonn heute nicht so erfolgreich einsetzbar wäre. Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau A. Weygandt für ihre Einführung in die experimentelle Methodik der Bonner NAA, sowie bei ihr und Dr. N. Zacharias für die freundschaftliche Zusammenarbeit und zahlreiche Anregungen.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Beck am Institut für anorganische Chemie für die Überlassung des Diffraktometers, das einen wichtigen Teil dieser Arbeit erst möglich gemacht hat. Besonders hervorheben möchte ich Herrn A. Roloff für sein organisatorisches Talent im Zusammenhang mit dem Transport der Anlage und zahlreiche Hilfestellungen bei ihrer Inbetriebnahme.

Ebenfalls besonders bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern unseres Institutes A. D'Hein, H. Lenz, R. Moritz, sowie Dr. R. Vianden, ohne die die schnelle und unkomplizierte Inbetriebnahme nicht möglich gewesen wäre.

Auch den übrigen Mitgliedern des Instituts danke ich für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima. Besonders hervorheben möchte ich die Mitglieder der Arbeitsgruppen Dr. R. Viandens, Prof. Dr. M. Forkers und Prof. Dr. K. Maiers, ohne deren praktische Hilfe – wie z. B. durch die Überlassung des Ofens – große Teile dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Weiterhin danke ich Frau Dr. V. Kohl (Münster), Frau Dr. M. Daszkiewicz und Herrn Dr. G. Schneider (Berlin), sowie besonders Herrn Dr. J. Buxeda i Garrigós und der ganzen Archäometrie-Arbeitsgruppe der Universität Barcelona für ergänzende Untersuchungen, Diskussionen und Anregungen im Zusammenhang mit den Proben aus Kap. 5 und 6.

Auf archäologischer Seite danke ich insbesondere Frau Dr. E. Hähnel (Kommern) für die gute Zusammenarbeit in zahlreichen Projekten, die diese Arbeit begleitet haben.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Rathgen-Forschungslabors der Staatlichen Museen Preußischer Kulturbesitz Berlin, die mein aufkeimendes Interesse an der Archäometrie 1999 durch die Möglichkeit eines Praktikums bereitwillig unterstützt und vermehrt haben.

Last, but not least danke ich meinen Eltern, meiner Schwester, meiner Tante, sowie meinen Freunden für ihre vielfältige Unterstützung und Förderung, ohne die mein Studium und diese Arbeit so nicht möglich gewesen wären.