

Neue Perspektiven für die Keramikanalytik

Zur Evaluation der portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) als neues Verfahren für die geochemische Analyse von Keramik in der Archäologie

Markus Helfert – Oliver Mecking – Franziska Lang – Hans-Markus von Kaenel

1 Einleitung

Die Materialanalytik hat in den vergangenen Jahren innerhalb der Keramikforschung ständig an Bedeutung gewonnen. Durch den Einsatz von naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden ist ein wesentlicher wissenschaftlicher Erkenntniszuwachs zur Herstellungstechnik und zur Herkunft von keramischen Fundobjekten erzielt worden¹. Bei der Aufarbeitung von Befunden und Funden aus Produktionsstätten sind mineralogisch-geochemische Untersuchungen inzwischen zum festen Bestandteil der Charakterisierung von Keramikerzeugnissen geworden². Materialuntersuchungen spielen dagegen bei der Vorlage von Keramik aus Siedlungen und Nekropolen nur selten eine Rolle. Lediglich für spezielle Fragestellungen wurden kleinere Analyseserien durchgeführt³.

Für die geochemische Charakterisierung und Herkunftsbestimmung⁴ von Keramik finden neben den etablierten Methoden, wie z. B. der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA)⁵ und der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)⁶ in zunehmendem Maße die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) Verwendung⁷. Zwei weitere Verfahren zur Charakterisierung von Keramik sind die in den vergangenen zehn Jahren entwickelte Matrix Grouping by Refiring-Analyse (MGR-Analyse)⁸ und die Klassifikation durch Analyse der Tonmatrix⁹. Seit wenigen Jahren liefern die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) und die ICP-MS zusammen genommen ein mit der NAA vergleichbar großes Elementspektrum mit niedrigen Nachweisgrenzen für einzelne Spurenelemente. Insbesondere die in kleinen Konzentrationen auftretenden Seltenen Erden-Elemente sind wichtig für die Charakterisierung von lokalen geochemischen Referenzgruppen, beispielsweise für vorgeschichtliche Fundplätze¹⁰. Gemeinsam ist den genannten geochemischen Analyseverfahren, dass sie einen vergleichsweise hohen Arbeitsaufwand für Probenentnahme, Aufbereitung der Probe und Durchführung der Analyse im Labor erfordern und damit zeit- und kostenintensiv sind. Die Zahl der im Rahmen eines einzelnen Forschungsvorhabens durchführbaren Analysen ist daher in der Regel eng begrenzt. Fragen nach den Verhältnissen von

¹ Vgl. den Rückblick von TITE 2008.

² Vgl. etwa zum Rhein-Main-Neckar-Gebiet in römischer Zeit BIEGERT 1999; HEISING 2007; BIEGERT ET AL. 2009; HELFERT 2010.

³ Z. B. HENSEN/SCHNEIDER 2009.

⁴ Zu den Methoden MOMMSEN 1986, 150 ff.; RICE 1987, 413 ff.; WILSON/POLLARD 2001, 507 ff.; MOMMSEN 2007, 181 ff.; MAGGETTI 2008, 92 ff.

⁵ WITHMORE/YOUNG 1957.

⁶ DODSON/SAYRE 1957.

⁷ MALLORY-GREENOUGH ET AL. 1998; HEIN ET AL. 2002; KENNETT ET AL. 2002; SWART 2005.

⁸ DASZKIEWICZ/SCHNEIDER 2001.

⁹ RADBAUER 2003.

¹⁰ RAMMINGER ET AL. 2010.

Produktion, Distribution und Konsumtion von Keramik, die aus der sich Schritt für Schritt als eigenes breites Forschungsfeld etablierenden Wirtschaftsarchäologie heraus formuliert werden, können unter den gegebenen Verhältnissen nicht auf der erforderlichen Grundlage diskutiert werden. Zudem zeichnen sich neue Perspektiven für die Erforschung der Keramiktechnologie ab, die jedoch ebenfalls größere Datenmengen voraussetzen. Aus diesen Gründen ist es zunehmend notwendig, nach Alternativen zu den bisherigen Verfahren, Analysedaten zu generieren, zu suchen¹¹. Zusammen mit der Weiterentwicklung der genannten Analyseverfahren sind die Probenserien stetig gewachsen. Dies erfordert für deren Auswertung den Einsatz multivariater statistischer Verfahren¹². Aufgrund der Verfügbarkeit entsprechender Softwarepakete werden für die Klassifikation von geochemischen Daten und die Herkunftsbestimmung Hauptkomponenten-, Cluster- und Diskriminanzanalysen angewendet.

Seit etwa 20 Jahren ist die Entwicklung portabler Röntgenfluoreszenzspektrometern vorangeschritten, so dass heute eine Reihe von Systemen kommerziell für verschiedene Anwendungsbereiche zur Verfügung steht¹³. Die besonders für *in situ*-Verfahren entwickelten Instrumente wurden in den vergangenen Jahren beispielsweise bei planetaren Weltraummissionen¹⁴, der Untersuchung von Böden und geologischen Aufschlüssen¹⁵, Metalllegierungen¹⁶ sowie von Kunstwerken eingesetzt¹⁷. Relativ jung ist die Anwendung der portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) im Bereich der Archäometrie, obwohl bereits in den 1970er Jahren erste Instrumente erprobt und in den 1990er Jahren weiterentwickelte Geräte an verschiedenen Materialien getestet wurden¹⁸. Das Ergebnis einer im Oktober des Jahres 2008 durchgeführten Teststudie zeigte das große Potential einer Anwendung der P-ED-RFA für die Untersuchung archäologischer Keramik auf¹⁹. Nach einer großen Anzahl von Einzelanalysen an verschiedensten Keramikarten – die Verf. haben bisher rund 4000 Messungen durchgeführt – und neuen systematischen Vergleichsmessungen, über die im Folgenden berichtet wird, erscheint die P-ED-RFA ein geeignetes Verfahren zu sein, um umfangreiche Probenserien im Verbund mit konventionellen Analysemethoden geochemisch zu charakterisieren.

2 Anlass für die Evaluation

Angesichts der guten und ermutigenden Analyseergebnisse der genannten Teststudie galt es, die Möglichkeiten und Grenzen der P-ED-RFA genauer zu untersuchen²⁰. Es sollte deshalb in einer größeren Analyseserie ermittelt werden, welche Leistungsfähigkeit und welchen Wirkungsbereich das verwendete Instrument der Firma Thermo Scientific Niton besitzt. Darüber hinaus sollte festgestellt werden, welchen Einfluss die unterschiedliche Größe der nichtplastischen Bestandteile auf das Messergebnis hat. Studien, die die Evaluierung von portablen Röntgenfluoreszenzanalysatoren für

¹¹ Zu den wesentlichen Voraussetzungen für die Einführung neuer Analyseverfahren vgl. TITE 2001, 447 f.

¹² POLLARD 1986, 56 ff.

¹³ Vgl. das Vorwort von POTTS/WEST 2008.

¹⁴ FRASER 2008, 247 ff.

¹⁵ LIANGQUAN 2008, 141 ff.

¹⁶ PIOREK 2008, 98 ff.

¹⁷ CESAREO ET AL. 2008, 206 ff.

¹⁸ Vgl. WILLIAMS-THORPE 2008, 175 f.; LUTZ/PERNICKA 1996, 313 ff.

¹⁹ BÖHME/HELFERT 2010.

²⁰ Zum Einsatz der P-ED-RFA s. die Pionieruntersuchung von MORGENSTERN/REDMOUNT 2005.

die Analyse von archäologischer Keramik zum Gegenstand haben, fehlen bislang. Vergleichsmessungen mit Instrumenten anderer Hersteller sind ebenso ein Desiderat. Wesentlich für die zukünftige Verwendung der P-ED-RFA ist die Vergleichbarkeit der gewonnenen Messdaten mit denen aus etablierten Analyseverfahren. Mit den hier vorgestellten theoretischen und praktischen Untersuchungen zu systematischen und zufälligen Messabweichungen möchten wir nicht nur eine Lücke schließen, sondern auch einen Beitrag für die weiteren Forschungen mit portablen Röntgenfluoreszenzspektrometern leisten. Denn bevor die P-ED-RFA im großen Maße in der Keramikforschung eingesetzt wird, sollte das gesamte Verfahren vollständig getestet worden sein. Daher wurden 180 Keramikfragmente für Vergleichsmessungen zwischen μ -RFA/ICP-MS und P-ED-RFA ausgewählt und analysiert.

3 Messobjekte

Für die Studie wurden Keramikscherben aus vier verschiedenen archäologischen Projekten von sieben unterschiedlichen Fundorten herangezogen. Sie decken einen Zeitraum vom Frühneolithikum bis ins 3. Jh. n. Chr. ab. Neben der Untersuchung verschiedener Warenarten, wie zum Beispiel Keramik, die mit Sand oder Kalk gemagert ist, war es für die Probenauswahl wichtig, Keramiken unterschiedlicher Zeiträume und technologischer Entwicklungsstufen zu analysieren. Hierdurch sollte geklärt werden, ob der Einsatz der P-ED-RFA für unterschiedliche Keramiken bzw. Keramiktechnologien angewendet werden kann. Im Einzelnen handelt es sich um Material aus folgenden Projekten:

1. DFG-Langzeitprojekt „Archäologische, numismatische und naturwissenschaftliche Forschungen zum keltisch-römischen Heiligtum und Oppidum auf dem Martberg und Hüttenberg bei Pommern und Karden an der Untermosel“ (Antragsteller: Dr. H.-H. Wegner, Prof. Dr. A. Haffner, Prof. Dr. H.-M. v. Kaenel)
2. DFG-Projekt „Siedlung und Grubenanlage Herxheim b. Landau“ (Antragsteller: Dr. A. Zeeb-Lanz, Prof. Dr. A. Zimmermann)
3. Dissertationsprojekt „Die Siedlung von Mühlberg, Lkr. Gotha, und das Gräberfeld von Wechmar, Lkr. Gotha – Studie zur Besiedlung in einer westthüringischen Kleinregion während der Römischen Kaiserzeit und der Völkerwanderungszeit“ (Th. Schierl M.A., Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)
4. Gispersleben „Auswertung der Grabungsergebnisse der Grabung Erfurt-Gispersleben mit dem Fund des bernburgerzeitlichen Töpferofens“ (Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Weimar)

3.1 Kurze Charakterisierung der Proben²¹

3.1.1 Projekt 1 „Martberg“

Bei der analysierten Keramik aus dem Martberg-Projekt (insges. 52 Exemplare) handelt es sich in erster Linie um sogenannte Terra Nigra, eine reduzierend gebrannte Feinkeramik, der Zeitspanne vom letzten Viertel des 1. Jh. v. bis zur Mitte des 1. Jh. n. Chr.²². Neben Funden aus dem Bereich des spälatènezeitlichen Oppidums und kaiserzeitlichen Heiligtums auf dem Martberg (31 Exemplare) sowie Produktionsabfällen aus den Töpfereien von Karden am Fuße des Martbergs (18 Exemplare), die als lokale Referenzgruppe dienen, flossen in die Analyseserie auch importierte Feinkeramiken ein (3 Exemplare)²³. Nach Ausweis des geochemischen Fingerabdrucks stammen die aus Kaolin gefertigten Gefäße aus Töpfereien der Region um Reims. Die Keramik vom Martberg umfasst sowohl feintonige Drehscheibenware als auch unterschiedlich stark mit Sand gemagerte Grobkeramik²⁴.

3.1.2 Projekt 2 „Herxheim“

Die Keramikproben aus dem Projekt „Herxheim“ stammen sowohl aus dem jüngerbandkeramischen Grubenwerk von Herxheim bei Landau in Rheinland-Pfalz (24 Exemplare) als auch von den Lesefundplätzen Essingen (5 Exemplare) und Hochstadt (6 Exemplare)²⁵. Es handelt sich bei den 35 Scherben um qualitätvolle und gut erhaltene, freigeformte Feinkeramik der sogenannten Pfälzer Regionalgruppe, die in den Horizont der jüngsten Bandkeramik datiert²⁶. Anhand der makro- und mikroskopischen Charakterisierung der Proben ließen sich unterschiedliche Rezepturen für die Herstellung der Feinkeramik erkennen. Neben dem Gros der Scherben, das eine feine Tonmatrix besitzt, konnte vereinzelt eine Sand- oder Kalkmagerung mit Muschelkalk sowie die Zugabe von Schamotte nachgewiesen werden.

3.1.3 Projekt 3 „Mühlberg“

Bei der Keramik aus der germanischen Siedlung von Mühlberg (Thüringen) handelt es sich um Drehscheibenkeramik des 3. Jh. n. Chr. Fragestellung des Projekts ist, inwieweit die in Mühlberg gefundene Keramik aus den germanischen Töpfereien des nahe gelegenen Haarhausen stammen, wo in der späten römischen Kaiserzeit Drehscheibenware nach provinzialrömischem Vorbild produziert wurde²⁷. Die untersuchten 26 Scherben weisen keine gröberen Sand- oder Kalkmagerungspartikel auf und

²¹ Die Liste der in dieser Studie analysierten Proben mit den entsprechenden Messergebnissen ist als Tabelle 8 dem Artikel beigelegt.

²² Zum Fundmaterial der ersten Probenserie aus den Lehmentnahmegruben vgl. NICKEL ET AL. 2008, 490–547.

²³ MECKING 1999.

²⁴ Die Publikation der geochemischen Untersuchungen zur Keramik vom Martberg wird in dem in Vorbereitung befindlichen Band „Martberg. Heiligtum und Oppidum der Treverer, 2“ erscheinen.

²⁵ Vgl. RAMMINGER ET AL. 2010, 51 ff. Von Scherbe Ker 070 lag für die P-ED-RFA-Messung kein Material vor, da die gesamte Probe bereits für die ICP-MS und μ -RFA pulverisiert worden war.

²⁶ RAMMINGER ET AL. 2010, 54 ff.

²⁷ DUŠEK 1992.

entsprechen in ihrer Art und Fabrikation Terra Nigra, wie sie aus den Nordwestprovinzen des Römischen Reichs bekannt ist.

3.1.4 Projekt 4 „Gispersleben“

Die untersuchten Scherben aus Erfurt-Gispersleben sind Bestandteil eines Projektes des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie. Dieses umfasst die archäometrische Untersuchung der Keramik aus der Siedlung Gispersleben mit einem Töpferofen der spätneolithischen Bernburger Kultur, der im Jahr 2001 entdeckt wurde, und weiterer keramischer Funde aus angrenzenden neolithischen Siedlungen²⁸. Insgesamt standen 67 Scherben des Projekts aus Erfurt-Gispersleben, Erfurt-Mittelhausen und Erfurt-Stadt für die P-ED-RFA-Messungen zur Verfügung. Die freigeformten Gefäße weisen zum größten Teil eine sehr grobe Magerung mit Quarzbruch auf und sind im Gegensatz zur Feinkeramik aus den zuvor genannten Projekten als Grobkeramik einzustufen.

3.1.5 Bilanz

Mit den ausgewählten Proben aus den vier beschriebenen Projekten lagen für die geochemischen Vergleichsmessungen insgesamt 180 Scherben unterschiedlicher Herstellungstechnik und Magerungskomponenten vor. Es handelt sich um Keramik, die für vor- und frühgeschichtliche bzw. römische Fundplätze in Deutschland typisch ist.

4 Analysen mittels μ -RFA/ICP-MS

Die Analyse der ausgewählten Keramikfragmente erfolgte im Zeitraum zwischen 2006 und 2009 im Archäometrie-Labor des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie Weimar unter der Leitung von Dr. Oliver Mecking. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde unter Anwendung der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) bestimmt.

Begonnen wird bei der Probenaufbereitung zunächst mit dem Abbrechen eines kleinen Stückes von der Scherbe. Darauf folgt die Entfernung der Oberfläche durch Sandstrahlen. Nach dem Mahlen der Probe (Pulverisette 7) wird bei 800°C der Glühverlust ermittelt. Die Probe wird daraufhin als Mikrowellenaufschluss mit Flusssäure in Lösung gebracht. Hierbei werden 100 mg geglühter Probe mit 4 ml hochreiner, konzentrierter HF, 1,5 ml hochreiner HNO₃ und 0,5 ml HClO₄ versetzt und in der Mikrowelle (Multiwave 3000) innerhalb von drei Stunden bei 240°C aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen der Gefäße wird die Flusssäure abgeraucht. Bei diesem Schritt wird auch das Silicium aus der Lösung entfernt. Anschließend werden die Proben aufgefüllt und mit Hilfe eines Elan DRC-e analysiert. Folgende 28 Elemente wurden gemessen: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, La, Li, Lu, Nd, Ni, Pb, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn.

²⁸ MECKING 2010, 117 ff.

Um die Güte des Aufschlusses zu kontrollieren, werden insgesamt 22 unterschiedliche Standards gemessen. Es handelt sich hierbei um STSD-1, STSD-2, Till-2, SARM 69, Theistungen, Plessa, Gorrenberg, Thierfeld, Tibet Soil, GBWO7411, GBWO 7421, ein eigener Hausstandard und Standards, die von Herrn Dr. Schneider, Berlin, dem Archäometrielabor in Weimar zur Verfügung gestellt wurden. Diese sind Arc-URS, PAN-BTO. W-2, TB, FT-1, Greissen GNA, TSST, FK Feldspat (Kahla), MG20, GM.

Zirkon lässt sich mit dem oben genannten Aufschluss nicht sicher bestimmen, da dieser für Zirkon nicht vollständig ist. Die Schwankungen für die Elemente K, Na, Al, Ti sowie Si, welches aus dem Rest berechnet wird, sind teilweise für die Auswertungen zu hoch. Deshalb wurde zusätzlich aus dem geglähten Pulver eine Tablette gepresst und an einer Micro-RFA (Eagle III) gemessen. Dazu wurde mit dem Mikro-röntgenstrahl eine größere Fläche gescannt. Auf diese Weise erfolgte eine Bestimmung der 13 Elemente Na, P, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr. Insgesamt konnten mit den beiden unterschiedlichen Messverfahren 41 Elemente bestimmt werden.

5 Analyseverfahren P-ED-RFA

5.1 Messgerät

Bei dem für die Vergleichsuntersuchung verwendeten portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer handelt es sich um ein Niton XL3t 900S GOLDD (Geometrically Optimized Large Area Drift Detector) des Fachgebiets Klassische Archäologie der Technischen Universität Darmstadt. Als Anregungsquelle ist im Instrument eine Röntgenröhre mit Ag-Anode (50 KV/2W/100 μ A maximal) eingebaut. Die Röntgenfluoreszenzstrahlung wird mit einem Silizium-Drift-Detektor (SDD) detektiert. Dieser besitzt eine Fläche von 25 mm² und eine Zählrate (output) von ca. 180.000 cps. Die Auflösung beträgt ca. 160 eV. Für die Messungen wurde der NITON spezifische Messmodus „Mining/Mineralien Cu/Zn“ verwendet. Dieser ist für silikatische Matrices unter Berücksichtigung der Elemente Kupfer und Zink vorgesehen. Die Grundkalibrierung für den Miningmodus erfolgt über die Fundamentalparameter an Reinelementstandards. Vor der Verwendung des Instruments an Keramikproben erfolgte im Labor der Firma AnalytiCON-Instruments, Rosbach v.d.H, eine Feinkalibrierung, bei der die Messparameter speziell auf die Matrix von Keramik abgestimmt wurden²⁹. Geschieht dies nicht, sind später bei der Messung der quantitativen Elementzusammensetzung Abweichungen zwischen gemessenem und wahren Wert möglich. Mit Hilfe zusätzlicher Messungen von Referenzproben, deren chemische Zusammensetzung bekannt ist, können systematische Messabweichungen erkannt und der gerätespezifische Offset korrigiert werden. Hierzu wurde im Vorfeld der eigentlichen Messungen eine Auswahl von 140 Proben unterschiedlicher Fein- und Grobkeramik als Referenz mit bekannten Elementkonzentrationen aus den römischen Töpfereien von Groß-Gerau analysiert³⁰. Es sind zurzeit mit dem oben genannten Instrument acht Haupt- und neun Spurenelemente messbar. Hierzu zählen Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, K, P, V, Cr, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba. Bei entsprechend höheren

²⁹ BÖHME/HELFERT 2010, 18; zur Korrektur der Matrix-Effekte von unebenen Oberflächen MARKOWICZ 2008, 25 f.

³⁰ HELFERT 2010, 247 ff.

Konzentrationen in der Keramikprobe über den Nachweisgrenzen erweitert sich das Spektrum der Spurenelemente auf dreizehn (S, Ni, Cu, Pb).

5.2 Durchführung der Messungen und Wiederholbedingungen

Die Analyse mittels P-ED-RFA erfolgte im Jahr 2009. Alle Messungen wurden in geschlossenen Räumen bei einer Zimmertemperatur von 20 bis 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45 bis 55 Prozent durchgeführt. Die Scherben sind an der Luft getrocknet und waren vor den Messungen in Kartons und Plastikbeuteln aufbewahrt. Bei der Durchführung der Messungen wurde sorgfältig darauf geachtet, dass das Messfenster des Röntgenfluoreszenzanalysators mit einem Durchmesser von 8 mm nicht auf Stellen aufsaß, die z. B. aufgrund der Bodenlagerung Anhaftungen oder Verkrustungen auf der Scherbenoberfläche aufwiesen. Deshalb wurde generell nur an frischen Brüchen gemessen. Hierdurch wurde verhindert, dass „fremdes“, nicht zum Scherben gehörendes Material in den Messstrahl geraten konnte. Die Messzeit betrug pro Scherbe in der Regel vier Minuten. Dies geschah in Abhängigkeit der vier Messfilter, die für unterschiedliche Energiebereiche des Röntgenspektrums verwendet werden und die jeweils für eine Messzeit von mindestens 60 Sekunden kalibriert sind. An einem Arbeitstag waren zwischen 50 und 80 Messungen möglich.

5.3 Zufällige Messabweichung (DIN 1319-1: 1995-01, 12)

Die zufällige Messabweichung wird vom Niton XL3t 900S GOLDD unmittelbar während der Messung berechnet und im Instrument zum Messwert angezeigt. Sie enthält zunächst in einem ersten Schritt den zählstatistischen Beitrag zur Ergebnisunsicherheit. Dieser errechnet sich als die Quadratwurzel der gemessenen Netto-Impulszahl (der Röntgenquanten) für das jeweilige Element und wird als Standardabweichung (σ) angegeben. In einem weiteren Schritt wird über die Fundamentalparameter-Kalibrierung auch eine Überlappungs- und Matrix-Korrektur (Absorptions- und Fluoreszenz-Korrektur von jedem Element auf jedes Element der Kalibrierung) durchgeführt. Hierdurch errechnet das Instrument für jede Probe entsprechend der „scheinbaren“ Konzentrationen aller Elemente über eine Formel mit den für die Elementgehalte spezifischen Koeffizienten der Matrixkorrektur in einer Iteration die „wahren (angezeigten) Elementkonzentrationen“. Nach dieser Formel und mit den für diese Messung spezifischen Fundamentalparameter-Koeffizienten wird nun die oben genannte zählstatistische Abweichung (σ) für jedes Element so lange durch die Berechnung geschickt, bis der zählstatistische Fehler jedes Elements auf die Errechnung des Elementgehalts jedes anderen Elements berücksichtigt ist. Dadurch ergibt sich für jedes Element ein Resultat und ein Fehler (σ), der nicht nur von der Zählstatistik dieses Elementes, sondern auch vom Einfluss der Zählstatistik aller anderen Elemente abhängt. Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

Die Impulszahl für Eisen (Fe) sei 10.000 counts, somit ist die Quadratwurzel und damit Sigma (σ) = 100 counts. Die Zählrate für Mangan (Mn) sei 1.000 counts, somit ist die Quadratwurzel und damit Sigma (σ) \approx 32 counts. Die im Instrument angezeigte Messabweichung für Fe ist dann nicht einfach nur \pm 100 counts (oder cps/uA bzw. umgerechnet über die Sensitivität auf den Elementgehalt), sondern es wird auch der Einfluss berücksichtigt, welche \pm 32 counts von Mn (über die Absorptionskor-

rektur von Mn auf Fe) auf den Gehalt von Fe haben. Dies ist zu übertragen auf alle Elemente der Berechnung.

Mit diesem Verfahren versucht Niton einen realistischen Fehler der Impulsstatistik nicht nur für ein Element allein zu betrachten, sondern über alle Elemente in der Berechnung auszugeben. Ob das Ergebnis als 1-Sigma, 2-Sigma, oder 3-Sigma angezeigt wird, kann im Instrument eingestellt werden und korrespondiert so zum Vertrauensbereich (68,27 %, 95,45 %, oder 99,73 %).

5.4 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision charakterisiert das Messverfahren durch die Betrachtung des Grades der Übereinstimmung zwischen Ergebnissen unabhängiger Messungen desselben Messobjekts (Probe). Hierbei gilt die Bedingung, dass die Messungen (a) mit demselben Messverfahren (b) vom selben Bearbeiter (c) mit demselben Instrument (d) am selben Ort (e) unter denselben Versuchsbedingungen (f) mit Wiederholung der Messungen innerhalb kurzer Zeitintervalle geschehen.

Für die Bestimmung der Wiederholpräzision des innerhalb der Studie verwendeten Analysators wurde zunächst an Probe Ker 204, einer tongrundig glattwandigen Drehscheibenkeramik aus dem Projekt Mühlberg eine achtzehnfache Wiederholungsmessung durchgeführt. Die Scherbe wurde dabei ohne längere Unterbrechungen zwischen den Einzelmessungen fortwährend gemessen. Zur Evaluierung wurden für die gemessenen Elemente die statistischen Kennwerte Mittelwert, Median, Standardabweichung, Variationskoeffizient, Minimalwert, Maximalwert und Spannweite berechnet (vgl. Tab. 1). Der Variationskoeffizient (in Prozent) dient für die einzelnen chemischen Elemente bei der Beurteilung der zufälligen Messabweichung als vergleichendes Maß.

Ein Variationskoeffizient von unter fünf Prozent ist für die Elemente Si, Ti, Al, Fe, K, V, Zn, Rb, Sr, Y, Zr feststellbar (vgl. Tab. 1, statistische Kennzahlen). Für über die Hälfte dieser Elemente befindet er sich unter einem Prozent. Mit 10,16 Prozenten weist Mangan (Mittelwert 212 ppm) eine etwas höhere Messabweichung auf. Dies liegt darin begründet, dass die Mangan-Konzentration im Scherben mit im Mittel 212 ppm relativ gering ist und dicht an der Nachweisgrenze für dieses Element liegt. Die zählstatistische Abweichung ist jedoch mit rund 30 ppm größer als die Standardabweichung mit rund 20 ppm. Die sehr hohen Variationskoeffizienten für Phosphor, Schwefel und Barium mit weit mehr als 100 Prozent werden durch vereinzelte Messwerte knapp über den entsprechenden Nachweisgrenzen verursacht.

Geringere Spannbreiten der Variationskoeffizienten konnten bei Wiederholungsmessung unter gleichen Voraussetzungen an Proben (Tab. 2 u. 3) aus den Töpfereien von Groß-Gerau beobachtet werden, die bereits im Vorfeld dieser Studie unternommen wurden³¹. Bei der ebenfalls achtzehnfach gemessenen Probe H071 (Tab. 2) liegen die Variationskoeffizienten mit Ausnahme von Schwefel und Chrom unter fünf Prozent. Für Mangan ergab sich bei einem Mittelwert von 560 ppm ein Koeffizient von 4,35 Prozent. Das Element Schwefel wurde nahe der Nachweisgrenze gemessen, worauf sich der Variationskoeffizient von 108 Prozent zurückführen lässt. Phosphor wurde bei dieser Probe nicht detektiert. Probe H135 (Tab. 3) wurde 33-mal analysiert. Einen Variationskoeffizienten über 5 Prozent weisen die Elemente Phosphor, Schwefel, Vanadium, Chrom, Nickel und Barium auf. Wie bereits für die beiden Proben Ker

³¹ HELFERT 2010, 141 ff.

204 und H071 festgestellt wurde, sind die großen hohen Messabweichungen von der Nähe der Messwerte an der Nachweisgrenze abzuleiten. Deutlich präziser konnte Mangan bei höherer Konzentration von rund 1170 ppm mit einem Variationskoeffizienten von 1,87 Prozent gemessen werden.

Die Untersuchung zur Wiederholpräzision zeigt, dass die Elemente Phosphor, Schwefel und Barium große Messabweichungen aufweisen, die in Abhängigkeit zur Konzentration im Scherben und der verfahrensbedingten Nachweisgrenzen für die jeweiligen Elemente stehen. Für weitergehende Auswertungen sind diese nur nach vorangegangener Prüfung der Messabweichung zu verwenden. Besonderes Augenmerk ist auf die Elemente Mangan, Vanadium, Chrom und Nickel zu richten, da bei niedrigen Konzentrationen die Variationskoeffizienten über 5 Prozent steigen. Auch hier gilt im Vorfeld einer Auswertung die Messabweichungen kritisch zu prüfen. Für die übrigen untersuchten Elemente befinden sich die Variationskoeffizienten für die aufgetretenen Konzentrationen stabil unter 5 Prozent.

Zur Einschätzung der Wiederholpräzision des Analysators galt es die drei Messserien mit denen anderer Labore zu vergleichen. Hierzu wurde für jedes Element der Mittelwert über die drei Serien berechnet. Fehlende Werte wurden dabei nicht berücksichtigt und aus der Mittelwertbildung ausgelassen (z. B. Calcium bei Probe Ker 204). Als Vergleich dient die Untersuchung von HEIN ET AL. 2002, in der die Labore Barcelona, Palermo, Bonn und Attiki verschiedene Analyseverfahren (WD-RFA, NAA, ICP-MS u. ICP-OES) gegenüberstellten. Die publizierten Daten zu den mittleren Standardabweichung (Variationskoeffizienten) einzelner Elemente beruhen auf Mittelwerten von 4 bis 5 Messserien³². Einschränkend für den Vergleich ist zu berücksichtigen, dass in der genannten Studie Proben jeweils neu aufbereitet und gemessen wurden. Dies würde bei der P-ED-RFA Messungen an unterschiedlichen Stellen der Scherbe entsprechen. Die publizierten Messabweichungen der Laborverfahren werden dadurch etwas höher liegen, weil hier nicht nur die Fehler der Messungen auftreten, sondern auch die Fehler der Probenaufbereitung berücksichtigt werden. Da der Fehler durch die Probenaufbereitung und die Frage der Repräsentativität der Probennahme den größten Anteil der Messabweichungen stellen, sind die Daten nur begrenzt vergleichbar, geben aber einen wichtigen Hinweis auf die Qualität der Daten der P-ED-RFA. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der oben genannten Labore und die in dieser Studie berechneten Variationskoeffizienten. Alle Elemente über 10 Prozent sind wie in der zitierten Studie hervorgehoben. Von den vergleichbaren Elementen sind es Barium, Nickel und Phosphor, die mit der portablen RFA nicht präzise genug gemessen wurden. Bei den übrigen Elementen liegen die Variationskoeffizienten der P-ED-RFA im ähnlichen Rahmen oder sind zum Teil etwas niedriger. Der Vergleich verdeutlicht, dass das Messverfahren der P-ED-RFA ähnliche Ergebnisse erbringt wie die Laborverfahren. Eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist gewährleistet. In Relation zu der vom portablen Instrument berechneten zufälligen Messabweichung sind die in den Wiederholungsmessungen ermittelten Standardabweichungen deutlich niedriger und somit die tatsächliche Präzision höher.

³² HEIN ET AL. 2002, 545 f.

6 Systematische Messabweichung zur μ -RFA/ICP-MS (DIN 1319-1: 1995-01, 13)

6.1 Vorbemerkungen

Die Güte der erhobenen Daten wird neben der Präzision auch von der Genauigkeit der Messungen bestimmt³³. Die Genauigkeit wird in der systematischen Messabweichung ausgedrückt. Diese ist definiert als Abweichung des Erwartungswertes (aus Einzelmessungen unter denselben Bedingungen gewonnenes arithmetisches Mittel der Messwerte) vom wahren Wert (s. DIN 1319-1). Durch den Vergleich der Messserien, die mittels P-ED-RFA und μ -RFA/ICP-MS an denselben Proben vorgenommen wurden, sind systemisch bedingte Abweichungen zwischen beiden Messverfahren erkennbar. Auf diese Weise können die Möglichkeiten der portablen RFA bewertet werden.

Bodenlagerungseffekte können einen großen Einfluss auf die Messungen haben, die insbesondere im Bereich der Scherbenoberflächen einwirken. Der Gefahr einer zufälligen Einflussnahme wurde dadurch begegnet, dass mit dem portablen Analysator an frischen Brüchen des Scherbens gemessen wurde. Die Untersuchungen sind deshalb im strikten Sinne nicht zerstörungsfrei. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Beurteilung der Analyseergebnisse ist die Repräsentativität der Messungen. Im Zentrum steht hierbei die Frage, welches Volumen der Probe pro Element gemessen wird, also wie groß die analysierbare Probenmenge ist.

Bevor die Werte aus beiden Messverfahren miteinander verglichen werden, soll deshalb anhand physikalischer Parameter das gemessene Volumen der Probe berechnet werden. Dazu ist es wichtig zu wissen, aus welcher Tiefe eines Gegenstandes die detektierte Information stammt. Aus der Probe tritt während der Anregung mit Röntgenstrahlen die Fluoreszenzstrahlung aus. Dies kann am einfachsten über das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden:

$$I = I_0 \exp(-\mu\rho d)$$

mit

- I: gemessene Intensität
- I_0 : Ausgangsintensität
- μ : Massenschwächungskoeffizient
- ρ : Dichte
- d: Dicke

Diese Gleichung nach d umgestellt ergibt:

$$d = \ln(I/I_0) / \mu\rho$$

Der Koeffizient $\mu\rho$ ist in Abhängigkeit der Strahlung tabelliert³⁴. Das verwendete Messgerät strahlt nicht senkrecht auf die Probe sondern in einem 60° Winkel, so dass die Ausdringtiefen um diesen Winkel korrigiert werden müssen. Dazu wird d ersetzt:

$$d_{\text{Tiefe}} = d_{\text{Wegstrecke}} * \tan 60^\circ = 1,732 * d_{\text{Wegstrecke}}$$

in die obige Gleichung eingesetzt ergibt dies:

$$d_{\text{Tiefe}} = 1,732 * \ln(I/I_0) / \mu\rho$$

³³ Vgl. für die P-ED-RFA MARKOWICZ 2008, 18–19.

³⁴ Die Daten sind von der Seite <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html> entnommen worden.

Um diese Gleichung zu lösen, wurde angenommen, dass noch 10 Prozent des Signals die Probe verlassen können. Damit vereinfacht sich diese Formel zu:

$$d_{\text{Tiefe}} = 3,988 / \mu\rho$$

Um die Werte abzuschätzen, wurde eine Si-Matrix zu Grunde gelegt. Es ist zu erkennen, dass die Elemente mit einer höheren energetischen Fluoreszenzstrahlung eine größere Ausdringtiefe haben (Abb. 1). Diese verschiedenen Ausdringtiefen können sodann in ein Gewicht umgerechnet werden. Dazu wird das Volumen über die Ausdringtiefe und den Strahldurchmesser (hier 8 mm des Röntgenstrahls) berechnet. Mit einer postulierten Dichte von 2 g/cm^3 ergeben sich dadurch gemessene Gewichte von einem halben mg bis zu ca. 50 mg (Tab. 5). Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass ein sinnvoller Einsatz für Grobkeramik nur begrenzt möglich ist, da die gemessenen Volumen in Relation zu größeren Magerungskomponenten zu klein sind. Diese Problematik hat sich bei den Vergleichsmessungen im Fall der neolithischen Grobkeramik aus Gispersleben (Thüringen) bestätigt. Die Vergleiche zwischen beiden Verfahren erbrachten dort lediglich geringe Übereinstimmungen. Aus diesem Grunde ist es noch nicht sinnvoll, die P-ED-RFA für sehr grob gemagerte Keramik einzusetzen.

6.2 Vergleich der Messserien μ -RFA /ICP-MS und P-ED-RFA

Mit den oben genannten Einschränkungen für sehr grob gemagerte Keramik blieben unter Auslassung der Proben von Gispersleben 113 Vergleichsmessungen von insgesamt 6 Fundplätzen übrig³⁵. Als erstes wurde für alle Elemente der beiden Messverfahren aus den gemessenen Konzentrationen der Mittelwert gebildet (vorher wurden die Daten normiert, indem die Summe der Elemente für SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , K_2O auf 100 Prozent gesetzt wurde). Für die Elemente Titan, Kalium, Silizium und Rubidium liegen die Daten sehr dicht beieinander und haben eine Abweichung zueinander von maximal 3 Prozent. Andere Elemente zeigen eine Abweichung von bis zu 27 Prozent (Tab. 6).

Um den Vergleich genauer zu gestalten, wurden von den Messungen mit der konventionellen RFA bzw. ICP-MS die Werte von der portablen RFA abgezogen. Dies wurde für alle 113 Vergleichsmessungen durchgeführt. Über diese Werte wurde der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung bestimmt. Damit liegt für den Mittelwert ein Maß für die Richtigkeit und mit der Standardabweichung ein Maß für die Streuung der Messung vor (Tab. 7). Auch hier weisen die Werte für Titan und Kalium eine sehr gute Übereinstimmung auf. Es ist nur im Vergleich erkennbar, dass die Standardabweichung für die Messungen mit der P-ED-RFA höher ist als für die konventionellen Messungen. Für die anderen Elemente gibt es systematische Abweichungen. Dies soll am Beispiel von Yttrium aufgezeigt werden. Für die einzelnen berechneten Werte wurde eine Häufigkeitsverteilung (Abb. 2) erstellt. Wenn beide Messungen die gleichen Gehalte bestimmen, dann müsste das Maximum bei null liegen. Wie weit dies von null abweicht, zeigen die Differenzen der Messungen an. Wenn die Werte normal verteilt sind und das Maximum nicht bei null liegt, kann dies mathematisch korrigiert werden, sodass die Werte in Übereinstimmung zu bringen sind. Bei der Gegenüberstellung ist zu sehen, dass die Streuung der Messwerte für die P-ED-RFA größer wird. Nur drei Scherben aus Mühlberg (Ker 191, Ker 192 und Ker 215)

³⁵ Die geochemischen Analyseergebnisse sind als Tabelle 8 dem Artikel beigelegt.

zeigen eine höhere Abweichung (Differenz zwischen der konventionellen Messung und der korrigierten portablen RFA 13,21; 19,45; und -15,36 ppm). Diesen einzelnen Unterschieden muss bei weiteren Messungen nachgegangen werden. Trotzdem konnten 110 von 113 Scherben für Y richtig gemessen werden. Ähnlich sehen die Ergebnisse für die Elemente Ti, Fe, K, Cr, Zn, Rb und Sr aus, so dass diese Elemente auch zur Herkunftsbestimmung verwendet werden können. Das Element Silicium kann auch verwendet werden; hier ist lediglich die etwas breitere Streuung zu berücksichtigen. Damit ist insgesamt die Möglichkeit gegeben, die portable RFA zum Massenscreening einzusetzen.

Einen besonderen Fall stellt das Element Zirkon dar (Abb. 3). Dieses Element weist keine Normalverteilung auf. Eine mögliche Erklärung dafür kann sein, dass die Linienüberlappung zwischen der SrK β - und der ZrK α -Linie nicht richtig korrigiert wurde. Die Korrektur soll mit externen Programmen erfolgen, so dass auch Zr zukünftig besser betrachtet werden kann.

Aluminium und Mangan lassen sich anhand der Evaluierungsergebnisse nur eingeschränkt für weitere Auswertungen verwenden. Die Streuung der Messwerte für Aluminium ist sehr groß (Abb. 4), weshalb dieses Element zur Herkunftsbestimmung nicht eingesetzt werden sollte. Etwas anders verhält es sich bei Mangan. Wenn die Werte der P-ED-RFA und der konventionellen Bestimmung miteinander verglichen werden (Abb. 5), ist erkennbar, dass es bei einigen Scherben, vermutlich während der Lagerung im Boden, zu einer Anreicherung von Mn gekommen ist, die sich in den erhöhten Gehalten zeigt. Nicht auszuschließen ist, dass auch eine sehr inhomogene Verteilung von Mangan im Scherben zu diesen Abweichungen geführt hat, was durch eine weitere Studie zu untersuchen wäre. Deswegen sind die für Mangan gemessenen Werte in den Auswertungen mit Vorsicht zu betrachten.

Die durchgeführten Vergleichsmessungen zeigen, dass für die Herkunftsbestimmungen von Keramik mit der portablen RFA die Elemente Si, Ti, Fe, K, Cr, Zn, Rb, Sr, Y und mit einer weiteren Korrektur Zr, sowie Mn unter Berücksichtigung der Bodenlagerungseffekte, verwendet werden können.

7 Einfluss unterschiedlicher Korngrößen von Quarzsandmagerung auf die Messabweichung (Homogenität der Probe)

Die Keramik besteht in der Regel aus der Tonmasse und der Magerung. Die Magerung umfasst Partikel, die eine andere Zusammensetzung als der Ton haben. Deswegen liegt ein inhomogenes System vor. Bei einer Messung muss darauf geachtet werden, dass diese nicht die Inhomogenität bestimmt, sondern eine repräsentative Messung der gesamten Keramik darstellt³⁶. Ein Magerungszuschlag wird dem Ton z. B. dann beigemischt, wenn bei sogenannten fetten Tonen verhindert werden soll, dass beim Trocknen oder Brand Risse auftreten.

Die Magerung kann bei Keramiken einen unterschiedlich großen Anteil und unterschiedliche Korngrößen haben. So wird die Keramik mit Hilfe dieser Kriterien z. B. in Fein- und Grobkeramik eingeteilt. Anhand dieser Eigenschaften wird für die jeweiligen Messverfahren, bei denen die Elementbestimmungen mit einer Probenaufbereitung erfolgt, empfohlen, je nach Magerung unterschiedliche Mengen der Keramik zu homogenisieren, um eine repräsentative Messung zu erhalten. So gibt SCHNEIDER

³⁶ Zu mineralogischen Einflüssen auf die Messungen mittels P-ED-RFA vgl. MARKOWICZ 2008, 22 f. u. 26 f.

ET AL. 1989, 28–29 an, dass für Feinkeramik mindestens 0,1 g benötigt werden und diese Menge nimmt bei der Grobkeramik deutlich auf 1 bis 10 g zu. Aus diesen Vorüberlegungen zeigt sich, dass die Magerung wahrscheinlich einen Einfluss auf die Güte der Messung mit der portablen RFA hat. Dieser kann auf zwei unterschiedliche Arten abgeschätzt werden. Zum einem kann theoretisch berechnet werden, ab welchen Magerungsgrößen die Messung nicht mehr repräsentativ ist, zum anderen kann dies über Wiederholungsmessungen experimentell bestimmt werden.

Um die Magerungseinflüsse theoretisch abzuleiten, wird zuerst postuliert, dass nur kugelförmige Magerungspartikel vorliegen. Diese haben ein Volumen, das durch die folgende Gleichung beschrieben wird.

$$V_M = 1/6 * \pi * d_m^3 \quad \text{mit: } V_m = \text{Volumen der Magerung}$$

$$d_m = \text{mittlerer Durchmesser der Magerung in } \mu\text{m}$$

Hierdurch entsteht eine sehr starke Vereinfachung, weil die Magerung immer als eine Verteilung mit unterschiedlichen Korngrößen und Formen vorliegt. Dies kann mit der dargestellten Gleichung noch übereinstimmen, wenn die Durchmesser der Magerung einander sehr ähnlich sind. Wenn aber eine bimodale Verteilung vorliegt, dann vereinfacht diese Gleichung das tatsächliche Volumen stark. Den bedeutendsten Einfluss haben jedoch die größten Magerungsteilchen. Deswegen müssen zur Annäherung nur diese betrachtet werden.

Wenn ein homogener Körper untersucht werden soll, dann müssen die Magerungsteilchen von einer bestimmten Menge Ton umgeben sein. Das Verhältnis von Ton und Magerung wird in der Archäologie mit Magerungsanteil in Prozent beschrieben. Um aus dem Magerungsvolumen das ganze Volumen zu berechnen, muss das Volumen der Magerung mit einem Faktor multipliziert werden. Dieser berechnet sich, indem 100 durch den Anteil der Magerung dividiert wird. Das heißt, wenn 20 Prozent des Scherbens aus Magerung besteht, muss das Volumen der Magerung mit 5 multipliziert werden, um das gesamte Volumen des Körpers zu bestimmen. So ergibt sich folgende Gleichung:

$$V_{T,M} = V_M * 100/A_M \quad \text{mit } V_{T,M} = \text{Volumen von Ton und Magerung}$$

$$A_M = \text{Volumenanteil Magerung in Prozent}$$

In dieser Gleichung kann nun das Volumen VM durch obige Gleichung ersetzt werden. Damit ergibt sich:

$$V_{T,M} = 1/6 * \pi * d_m^3 * 100/A_M$$

Damit die Messung repräsentativ ist, muss die Messung mindestens dieses Volumen umfassen. Das gemessene Probenvolumen wird von dem Messfleck bestimmt, der bei dem verwendeten Messgerät 8 mm beträgt. Daraus lässt sich die Fläche bestimmen, die angeregt wird. Da die Fluoreszenzstrahlung je nach Element aus unterschiedlichen Tiefen kommt, muss dies berücksichtigt werden. Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$V_G = \pi/4 * 8000^2 * T_A \quad \text{mit: } V_G = \text{gemessenes Volumen}$$

$$T_A = \text{Ausdringtiefe in } \mu\text{m}$$

$$8000 = \text{Durchmesser des Messflecks in } \mu\text{m}$$

Wenn das gemessene Volumen genauso groß sein soll wie das gesamte Volumen eines homogenen Volumens von Ton und Magerung, müssen diese gleich groß sein. Sofern das gemessene Volumen größer ist als das Volumen von Ton und Magerung, sind zuverlässige Messergebnisse zu erwarten. Im Falle, dass das gemessene Volumen kleiner ist als dasjenige von Ton und Magerung, ist die Messung nicht mehr repräsentativ für die Scherbe. Infolgedessen muss folgende Gleichung gelten:

$$V_G = V_{T,M}$$

In diese Gleichungen können die beiden oberen eingesetzt werden. Damit ergibt sich:

$$\pi/4 * 80002 * T_A = 1/6 * \pi * d_m^3 * 100 / A_M$$

Da einige Terme konstant sind, können diese zusammengefasst werden. Hierdurch vereinfacht sich die Gleichung mit $\pi/4 * 80002 = 50265482$ und mit: $1/6 * \pi = 0,5236$ zu:

$$50265482 * T_A = 0,5236 * d_m^3 * 100 / A_M$$

Diese Gleichung kann dann nach A_M umgestellt werden:

$$A_M = 52,36 * d_m^3 / (50265482 * T_A)$$

Da T_A für jedes Element konstant ist, kann diese Gleichung mit einer Vorgabe von d_M gelöst werden. Da Werte von A_M größer als 100 nicht sinnvoll sind, muss nur ein Diagramm A_M gegen d_M in dem Bereich von null bis hundert gezeichnet werden (Abb. 6). Bei dem Diagramm können alle Proben links von der Linie sicher gemessen werden. Rechts von der Linie ist mit deutlichen Problemen durch die Magerung zu rechnen.

Aus dem Diagramm wird deutlich, dass die Frage nach der Homogenität nicht für alle Elemente gleich zu beantworten ist. Dies kann auch eine mögliche Erklärung dafür sein, dass das Aluminium in den Testserien eine hohe Streuung der Messwerte aufweist. Durch diese Überlegungen kann eine Grenze nach oben aufgezeigt werden, bei der die Messungen auf Schwierigkeiten stoßen. Wenn von einem mittleren Magerungsanteil von 20 bis 30 Prozent in archäologischen Keramiken ausgegangen wird, dann werden bei Magerungsdurchmessern zwischen 3 und 4 mm die Messungen nicht mehr repräsentativ sein. Dies heißt, dass mit der portablen energiedispersiven RFA nur Feinkeramik und Keramik mit Magerungsbestandteilen bis zu 3 mm gemessen werden kann. Wenn Keramik mit größeren Magerungsbestandteilen vermessen wird, dann ist die Messung nicht mehr repräsentativ für die gesamte Scherbe.

Um diese theoretischen Überlegungen zu kontrollieren, wurden sechs Scherben mit unterschiedlichen Magerungspartikeldurchmessern an vier unterschiedlichen Stellen vermessen. Es handelt sich hierbei um die feintonige Probe Ker 249 ohne Magerungsanteile, Probe Ker 246 mit Korngrößen bis zu 0,5 mm, Probe Ker 247 mit Korngrößen bis zu 1,0 mm, Probe Ker 241 mit Korngrößen bis zu 1,5 mm, Probe Ker 252 mit Korngrößen bis zu 2,0 mm und Probe Gis 11 mit Korngrößen bis zu 4,0 mm. Aus jeweils vier Messungen wurden der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt. Die relative Standardabweichung wurde daraufhin gegen den maximalen Magerungsdurchmesser aufgetragen (Abb. 7). Bei dieser Auftragung ist zu erkennen, dass die Standardabweichung unter 1,5 mm maximalem Magerungspartikeldurchmes-

ser in dem Bereich von unter 10 Prozent bleibt. Danach steigen die Standardabweichungen deutlich an. In der Konsequenz bedeutet dies, dass bei einer Magerung, die größer ist als 1,5 bis 2 mm, mit deutlichen Abweichungen der Messergebnisse zu rechnen ist. Dies beschränkt die Anwendung der Methode zurzeit auf die Feinkeramik. Wenn von einem Magerungsanteil zwischen 30 und 40 Prozent ausgegangen wird, dann haben die theoretischen Überlegungen, für die Elemente mit höherer Energie einen etwas späteren Ansatzpunkt als bei den praktischen Messungen. Die Ursache dafür ist, dass das gemessene Volumen gleich dem Volumen von Ton und Magerung gesetzt wurde, dies bedeutet, dass ein Magerungsteilchen mit dem umgebenen Ton vermessen wird. Dies setzt aber voraus, dass die Magerung sehr gleichmäßig verteilt ist. Bei einer ungleichmäßigen Verteilung der Magerung in der Keramik reicht diese Annahme nicht mehr. Bei größeren Magerungspartikeln ist dies bildlich vorzustellen. Die Messung müsste so erfolgen, dass nur ein Magerungspartikel gemessen wird. Dies ist eine ideale Herangehensweise, die nicht immer der Wirklichkeit entspricht. Deshalb müsste bei der Ableitung eher davon ausgegangen werden, dass das Volumen eineinhalb- bis zweimal so groß sein muss wie dasjenige des gemessenen Volumens. Wird dieser Umstand mit berücksichtigt, dann stimmen die theoretischen Überlegungen gut mit den praktischen Messergebnissen überein.

8 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zeigen zunächst, dass die Elemente Phosphor, Schwefel und Barium aufgrund zu hoher Messabweichungen bei der Wiederholpräzision nicht für die quantitative Auswertung verwendet werden können. Dieses Problem beschränkt sich jedoch nicht alleine auf die P-ED-RFA, sondern kann mit entsprechend geringeren Variationskoeffizienten auch bei den etablierten aufwendigen Messverfahren beobachtet werden, wenn die gemessenen Intensitäten der Elemente gering sind und dadurch die Messabweichungen größer werden (vgl. Tab. 4). Alle drei Elemente sind darüber hinaus generell nicht für Herkunftsbestimmungen verwendbar³⁷, da je nach Porosität des Scherbens und dem Bodenmilieu, in dem er sich befand, von starken Kontaminationen, z. B. durch die moderne Düngung, auszugehen ist³⁸. Hinzu kommt, dass die Konzentrationen für die genannten Elemente im Hinblick auf den gesamten Scherben stark variieren können. Für Mangan konnte bei Konzentrationen um 200 ppm ein relativ hoher Variationskoeffizient von 10 Prozent festgestellt werden, so dass bei Auswertungen und Interpretationen von Messergebnissen niedriger Konzentrationen dieses Elements stets Vorsicht walten sollte.

Der unmittelbare Vergleich von μ -RFA/ICP-MS und P-ED-RFA belegt, dass die Analyseverfahren mit Ausnahme des noch besser zu kalibrierenden Elements Zirkon miteinander kompatibel und systematische Abweichungen korrigierbar sind. Einen Sonderfall nimmt auch hier das Element Mangan ein, bei dem trotz der Messungen am frischen Bruch vermutlich Anreicherungen aufgrund der Lagerung der Scherben im Boden deutlich werden. Dieser Einfluss soll in einer weiteren Studie detaillierter untersucht werden³⁹. Für eine Herkunftsbestimmung sind zurzeit mit der verwendeten Instrumentenkonfiguration des portablen Analysators die neun Elemente

³⁷ Zur Auswahl und Nutzung von chemischen Elementen zur Herkunftsbestimmung vgl. KULEFF/DJINGOVA 1996.

³⁸ SCHNEIDER ET AL. 1989, 20; ZANCO 1999, 19 ff; HELFERT 2010, 146 f.

³⁹ Einen ersten Eindruck zur Problematik der Mangan-Anreicherung an Scherbenoberflächen vermittelt MECKING 2010, 119 Abb. 2.

Si, Ti, Fe, K, Cr, Zn, Rb, Sr und Y verwendbar sowie mit Einschränkungen die Elemente Mn und Zr.

Mit der vorliegenden Vergleichsstudie wurde der Nachweis erbracht, dass mit Hilfe von portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszspektrometern präzise quantitative Elementmessungen möglich sind. Nach der Korrektur systematischer Messabweichungen können die Elementkonzentrationen auch zur Herkunftsbestimmung der Keramik verwendet werden. Erfolgt diese Korrektur nicht, sind die Ergebnisse lediglich als „Insellösung“ innerhalb des portablen Analysatorsystems zu betrachten und nicht mit Ergebnissen anderer Messmethoden oder gar älterer Analyseserien vergleichbar.

Für die zukünftige Verwendung der P-ED-RFA in der Keramikanalytik ist eine Evaluation der jeweils verwendeten Instrumente vor deren erstem Einsatz und die Publikation aller erfassbaren Messabweichungen grundlegende Voraussetzung. Nur hierdurch ist die nötige Transparenz und Vergleichbarkeit zwischen den Analyseergebnissen der verschiedenen Forschergruppen zu gewährleisten, da davon ausgegangen werden muss, dass trotz baugleicher Geräte unterschiedliche Messabweichungen auftreten können. Geeignete Keramikstandards, die mit den Spektrometern während der einzelnen Messserien zur Qualitätskontrolle gemessen werden, können zusätzlich zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse (auch zu bereits bestehenden Analysedaten) beitragen. Die Herstellung entsprechender Standards wird zurzeit im Archäometrielabor Weimar vorbereitet. Die Messungen an den Keramikobjekten sollten nach den Ergebnissen der vorliegenden Studie am frischen Bruch durchgeführt werden. Hierdurch sind die Einflüsse einer Kontamination des Scherbens, die durch die Bodenlagerung verursacht sein können, auf ein Mindestmaß reduzierbar. Gleichwohl sind die erhobenen Messwerte immer dahingehend kritisch zu prüfen, ob nicht doch vereinzelt Messabweichungen, wie das Beispiel für Mangan zeigte, vorliegen. Durch Messungen an nebeneinander liegenden Positionen am frischen Bruch werden zum einen die Messergebnisse pro Analyseobjekt überprüfbar und zum anderen können Einflüsse durch Magerungspartikel erkannt werden.

9 Fazit und Ausblick auf Beprobungsstrategien

Die Archäologie erhält mit der P-ED-RF-Analytik im Vergleich zu den bislang zur Verfügung stehenden Techniken und Verfahren eine neue, effiziente Möglichkeit, umfangreiche keramische Inventare zu klassifizieren sowie diese hinsichtlich ihrer Herkunft und Herstellungstechniken zu untersuchen. Hierdurch eröffnen sich weite Perspektiven für die Diskussion wirtschaftsarchäologischer Fragestellungen anhand umfangreicher keramischer Fundinventare, die durch ein „Screening“ geochemisch charakterisiert werden. Mit der Herkunftsbestimmung größerer Keramikserien einzelner Fundplätze können die Absatzräume von Töpfereien auch quantitativ besser umschrieben werden.

Aus dem jetzt vorhandenen Spektrum geochemischer Analyseverfahren für Keramik ist es möglich, eine neue Beprobungsstrategie für archäologische Fundinventare zu entwickeln. Zukünftig könnte das Modell der Analytik wie folgt aussehen:

Im Rahmen des Aufbaus von Referenzgruppen, z. B. anhand von Fehlbrandmaterial aus Töpfereien, ist es wie bisher notwendig, mit Hilfe von aufwendigeren Analyseverfahren einen aus möglichst vielen Elementen bestehenden geochemi-

schen Fingerabdruck zu erstellen. Hierzu bietet sich der Einsatz der ICP-MS oder NAA an. Keramische Fundinventare können sodann in Form eines „Screenings“ im großen Umfang mit Hilfe der P-ED-RFA charakterisiert werden. Während dieser Maßnahme sind bereits Provenienzbestimmungen im Vergleich mit vorhandenen Referenzgruppen durchführbar. Bei den Proben, für die dies nicht unmittelbar gelingt, kann in einem weiteren Schritt mittels ICP-MS und NAA versucht werden, die Herkunftsfrage zu beantworten. Mit Hilfe einer stichprobenartigen Qualitätskontrolle sollte bei zukünftigen Messungen weiterhin durch aufwendigere Verfahren mit Probenaufbereitung, wie z. B. die μ -RFA/ICP-MS, der Einsatz der P-ED-RFA begleitet werden. Nur durch ein auf längere Zeit ausgerichtetes „Monitoring“ mit Hilfe der Messung von geeigneten Keramikstandards sind zudem Veränderungen in der Qualität der im Einsatz befindlichen Messinstrumente aufspürbar.

Mit dieser Vorgehensweise können die begrenzten finanziellen Mittel, die für archäometrische Projekte zur Verfügung stehen, in Zukunft zielgerichteter als bisher möglich eingesetzt werden. Die Proben für die vorgesehene aufwendige Analytik können gezielt und abgestimmt auf die mit Hilfe der P-ED-RFA durchgeführten „Massenanalytik“ ausgewählt werden. Dieses Verfahren gewährleistet die geforderte Breite für statistisch gut abgesicherte Ergebnisse, die in die Diskussion von herstellungstechnologischen und wirtschaftsarchäologischen Fragestellungen einbezogen werden können.

Nachtrag Januar 2011

Nach Abschluss der Messserien zu der hier vorgestellten 2009/10 erarbeiteten Evaluierung der P-ED-RFA wurde von der Firma Thermo Scientific Niton eine neue Baureihe von Silicium-Drift-Detektoren für die Analysatoren eingeführt. Neben einer stabilen Kühlung führt die höhere Zählrate der Detektoren zu niedrigeren Nachweisgrenzen, so dass insbesondere die leichten Elemente Si, Al, Mg, P und S besser gemessen werden können. Eine weitere Verbesserung betrifft die Software der Geräte, mit der es nun möglich ist, die Feinkalibrierung noch exakter durchzuführen und an die Referenzstandards anzupassen. Seit Mai 2010 besitzt das Institut für Archäologische Wissenschaften der Goethe-Universität Frankfurt am Main einen Analysator der neuesten Gerätegeneration. Nach erfolgter Feinkalibration ist seit Oktober 2010 eine Evaluationsstudie für dieses Instrument in Arbeit, über die an anderer Stelle berichtet werden wird. Im unmittelbaren Vergleich der beiden Evaluationen zum Darmstädter und Frankfurter Instrument können darüber hinaus erstmals Aussagen zur Qualität der Kalibrierungen untereinander getroffen werden, da für die Untersuchungen dieselben Referenzproben zu Grunde liegen.

Verzeichnis der abgekürzt zitierten Literatur

BIEGERT 1999

S. Biegert, Römische Töpfereien in der Wetterau. Schr. Frankfurter Mus. Vor- u. Frühgesch. 15 (Frankfurt 1999).

BIEGERT ET AL. 2009

S. Biegert/M. Helfert/G. Schneider, Geochemische Analysen römischer Keramik aus Heidelberg. In: A. Hensen, Das römische Brand- und Körpergräberfeld von Heidelberg. Forsch. u. Ber. Vor- u. Frühgesch. Baden-Württemberg 108 (Stuttgart 2009) 69–78.

BÖHME/HELFFERT 2010

D. Böhme/M. Helfert, Herkunftsbestimmung von römischer Keramik mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) – Erste Ergebnisse einer anwendungsbezogenen Teststudie. In: B. Ramminger/O. Stilborg (Hrsg.), Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik I: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten. Erster und zweiter internationaler Workshop für junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler in Hamburg am 9. Februar 2008 und 7. Februar 2009. Univforsch. Prähist. Arch. 176 (Bonn 2010) 11–30.

CESAREO ET AL. 2008

R. Cesareo/S. Ridolfi/M. Marabelli/A. Castellano/G. Buccolieri/M. Donativi/G. E. Gigante/A. Brunetti/M. A. Rosales Medina, Portable systems for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of works of art. In: Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis (Cambridge 2008) 206–246.

DASZKIEWICZ/SCHNEIDER 2001

M. Daszkiewicz/G. Schnieder, Klassifizierung von Keramik durch Nachbrennen von Scherben. Zeitschr. Schweiz Arch. Kunstgesch. 58, 2001, 25–32.

DODSON/SAYRE 1957

R. W. Dodson/E. V. Sayre, Neutron activation study of Mediterranean potsherds. Journal Amer. Arch. 61, 1957, 35–41.

DUŠEK 1992

S. Dušek, Römische Handwerker im germanischen Thüringen. Ergebnisse der Ausgrabungen in Haarhausen, Kr. Arnstadt. Weimarer Monogr. Ur- u. Frühgesch. 27 (Stuttgart 1992).

FRASER 2008

G. W. Fraser, Extraterrestrial analysis: Planetary X-ray fluorescence from orbiting spacecraft and landers. In: Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis (Cambridge 2008) 247–278.

HEIN ET AL. 2002

A. Hein/A. Tsolakidou/I. Iliopoulos/H. Mommsen/J. Buxeda i Garrigos/G. Montana/V. Kilikoglou, Standardisation of elemental analytical technique applied to provenance studies of archaeological ceramics - an inter laboratory calibration study. The Analyst 127, 2002, 542–553.

HEISING 2007

A. Heising, Figlinae Mogontiacenses. Die römischen Töpfereien von Mainz. Ausgr. u. Forsch. 3 (Remshalden 2007).

HELFFERT 2010

M. Helfert, Groß-Gerau II: Die römischen Töpfereien von Groß-Gerau, „Auf Esch“: Archäologische und archäometrische Untersuchungen zur Keramikproduktion im Kastellvicus. Frankfurter Arch. Schr. 11 (Bonn 2010).

HENSEN/SCHNEIDER 2009

A. Hensen/G. Schneider, Chemische Analysen an Öllampen. In: A. Hensen, Das römische Brand- und Körpergräberfeld von Heidelberg. Forsch. u. Ber. Vor- u. Frühgesch. Baden-Württemberg 108 (Stuttgart 2009) 79–85.

KENNETT ET AL. 2002

D. J. Kennett/S. Sakai/H. Neff/R. Gossett/D. O. Larson, Compositional characterization of prehistoric ceramics: A new approach. *Journ. Arch. Scien.* 29, 2002, 443–455.

KULEFF/DJINGOVA 1996

I. Kuleff/R. Djingova, Provenance study of pottery: choice of elements to be determined. *Rev. Archéométrie* 20, 1996, 57–67.

LIANGQUAN 2008

G. Liangquan, Geochemical prospecting. In: Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis (Cambridge 2008) 141–173.

LUTZ/PERNICKA 1996

J. Lutz/E. Pernicka, Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient copper alloys: Empirical values for precision and accuracy. *Archaeometry* 38, 1996, 313–323.

MAGGETTI 2008

M. Maggetti, Naturwissenschaftliche Untersuchung antiker Keramik. In: A. Hauptmann/V. Pingel (Hrsg.), Archäometrie. Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie (Stuttgart 2008) 91–109.

MALLORY-GREENOUGH ET AL. 1998

M. Mallory-Greenough/J. D. Greenough/J. V. Owen, New Data for Old Pots: Trace-element characterization of ancient Egyptian pottery using ICP-MS. *Journ. Arch. Scien.* 25, 1998, 85–97.

MARKOWICZ 2008

A. A. Markowicz, Quantification and correction procedures. In: Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis (Cambridge 2008) 13–38.

MECKING 1999

G. Lagaly/O. Mecking, Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Belgischen Ware aus Karden. In: C. Nickel, Gaben an die Götter. Der gallo-römische Tempelbezirk von Karden (Kr. Cochem-Zell, D) (Montagnac 1999) 124–132.

MECKING 2010

O. Mecking, Naturwissenschaftliche Untersuchungen an einem bernburger Töpfereiofen aus Erfurt, Gispersleben. In: B. Ramminger/O. Stilborg (Hrsg.), Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik I: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten. Erster und zweiter internationaler Workshop für junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler in Hamburg am 9. Februar 2008 und 7. Februar 2009. *Univforsch. Prähist. Arch.* 176 (Bonn 2010) 117–126.

MOMMSEN 1986

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

MOMMSEN 2007

H. Mommsen, Tonmasse und Keramik: Herkunftsbestimmung durch Spurenanalyse. In: G. A. Wagner (Hrsg.), Einführung in die Archäometrie (Berlin/Heidelberg 2007) 179–192.

MORGENSTERN/REDMOUNT 2005

M. Morgenstern/C. A. Redmount, Using portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis for on-site study of ceramic sherds at El Hi-beh, Egypt. *Journal Arch. Science* 32, 2005, 1613–1623.

NICKEL ET AL. 2008

C. Nickel/M. Thoma/D. Wigg-Wolf, Martberg. Heiligtum und Oppidum der Treverer, 1. Der Kultbezirk. Die Grabungen 1994–2004. *Ber. Arch. Mittelrhein u. Mosel* 14 (Koblenz 2008) 490–547

PIOREK 2008

S. Piorek, Alloy identification and analysis with a field-portable XRF analyser. In: Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), *Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis* (Cambridge 2008) 98–140.

POLLARD 1986

A. M. Pollard, Data analysis. In: R. E. Jones, *Greek and Cypriot pottery. A review of scientific studies* (Athen 1986) 56–83.

POTTS/WEST 2008

Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), *Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis* (Cambridge 2008).

RADBAUER 2003

S. Radbauer, Produktionszuweisung bei Terra Sigillata durch Scherbenklassifizierung. In: B. Liesen/U. Brandl (Hrsg.), *Römische Keramik. Herstellung und Handel*. *Xantener Ber.* 13 (Mainz 2003) 43–75.

RAMMINGER ET AL. 2010

B. Ramminger/M. Helfert/O. Mecking, Zur Herkunftsbestimmung bandkeramischer Gefäße: das Beispiel Herxheim. In: B. Ramminger/O. Stilborg (Hrsg.), *Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik I: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten*. Erster und zweiter internationaler Workshop für junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler in Hamburg am 9. Februar 2008 und 7. Februar 2009. *Univforsch. Prähist. Arch.* 176 (Bonn 2010) 51–74.

RICE 1987

P. M. Rice, *Pottery analysis. A sourcebook* (Chicago 1987).

SCHNEIDER ET AL. 1989

G. Schneider/A. Burmeister/C. Goedicke et al., Naturwissenschaftliche Kriterien und Verfahren zur Beschreibung von Keramik. Diskussionsergebnisse der Projektgruppe Keramik im Arbeitskreis Archäometrie in der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker. *Acta Praehist. et Arch.* 21, 1989, 7–39.

SWART 2005

C. Swart, Analyse römischer Ziegel mit ICP-OES/-MS: Methodenvergleich zwischen RFA und ICP (Berlin 2005).

TITE 2001

M. S. Tite, Overview – Materials study in Archaeology. In: D. R. Brothwell/A. M. Pollard (Hrsg.), Handbook of archaeological sciences (Chichester 2001) 443–448.

TITE 2008

M. S. Tite, Ceramic production, provenance and use – a review. Archaeometry 50,2, 2008, 216–231.

WILLIAMS-THORPE 2008

O. Williams-Thorpe, The application of portable X-ray fluorescence analysis to archaeological lithic provenancing. In: Ph. J. Potts/M. West (Hrsg.), Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis (Cambridge 2008) 174–205.

WILSON/POLLARD 2001

L. Wilson/A. M. Pollard, The provenance hypothesis. In: D. R. Brothwell/A. M. Pollard (Hrsg.), Handbook of archaeological sciences (Chichester 2001) 507–527.

WITHMORE/YOUNG 1957

W. J. Young/F. E. Withmore, Analysis of oriental ceramic wares by non-destructive X-ray methods. Far Eastern Ceram. Bull. 9, 1957, 1–27.

ZANCO 1999

A. Zanco, Provenance and Technology of Gallo-Roman Terra Sigillata Imitations from Western Switzerland (Padova 1999).

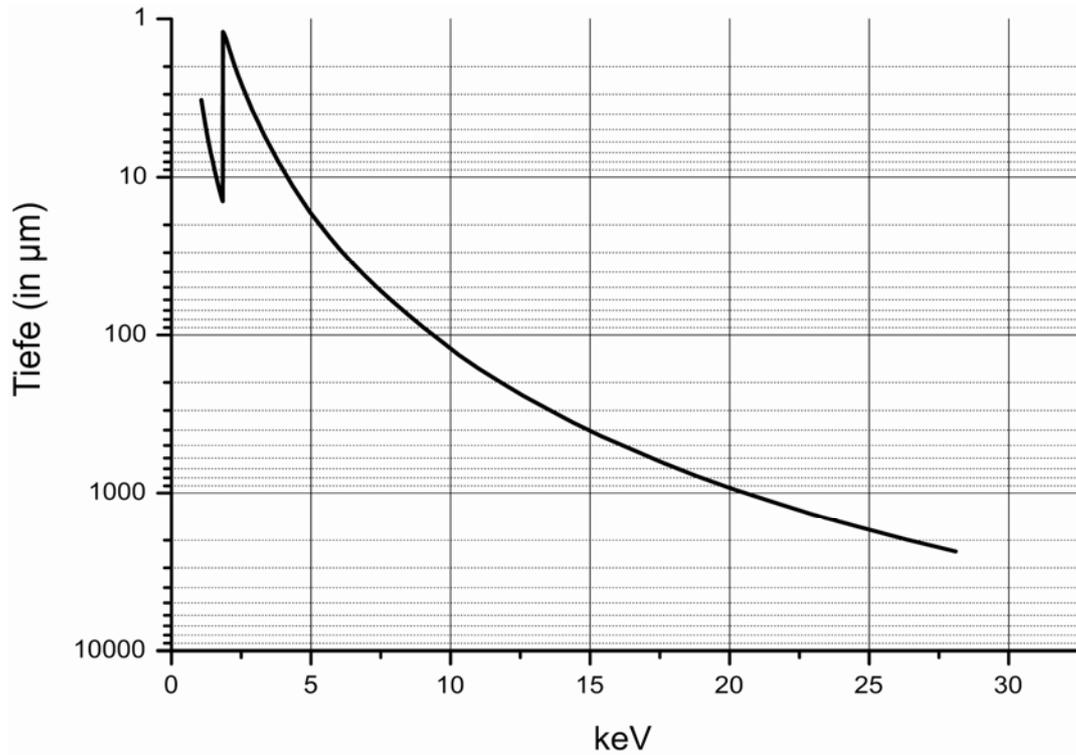


Abb. 1. Ausdringtiefen (in µm) der Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit der Energie.

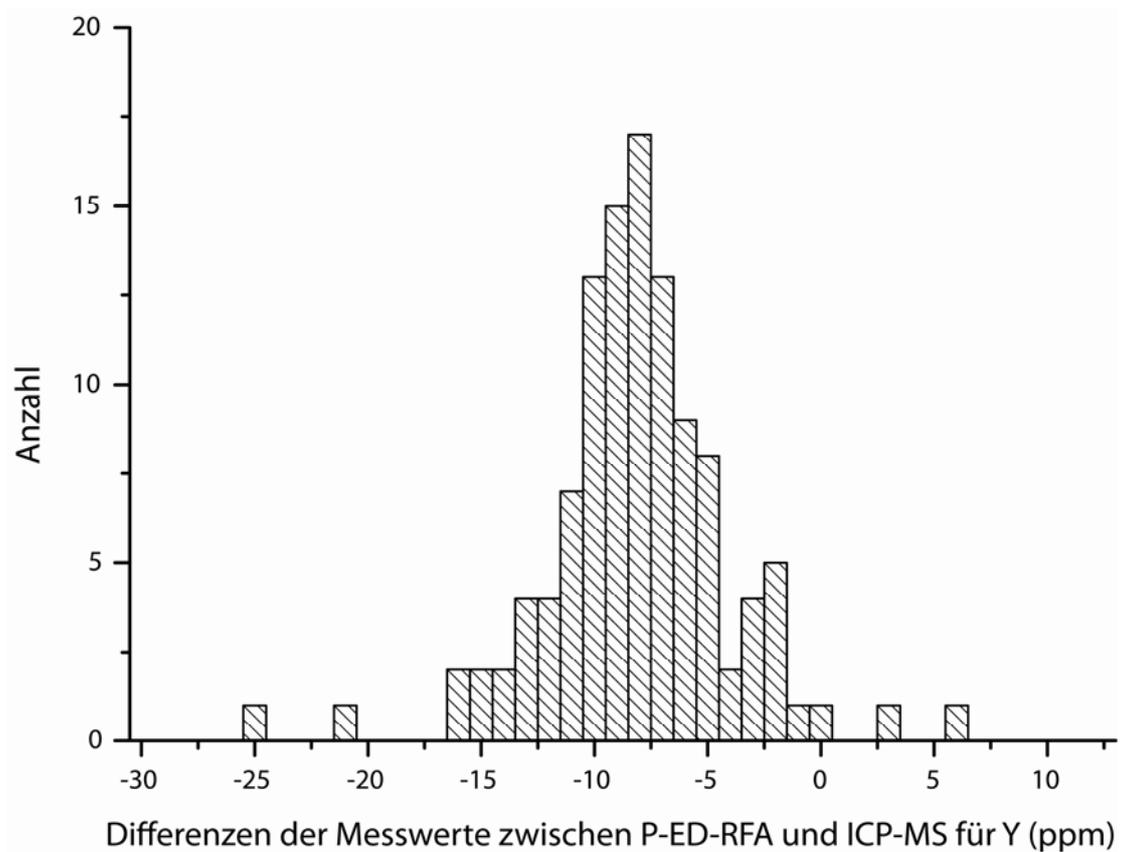


Abb. 2. Häufigkeitsverteilung der Differenzen zwischen P-ED-RFA Messungen und ICP-MS Messungen für das Element Yttrium in parts per million.

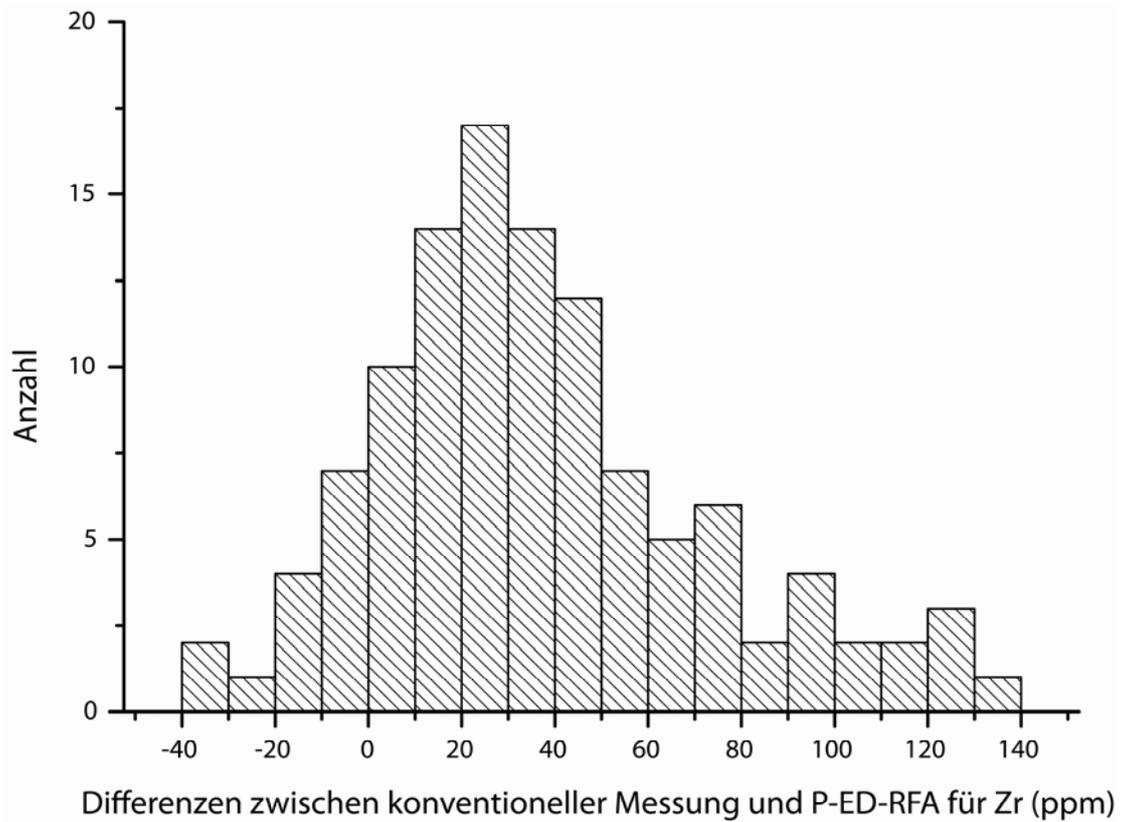


Abb. 3. Häufigkeitsverteilung der Differenzen zwischen P-ED-RFA Messungen und ICP-MS Messungen für das Element Zirkon in parts per million.

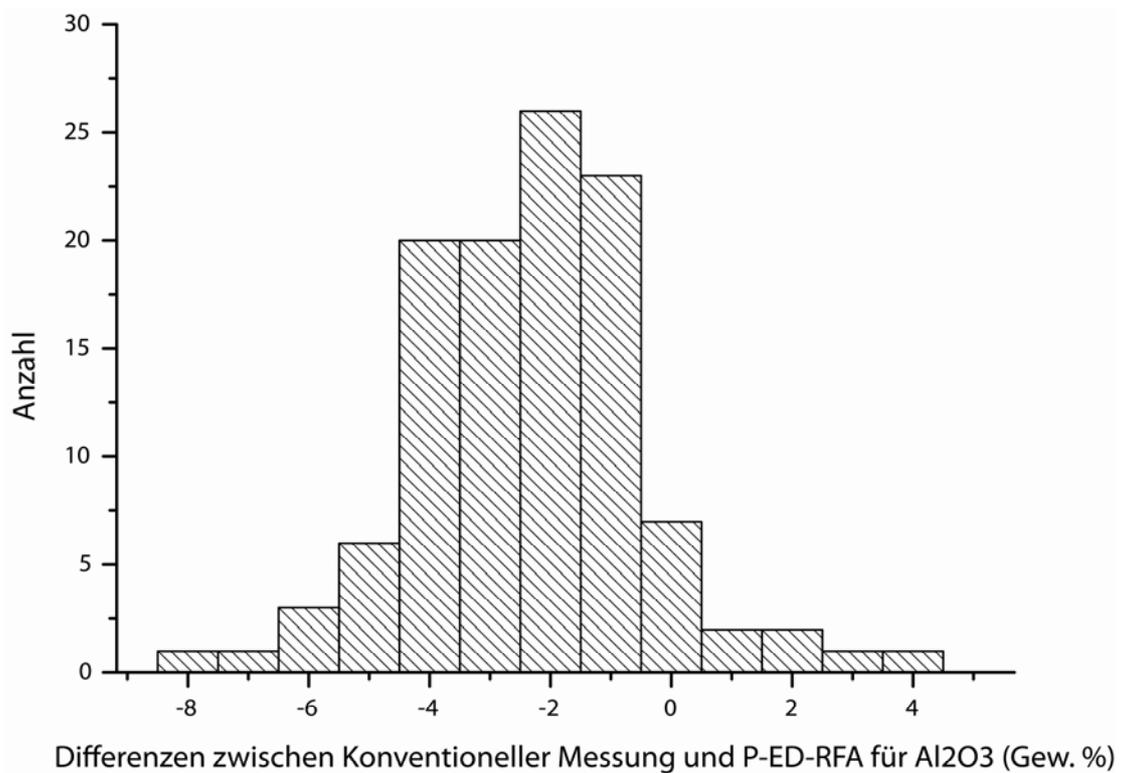


Abb. 4. Häufigkeitsverteilung der Differenzen zwischen P-ED-RFA Messungen und μ -RFA Messungen für das Element Aluminium in Gewichtsprozenten der Oxide.

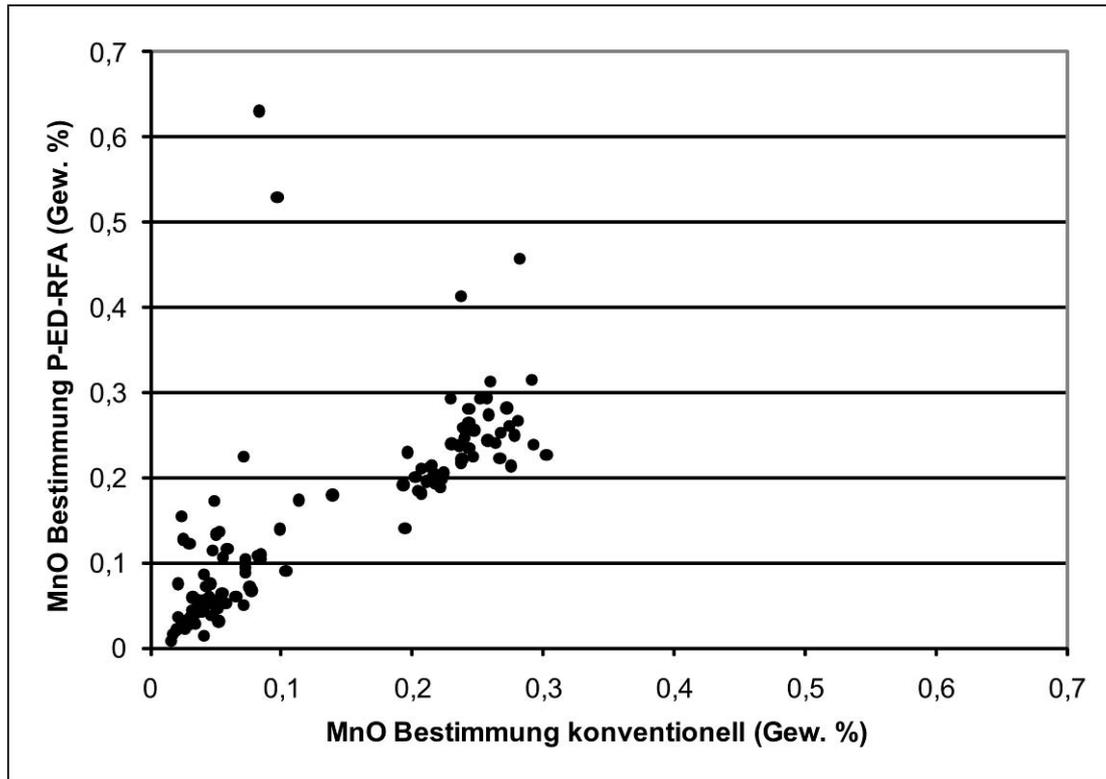


Abb. 5. Streudiagramm der Messwerte für das Element Mangan mittels P-ED-RFA und μ -RFA in Gewichtsprozent der Oxide.

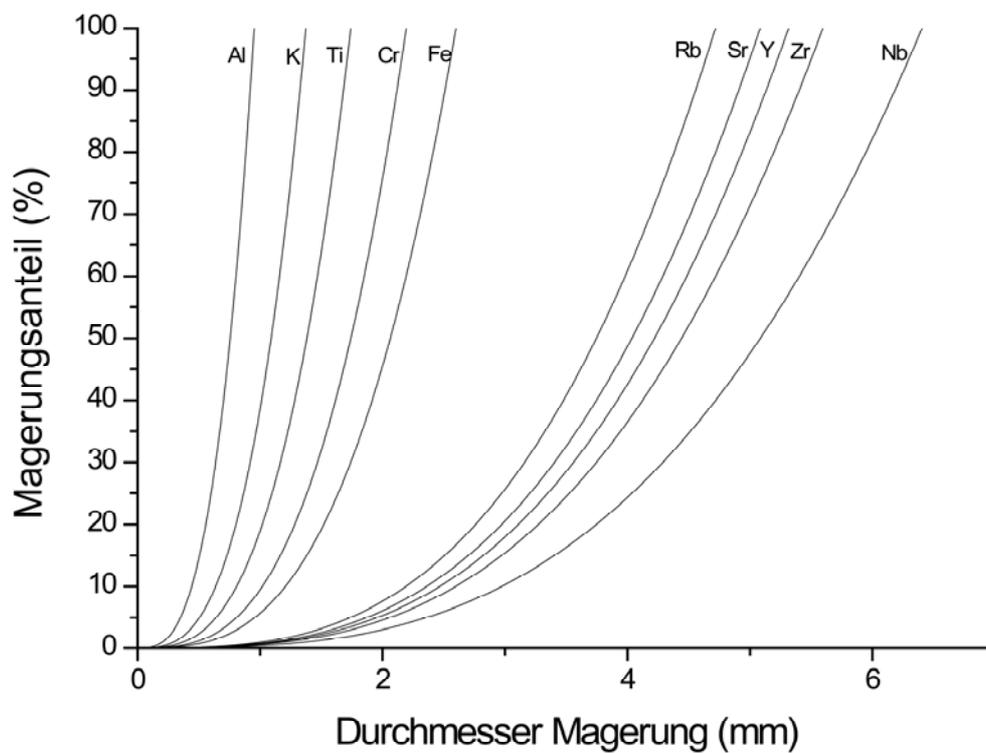


Abb. 6. Berechnete theoretische Linie für einen homogenen Probenkörper in Abhängigkeit des mittleren Magerungspartikeldurchmessers und der Magerungsmenge.

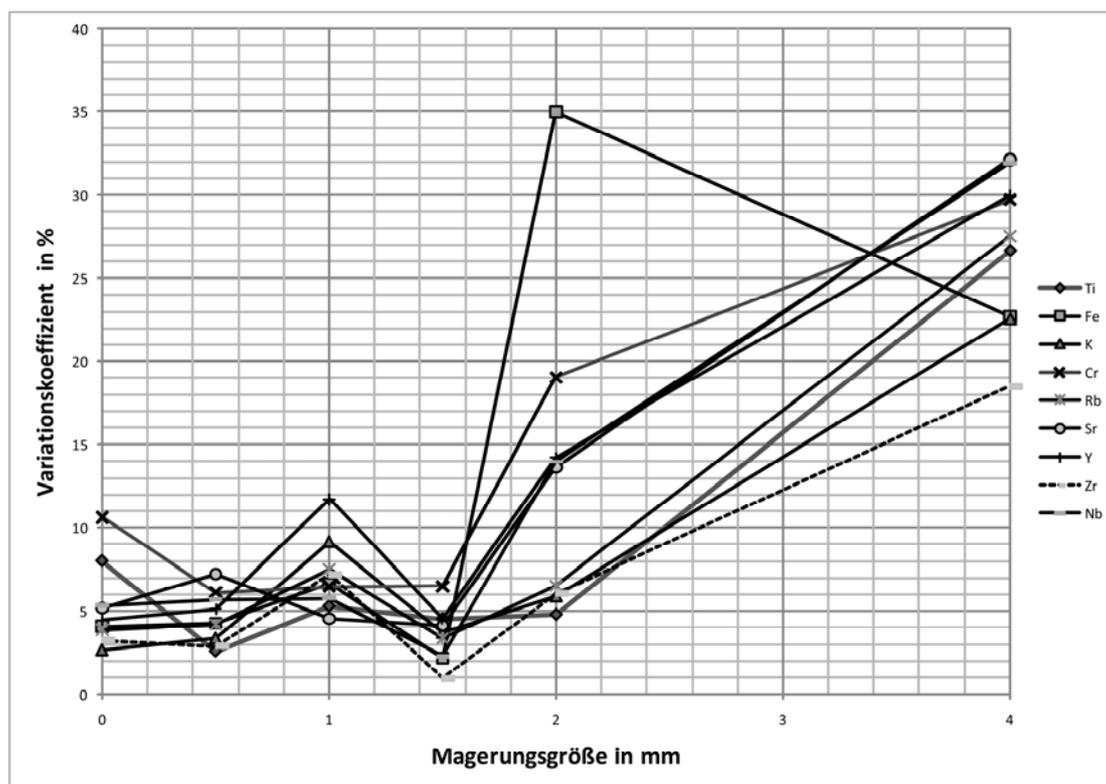


Abb. 7. Die Änderung des Variationskoeffizienten mit der Magerungsgröße bei einer vierfachen Messung an einem Scherben an unterschiedlichen Positionen.

Probe Ker 204							
Element	Mittelwert	Median	σ	VarK in %	Min.	Max.	Spannweite
Si	342525	342609	2085,84	0,61	339435	346814	7378
Ti	5992	5987	23,57	0,39	5947	6031	83
Al	139482	139894	2620,92	1,88	134942	142949	8007
Fe	49227	49238	129,53	0,26	48942	49485	543
Mn	213	216	21,60	10,16	173	240	67
Ca	0	0	0,00	-	0	0	0
K	48674	48604	291,01	0,60	48200	49347	1147
P	285	0	1207,35	424,26	0	5122	5122
S	422	0	669,22	158,46	0	2296	2296
V	153	151	7,57	4,95	140	168	27
Cr	137	139	8,19	5,96	120	153	32
Ni	0	0	0,00	-	0	0	0
Cu	0	0	0,00	-	0	0	0
Zn	58	58	2,35	4,08	53	62	9
Rb	163	163	0,84	0,51	162	165	3
Sr	200	200	1,42	0,71	197	203	6
Y	34	34	0,91	2,64	33	36	3
Zr	261	261	1,71	0,66	258	264	6
Nb	19	19	0,98	5,28	16	20	3
Ba	101	0	194,81	192,54	0	463	463

Tab. 1. Wiederholungsmessung an Probe Ker 204 aus Mühlberg (Thüringen), statistische Kennzahlen. Messwerte in parts per million.

Probe H071							
Elemente	Mittelwert	Median	σ	VarK in %	Min.	Max.	Spannweite
Si	336195	335495	1868,09	0,56	333785	341404	7620
Ti	4828	4832	29,77	0,62	4773	4887	114
Al	97278	97011	1238,00	1,27	95091	99441	4350
Fe	38794	38778	73,80	0,19	38653	38969	316
Mn	561	564	24,38	4,35	512	596	85
Ca	28438	28370	316,90	1,11	27983	29156	1172
K	25950	25904	203,55	0,78	25631	26424	793
P	0	0	0,00	-	0	0	0
S	1644	1173	1771,54	107,77	0	4527	4527
V	104	104	4,67	4,47	97	114	17
Cr	122	122	8,48	6,95	103	138	34
Ni	0	0	0,00	-	0	0	0
Cu	0	0	0,00	-	0	0	0
Zn	78	78	3,05	3,90	73	83	10
Rb	129	129	1,58	1,23	126	131	5
Sr	149	149	1,34	0,90	147	152	5
Y	34	34	0,84	2,44	33	35	3
Zr	261	261	1,74	0,67	258	264	6
Nb	17	17	0,87	5,06	16	19	3
Ba	505	500	20,98	4,15	467	554	87

Tab. 2. Wiederholungsmessung an Probe H071 aus Groß-Gerau (Hessen), statistische Kennzahlen. Messwerte in parts per million.

Probe H135							
Elemente	Mittelwert	Median	σ	VarK in %	Min.	Max.	Spannweite
Si	295791	295605	1741,14	0,59	292979	299652	6673
Ti	4818	4818	39,27	0,81	4726	4902	176
Al	115135	115351	1540,87	1,34	111838	118080	6241
Fe	40512	40504	154,48	0,38	40289	41054	765
Mn	1171	1176	21,95	1,87	1125	1210	85
Ca	133141	133017	731,10	0,55	131880	134770	2890
K	26898	26864	190,92	0,71	26576	27335	759
P	792	1091	673,09	84,94	0	1638	1638
S	2311	2259	548,79	23,75	1076	3296	2220
V	132	133	8,12	6,13	113	150	36
Cr	161	161	10,65	6,62	138	180	42
Ni	29	0	38,59	134,95	0	86	86
Cu	0	0	0,00	-	0	0	0
Zn	112	112	2,55	2,27	107	117	10
Rb	139	139	1,25	0,90	135	141	5
Sr	400	400	2,32	0,58	396	406	11
Y	29	29	0,68	2,36	28	31	3
Zr	149	149	1,22	0,82	146	151	5
Nb	15	15	0,52	3,59	14	16	2
Ba	496	510	91,80	18,50	0	577	577

Tab. 3. Wiederholungsmessung an Probe H135 aus Groß-Gerau (Hessen), statistische Kennzahlen. Messwerte in parts per million.

Frankfurter elektronische Rundschau zur Altertumskunde 14 (2011)

Element	RFA Barcelona	RFA Palermo	NAA Bonn	NAA Demokritos	ICP-MS Barcelona	ICP-OES Barcelona	P-ED-RFA Darmstadt
Al	0,3	0,3	.	.	.	3,9	1,5
Ba	4,3	3,0	12,5	11,0	3,4	4,3	71,7
Ca	3,6	0,6	19,2	8,0	7,0	.	0,8
Cr	.	2,1	3,3	2,5	22,7	.	6,5
Fe	0,4	0,8	1,1	1,1	.	3,7	0,3
K	0,9	0,4	2,4	10,0	.	3,1	0,7
Mn	1,6	3,8	.	.	3,6	4,8	5,5
Nb	4,3	.	.	.	8,9	.	4,6
Ni	4,5	4,1	22,1	7,1	12,4	31,4	134,9
P	11,1	2,2	254,6
Rb	3,0	6,7	2,4	4,0	2,6	.	0,9
Si	0,3	0,2	0,6
Sr	2,1	4,6	.	.	2,8	.	0,7
Ti	1,7	0,4	25,7	.	3,4	3,9	1,6
V	1,0	3,8	5,2
Y	2,9	9,4	2,5
Zn	1,4	.	8,8	13,6	.	.	3,4
Zr	2,2	9,7	10,4	18,6	5,1	.	0,7

Tab. 4. Einschätzung der Messpräzision durch Vergleich der Variationskoeffizienten der Darmstädter P-ED-RFA mit solchen aus gemittelten Wiederholungsmessungen anderer Labore (HEIN ET AL. 2002, 546 Tab. 3).

	Ausdringtiefe in μm	Messfleck in cm	gemessenes Volumen in cm^3	Gewicht in mg
Mg	4,72	0,8	0,00024	0,47
Al	8,13	0,8	0,00041	0,82
Si	11,60	0,8	0,00058	1,17
P	1,40	0,8	0,00007	0,14
K	5,40	0,8	0,00027	0,54
Ca	6,46	0,8	0,00032	0,65
Ti	12,00	0,8	0,00060	1,21
V	16,50	0,8	0,00083	1,66
Cr	20,00	0,8	0,00101	2,01
Mn	25,00	0,8	0,00126	2,51
Fe	35,00	0,8	0,00176	3,52
Cu	62,00	0,8	0,00312	6,23
Zn	80,00	0,8	0,00402	8,04
Rb	295,00	0,8	0,01483	29,66
Sr	309,00	0,8	0,01553	31,06
Zr	446,00	0,8	0,02242	44,84
Nb	531,00	0,8	0,02669	53,38
Y	372,00	0,8	0,01870	37,40

Tab. 5. Ausdringtiefen, gemessenes Volumen (cm^3) und Gewicht (mg) für die in dieser Studie betrachteten Elemente. Hervorgehoben sind Gewichte unter 1 mg.

Messart	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Cr	Zn	Rb	Sr	Y	Zr
Konv. RFA und ICP-MS	69,04	0,83	20,75	5,62	0,15	3,61	127	151	144	135	39	287
P-ED-RFA	70,97	0,85	18,36	6,15	0,13	3,54	136	162	139	147	31	324
Abweichung in %	2,72	2,59	-13,02	8,61	-17,58	-1,87	6,55	6,67	-3,31	7,94	-26,67	11,42

Tab. 6. Vergleich des Mittelwertes über alle gemessenen auswertbaren Proben. Hauptelemente in Gewichtsprozent der Oxide, Spurenelemente in parts per million.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Cr	Zn	Rb	Sr	Y	Zr
Mittelwert	1,93	0,02	-2,39	0,53	-0,02	-0,07	8,91	10,83	-4,62	11,65	-8,14	37,01
Stabw.	1,82	0,07	1,93	0,57	0,08	0,29	24,36	25,81	14,14	16,55	4,17	35,77
% Stabw. vom mittleren Gehalt	2,57	8,80	10,51	9,20	59,73	8,28	17,92	15,90	10,15	11,27	13,65	11,04

Tab. 7. Abweichungen der Werte von beiden Messverfahren zueinander. Hauptelemente in Gewichtsprozent der Oxide, Spurenelemente in parts per million.

Frankfurter elektronische Rundschau zur Altertumskunde 14 (2011)

Lfd.Nr.	Fundort	Nummer	Messverfahren	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Cr	Zn	Rb	Sr	Y	Zr
1	Karden	Ker 001	µ-RFA/ICP-MS	71,69	0,87	17,20	6,68	0,194	3,37	130	133	129	129	29	320
2	Karden	Ker 002	µ-RFA/ICP-MS	71,82	0,86	16,95	6,75	0,222	3,40	128	133	147	125	30	301
3	Karden	Ker 003	µ-RFA/ICP-MS	72,20	0,84	16,90	6,71	0,097	3,26	128	115	128	136	24	336
4	Karden	Ker 004	µ-RFA/ICP-MS	72,53	0,83	16,70	6,49	0,193	3,25	126	124	136	141	29	318
5	Karden	Ker 005	µ-RFA/ICP-MS	72,43	0,88	16,35	6,69	0,224	3,43	130	133	147	121	31	304
6	Karden	Ker 006	µ-RFA/ICP-MS	72,21	0,90	16,58	6,75	0,207	3,35	131	137	144	113	33	323
7	Karden	Ker 007	µ-RFA/ICP-MS	72,78	0,87	16,35	6,41	0,211	3,38	132	128	148	114	30	324
8	Karden	Ker 008	µ-RFA/ICP-MS	72,10	0,88	16,84	6,78	0,205	3,19	148	143	141	125	32	333
9	Karden	Ker 009	µ-RFA/ICP-MS	72,80	0,86	16,07	6,63	0,218	3,43	137	131	129	114	29	302
10	Karden	Ker 010	µ-RFA/ICP-MS	71,75	0,89	17,01	6,74	0,207	3,40	140	137	151	127	30	342
11	Karden	Ker 011	µ-RFA/ICP-MS	71,99	0,85	16,72	6,86	0,215	3,37	142	141	139	117	32	312
12	Karden	Ker 012	µ-RFA/ICP-MS	71,78	0,86	17,48	6,85	0,073	3,15	148	113	132	108	23	351
13	Karden	Ker 013	µ-RFA/ICP-MS	74,24	0,84	14,62	6,44	0,247	3,62	135	130	131	121	29	335
14	Karden	Ker 014	µ-RFA/ICP-MS	71,67	0,89	16,88	6,85	0,217	3,48	137	134	131	125	30	317
15	Karden	Ker 015	µ-RFA/ICP-MS	73,70	0,87	15,14	6,61	0,222	3,45	138	136	148	118	32	342
16	Karden	Ker 016	µ-RFA/ICP-MS	70,29	0,89	17,85	7,24	0,275	3,46	148	143	138	150	34	339
17	Karden	Ker 017	µ-RFA/ICP-MS	73,17	0,86	15,86	6,52	0,240	3,35	112	125	138	126	30	334
18	Karden	Ker 018	µ-RFA/ICP-MS	72,09	0,87	16,88	6,66	0,230	3,26	131	125	140	127	30	324
19	Karden	Ker 019	µ-RFA/ICP-MS	73,26	0,85	16,18	6,21	0,213	3,29	131	123	126	120	28	280
20	Karden	Ker 020	µ-RFA/ICP-MS	76,10	1,01	16,33	3,86	0,104	2,60	102	85	105	114	23	209
21	Karden	Ker 021	µ-RFA/ICP-MS	73,91	0,85	14,87	6,55	0,247	3,57	130	132	129	117	30	321
22	Martberg	Ker 022	µ-RFA/ICP-MS	70,58	0,89	17,69	7,01	0,293	3,54	144	143	144	132	31	342
23	Martberg	Ker 023	µ-RFA/ICP-MS	71,75	1,01	18,19	6,17	0,052	2,83	137	105	89	128	22	291
24	Martberg	Ker 024	µ-RFA/ICP-MS	70,65	0,91	17,35	7,38	0,238	3,48	135	152	153	139	33	309
25	Martberg	Ker 025	µ-RFA/ICP-MS	70,75	0,91	17,75	6,76	0,229	3,60	143	139	130	111	34	314
26	Martberg	Ker 026	µ-RFA/ICP-MS	70,80	0,89	17,25	7,30	0,258	3,50	137	139	145	129	34	326
27	Martberg	Ker 027	µ-RFA/ICP-MS	73,58	0,80	15,95	6,24	0,202	3,22	119	127	136	113	29	313
28	Martberg	Ker 028	µ-RFA/ICP-MS	72,22	0,85	16,46	6,76	0,264	3,45	131	128	144	122	30	331
29	Martberg	Ker 029	µ-RFA/ICP-MS	73,44	0,93	15,11	6,74	0,243	3,54	135	138	133	124	33	311
30	Martberg	Ker 030	µ-RFA/ICP-MS	77,58	1,35	17,82	2,36	0,016	0,87	162	69	66	88	30	331
31	Martberg	Ker 031	µ-RFA/ICP-MS	71,45	0,85	17,38	6,81	0,236	3,28	118	140	147	150	32	328
32	Martberg	Ker 032	µ-RFA/ICP-MS	73,18	1,46	19,72	4,90	0,048	0,69	153	58	41	95	29	333
33	Martberg	Ker 033	µ-RFA/ICP-MS	71,57	0,89	17,05	6,83	0,243	3,42	119	135	138	121	33	326
34	Martberg	Ker 034	µ-RFA/ICP-MS	71,33	0,89	16,96	7,21	0,243	3,37	126	138	140	127	34	298
35	Martberg	Ker 035	µ-RFA/ICP-MS	71,42	0,89	17,20	6,80	0,239	3,38	118	133	142	122	33	315
36	Martberg	Ker 036	µ-RFA/ICP-MS	72,01	0,88	16,56	6,82	0,267	3,47	129	131	143	144	33	339
37	Martberg	Ker 037	µ-RFA/ICP-MS	70,96	0,86	17,63	6,99	0,291	3,28	123	133	141	121	33	324
38	Martberg	Ker 038	µ-RFA/ICP-MS	72,21	0,87	16,42	6,83	0,258	3,41	112	124	141	118	33	329
39	Martberg	Ker 039	µ-RFA/ICP-MS	70,68	0,90	17,46	7,27	0,272	3,42	131	139	133	126	34	324
40	Martberg	Ker 040	µ-RFA/ICP-MS	70,96	0,89	17,19	7,27	0,281	3,40	128	145	144	128	35	346
41	Martberg	Ker 041	µ-RFA/ICP-MS	71,02	0,89	17,44	7,13	0,196	3,32	119	134	147	150	32	328
42	Martberg	Ker 042	µ-RFA/ICP-MS	72,43	0,84	16,78	6,47	0,238	3,25	111	126	145	125	31	336
43	Martberg	Ker 043	µ-RFA/ICP-MS	71,89	0,86	16,85	6,85	0,239	3,31	130	138	144	113	33	294
44	Martberg	Ker 044	µ-RFA/ICP-MS	71,93	0,91	16,28	7,03	0,278	3,57	130	141	145	114	36	318
45	Martberg	Ker 045	µ-RFA/ICP-MS	71,41	0,89	16,75	7,22	0,252	3,48	125	133	139	119	33	314
46	Martberg	Ker 046	µ-RFA/ICP-MS	70,86	0,82	16,71	6,56	0,240	4,81	114	124	128	126	33	307
47	Martberg	Ker 047	µ-RFA/ICP-MS	71,58	0,89	16,72	7,22	0,257	3,34	129	136	151	121	35	320
48	Martberg	Ker 048	µ-RFA/ICP-MS	70,15	1,00	18,80	7,18	0,041	2,83	156	138	128	113	22	306
49	Martberg	Ker 049	µ-RFA/ICP-MS	70,24	0,94	17,72	7,44	0,267	3,40	140	146	150	121	34	324
50	Martberg	Ker 050	µ-RFA/ICP-MS	70,20	0,87	17,94	7,36	0,260	3,37	129	136	150	142	32	318
51	Martberg	Ker 051	µ-RFA/ICP-MS	74,90	1,86	18,99	3,67	0,025	0,55	167	56	21	119	55	387
52	Martberg	Ker 052	µ-RFA/ICP-MS	72,37	0,91	15,82	7,05	0,276	3,57	146	139	142	121	33	321
53	Hexenheim	Ker 057	µ-RFA/ICP-MS	72,30	0,88	18,59	4,65	0,033	3,54	159	333	121	127	28	356
54	Hexenheim	Ker 058	µ-RFA/ICP-MS	69,75	0,86	19,68	6,52	0,083	3,10	161	144	160	243	27	576
55	Hexenheim	Ker 059	µ-RFA/ICP-MS	69,96	0,88	18,50	7,33	0,282	3,04	170	132	132	206	33	503
56	Hexenheim	Ker 060	µ-RFA/ICP-MS	67,87	1,00	19,41	8,12	0,052	3,55	178	150	179	159	34	392
57	Hexenheim	Ker 061	µ-RFA/ICP-MS	72,68	0,86	18,19	4,81	0,027	3,43	160	326	124	154	31	352
58	Essingen	Ker 062	µ-RFA/ICP-MS	70,44	0,60	21,43	4,12	0,037	3,38	121	92	125	211	32	360
59	Essingen	Ker 063	µ-RFA/ICP-MS	70,42	0,54	19,77	5,67	0,082	3,52	106	95	148	157	29	248
60	Essingen	Ker 064	µ-RFA/ICP-MS	70,58	0,62	20,80	4,17	0,028	3,80	125	124	158	163	32	360
61	Essingen	Ker 065	µ-RFA/ICP-MS	70,53	0,51	21,21	4,08	0,029	3,64	113	80	155	185	22	298
62	Essingen	Ker 066	µ-RFA/ICP-MS	69,97	0,66	21,73	4,06	0,021	3,56	135	121	138	237	33	434
63	Hexenheim	Ker 067	µ-RFA/ICP-MS	71,32	0,84	19,40	5,31	0,030	3,10	177	148	156	127	18	448
64	Hexenheim	Ker 068	µ-RFA/ICP-MS	70,74	0,68	18,84	5,99	0,303	3,45	129	434	163	136	20	300
65	Hexenheim	Ker 069	µ-RFA/ICP-MS	69,55	0,60	21,54	4,35	0,034	3,92	134	121	150	319	29	295
66	Hexenheim	Ker 071	µ-RFA/ICP-MS	73,92	0,89	17,09	4,68	0,077	3,33	144	258	131	169	27	381
67	Hexenheim	Ker 072	µ-RFA/ICP-MS	72,69	0,84	17,57	5,52	0,040	3,34	142	310	131	103	19	286
68	Hexenheim	Ker 073	µ-RFA/ICP-MS	72,44	0,89	18,57	4,91	0,045	3,14	147	259	111	252	30	390
69	Hexenheim	Ker 074	µ-RFA/ICP-MS	72,14	0,60	18,98	4,66	0,024	3,59	104	90	137	143	26	341
70	Hexenheim	Ker 075	µ-RFA/ICP-MS	71,60	0,86	18,99	5,26	0,046	3,25	156	243	122	141	25	395
71	Hexenheim	Ker 076	µ-RFA/ICP-MS	69,38	0,66	20,13	6,09	0,030	3,72	133	467	166	138	19	324
72	Hexenheim	Ker 077	µ-RFA/ICP-MS	73,36	0,85	17,67	4,87	0,084	3,17	148	291	137	107	21	331
73	Hexenheim	Ker 078	µ-RFA/ICP-MS	74,37	0,89	17,10	4,50	0,055	3,09	148	255	132	95	20	342
74	Hexenheim	Ker 079	µ-RFA/ICP-MS	72,84	0,91	18,48	4,77	0,050	2,94	184	213	106	135	31	447
75	Hexenheim	Ker 080	µ-RFA/ICP-MS	70,09	0,70	20,10	5,75	0,036	3,32	160	535	149	170	32	376
76	Hexenheim	Ker 081	µ-RFA/ICP-MS	69,03	0,66	20,17	6,49	0,037	3,62	160	602	163	155	22	335
77	Hexenheim	Ker 082	µ-RFA/ICP-MS	71,39	0,87	18,21	6,22	0,032	3,28	179	345	133	108	29	347
78	Hexenheim	Ker 083	µ-RFA/ICP-MS	73,39	0,68	19,52	3,13	0,021	3,28	110	89	121	199	27	339
79	Hexenheim	Ker 084	µ-RFA/ICP-MS	71,63	0,76	18,84	5,88	0,072	3,01	152	489	146	187	31	371
80	Hexenheim	Ker 085	µ-RFA/ICP-MS	73,69	0,50	16,96	5,01	0,057	3,49	134	305	121	105	17	297
81	Hexenheim	Ker 086	µ-RFA/ICP-MS	73,06	0,61	19,29	3,30	0,017	3,73	106	69	123	143	20	371
82	Hochstadt	Ker 091	µ-RFA/ICP-MS	71,13	0,63	19,63	5,19	0,020	3,41	113	97	133	267	32	393
83	Hochstadt	Ker 092	µ-RFA/ICP-MS	69,60	0,77	20,45	5,85	0,026	3,30	156	577	142	143	33	357
84	Hochstadt	Ker 093	µ-RFA/IC												

Frankfurter elektronische Rundschau zur Altertumskunde 14 (2011)

Lfd.Nr.	Fundort	Nummer	Messverfahren	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Cr	Zn	Rb	Sr	Y	Zr
1	Karden	Ker 001	P-ED-RFA	70,69	0,79	19,49	5,50	0,141	3,38	106	110	139	127	38	297
2	Karden	Ker 002	P-ED-RFA	69,29	0,82	20,30	5,94	0,188	3,46	114	128	145	127	40	307
3	Karden	Ker 003	P-ED-RFA	72,37	0,75	16,52	6,63	0,530	3,20	102	119	128	135	33	313
4	Karden	Ker 004	P-ED-RFA	70,90	0,83	18,52	6,05	0,192	3,50	117	106	138	123	45	303
5	Karden	Ker 005	P-ED-RFA	71,18	0,77	18,87	5,59	0,206	3,39	97	118	140	107	39	292
6	Karden	Ker 006	P-ED-RFA	71,99	0,72	18,05	6,11	0,211	2,92	90	129	141	110	39	323
7	Karden	Ker 007	P-ED-RFA	70,01	0,68	20,37	5,60	0,198	3,14	92	120	148	109	43	314
8	Karden	Ker 008	P-ED-RFA	71,28	0,87	18,24	6,01	0,184	3,41	121	118	139	123	39	316
9	Karden	Ker 009	P-ED-RFA	69,57	0,83	20,74	5,44	0,193	3,23	104	123	144	105	39	319
10	Karden	Ker 010	P-ED-RFA	69,88	0,81	20,05	5,63	0,181	3,45	99	125	145	112	45	323
11	Karden	Ker 011	P-ED-RFA	72,11	0,77	17,39	6,16	0,215	3,36	109	120	139	105	38	287
12	Karden	Ker 012	P-ED-RFA	69,25	0,77	20,70	6,00	0,104	3,18	111	96	127	98	31	295
13	Karden	Ker 013	P-ED-RFA	73,42	0,66	16,53	5,82	0,225	3,34	91	119	149	106	41	325
14	Karden	Ker 014	P-ED-RFA	68,44	0,80	21,08	5,93	0,204	3,55	117	134	153	130	41	324
15	Karden	Ker 015	P-ED-RFA	73,03	0,76	16,90	5,70	0,198	3,42	99	113	144	109	40	314
16	Karden	Ker 016	P-ED-RFA	67,30	0,84	21,48	6,50	0,261	3,62	155	134	153	125	44	304
17	Karden	Ker 017	P-ED-RFA	73,29	0,80	16,04	6,07	0,257	3,54	92	116	146	109	43	284
18	Karden	Ker 018	P-ED-RFA	71,28	0,86	17,59	6,47	0,240	3,56	136	126	144	112	41	311
19	Karden	Ker 019	P-ED-RFA	71,70	0,62	18,78	5,73	0,212	2,96	85	109	145	128	38	311
20	Karden	Ker 020	P-ED-RFA	73,53	0,95	19,22	3,52	0,090	2,70	75	62	126	115	29	224
21	Karden	Ker 021	P-ED-RFA	71,74	0,98	18,69	6,68	0,258	3,78	114	142	158	116	49	324
22	Martberg	Ker 022	P-ED-RFA	67,60	0,78	21,92	5,86	0,239	3,61	106	134	149	110	69	302
23	Martberg	Ker 023	P-ED-RFA	69,27	1,04	20,17	6,38	0,031	3,11	126	80	100	130	34	290
24	Martberg	Ker 024	P-ED-RFA	69,44	0,75	19,83	6,58	0,218	3,17	106	131	148	120	41	272
25	Martberg	Ker 025	P-ED-RFA	67,44	0,74	21,91	6,35	0,293	3,27	108	163	159	116	44	296
26	Martberg	Ker 026	P-ED-RFA	68,83	0,87	19,29	6,95	0,274	3,79	129	131	155	123	44	298
27	Martberg	Ker 027	P-ED-RFA	69,73	0,86	19,72	5,98	0,201	3,50	133	130	142	111	42	310
28	Martberg	Ker 028	P-ED-RFA	72,50	0,70	17,54	5,84	0,241	3,18	88	108	131	104	39	293
29	Martberg	Ker 029	P-ED-RFA	72,63	0,97	15,61	7,04	0,265	3,48	143	133	141	111	41	293
30	Martberg	Ker 030	P-ED-RFA	81,60	1,50	13,47	2,48	0,008	0,94	77	70	80	93	37	308
31	Martberg	Ker 031	P-ED-RFA	69,68	0,81	19,54	6,16	0,237	3,57	117	122	133	113	41	266
32	Martberg	Ker 032	P-ED-RFA	66,48	1,31	27,00	4,39	0,115	0,71	117	59	54	91	38	308
33	Martberg	Ker 033	P-ED-RFA	70,09	0,85	17,96	6,92	0,281	3,89	117	136	158	117	43	309
34	Martberg	Ker 034	P-ED-RFA	69,80	0,90	18,87	6,47	0,235	3,73	130	145	156	118	43	300
35	Martberg	Ker 035	P-ED-RFA	70,32	0,87	19,19	5,89	0,222	3,51	124	136	148	110	40	317
36	Martberg	Ker 036	P-ED-RFA	69,51	0,76	20,08	6,02	0,235	3,38	103	121	152	126	40	310
37	Martberg	Ker 037	P-ED-RFA	69,71	0,81	19,35	6,34	0,314	3,48	111	114	143	109	40	268
38	Martberg	Ker 038	P-ED-RFA	70,64	0,71	19,08	6,18	0,244	3,14	112	123	152	114	42	313
39	Martberg	Ker 039	P-ED-RFA	69,98	0,87	18,69	6,55	0,282	3,62	118	129	144	107	40	280
40	Martberg	Ker 040	P-ED-RFA	68,39	0,84	20,38	6,59	0,266	3,53	139	137	160	116	42	307
41	Martberg	Ker 041	P-ED-RFA	70,17	0,88	17,63	7,32	0,230	3,77	130	129	152	121	41	279
42	Martberg	Ker 042	P-ED-RFA	71,34	0,72	18,00	6,49	0,413	3,04	91	127	145	119	43	313
43	Martberg	Ker 043	P-ED-RFA	69,34	0,83	19,18	6,73	0,259	3,67	145	151	164	124	44	325
44	Martberg	Ker 044	P-ED-RFA	67,54	0,81	21,21	6,59	0,250	3,59	124	150	165	108	42	298
45	Martberg	Ker 045	P-ED-RFA	67,46	0,87	20,69	6,80	0,292	3,89	137	157	167	109	44	311
46	Martberg	Ker 046	P-ED-RFA	70,13	0,84	17,69	6,20	0,246	4,90	106	121	142	107	40	305
47	Martberg	Ker 047	P-ED-RFA	68,31	0,93	19,69	7,09	0,294	3,69	138	161	166	120	48	318
48	Martberg	Ker 048	P-ED-RFA	67,70	0,88	22,99	5,63	0,015	2,78	182	134	114	89	27	249
49	Martberg	Ker 049	P-ED-RFA	69,64	0,84	19,49	6,32	0,223	3,49	131	131	146	109	43	298
50	Martberg	Ker 050	P-ED-RFA	66,60	0,92	21,95	6,63	0,313	3,58	139	156	163	136	44	314
51	Martberg	Ker 051	P-ED-RFA	70,89	1,75	23,03	3,54	0,128	0,66	125	49	31	113	33	318
52	Martberg	Ker 052	P-ED-RFA	68,61	0,83	20,26	6,44	0,213	3,65	129	151	166	117	48	323
53	Hexheim	Ker 053	P-ED-RFA	74,15	0,83	16,88	4,60	0,037	3,51	113	296	119	127	34	285
54	Hexheim	Ker 054	P-ED-RFA	66,92	0,85	21,68	6,93	0,631	2,99	142	132	154	250	38	452
55	Hexheim	Ker 055	P-ED-RFA	69,58	0,86	17,83	8,11	0,457	3,17	128	108	132	167	38	366
56	Hexheim	Ker 056	P-ED-RFA	65,08	1,01	22,95	7,27	0,055	3,64	161	143	176	161	42	307
57	Hexheim	Ker 057	P-ED-RFA	70,86	0,85	20,22	4,56	0,033	3,48	115	375	134	115	39	287
58	Essingen	Ker 058	P-ED-RFA	66,68	0,58	25,45	3,99	0,033	3,27	119	74	131	154	36	273
59	Essingen	Ker 059	P-ED-RFA	69,56	0,57	20,19	5,79	0,109	3,79	121	71	145	128	31	223
60	Essingen	Ker 060	P-ED-RFA	64,56	0,67	27,25	3,62	0,027	3,88	96	121	163	142	38	285
61	Essingen	Ker 061	P-ED-RFA	68,34	0,58	22,58	4,43	0,032	4,04	113	69	163	168	26	236
62	Essingen	Ker 062	P-ED-RFA	66,64	0,82	23,47	4,58	0,075	4,42	135	126	160	185	42	313
63	Hexheim	Ker 063	P-ED-RFA	66,62	0,82	24,56	4,64	0,036	3,23	161	148	165	119	29	345
64	Hexheim	Ker 064	P-ED-RFA	68,80	0,69	22,29	6,63	0,313	3,48	141	141	166	109	25	326
65	Hexheim	Ker 065	P-ED-RFA	61,82	0,58	29,87	4,09	0,028	3,62	127	96	136	227	32	183
66	Hexheim	Ker 066	P-ED-RFA	70,78	0,90	20,65	4,06	0,067	3,53	132	259	136	157	37	335
67	Hexheim	Ker 067	P-ED-RFA	69,61	0,82	20,98	4,97	0,086	3,53	140	322	165	106	28	289
68	Hexheim	Ker 068	P-ED-RFA	69,41	0,99	21,00	4,82	0,059	3,71	125	274	125	204	40	324
69	Hexheim	Ker 069	P-ED-RFA	70,71	0,66	19,92	4,71	0,029	3,96	123	82	140	141	33	309
70	Hexheim	Ker 070	P-ED-RFA	72,85	0,87	18,14	4,70	0,075	3,37	130	231	100	109	29	270
71	Hexheim	Ker 071	P-ED-RFA	66,84	0,57	23,07	5,42	0,028	3,97	138	458	161	121	25	275
72	Hexheim	Ker 072	P-ED-RFA	72,15	0,85	19,25	4,27	0,109	3,37	144	295	133	100	29	298
73	Hexheim	Ker 073	P-ED-RFA	73,40	0,90	18,33	3,96	0,064	3,35	133	248	137	100	29	319
74	Hexheim	Ker 074	P-ED-RFA	69,49	0,95	22,31	4,07	0,048	3,13	141	195	99	111	37	349
75	Hexheim	Ker 075	P-ED-RFA	65,12	0,66	25,82	5,14	0,055	3,20	134	477	150	133	33	256
76	Hexheim	Ker 076	P-ED-RFA	64,98	0,56	25,53	5,49	0,055	3,39	125	523	171	132	24	265
77	Hexheim	Ker 077	P-ED-RFA	67,83	0,83	22,59	5,40	0,044	3,30	137	339	133	100	38	302
78	Hexheim	Ker 078	P-ED-RFA	67,69	0,63	25,14	3,31	0,027	3,19	125	140	166	109	36	329
79	Hexheim	Ker 079	P-ED-RFA	73,63	0,84	16,32	5,61	0,050	3,55	139	429	135	154	33	270
80	Hexheim	Ker 080	P-ED-RFA	74,43	0,76	17,05	4,19	0,106	3,46	116	300	123	96	24	256
81	Hexheim	Ker 081	P-ED-RFA	70,65	0,67	20,75	3,87	0,016	4,04	111	54	147	145	29	289
82	Hochstadt	Ker 082	P-ED-RFA	65,93	0,71	24,36	5,12	0,021	3,87	109	67	143	239	42	295
83	Hochstadt	Ker 083	P-ED-RFA	66,78	0,75	23,87	5,05	0,024	3,53	136	564	141	117	36	265
84	Hochstadt	Ker 084	P-ED-RFA	69,88	0,65	21,42	4,10	0,047	3,91	103	53	126	146	32	268
85	Hochstadt	Ker 085	P-ED-RFA	67,33	0,62	24,70	3,79	0,061	3,50	91	121	134	151	40	257
86	Hochstadt	Ker 086	P-ED-RFA	67,54	0,85	22,93	4,91	0,173	3,59	133					

Adressen der Autoren:

Dr. M. Helfert, Institut für Archäologische Wissenschaften, Abt. II, der Goethe-Universität zu Frankfurt am Main, Grüneburgplatz 1, 60323 Frankfurt/Main.
M.Helfert@em.uni-frankfurt.de

Dr. O. Mecking, Archäometrielabor des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie Weimar, Humboldtstraße 11, 99423 Weimar.
MeckingO@tlda.thueringen.de

Prof. Dr. F. Lang, Fachbereich Architektur, Fachgebiet Klassische Archäologie, Technische Universität Darmstadt, El-Lissitzky-Str.1, 64287 Darmstadt.
flang@klarch.tu-darmstadt.de

Prof. Dr. H.-M. von Kaenel, Institut für Archäologische Wissenschaften, Abt. II, der Goethe-Universität zu Frankfurt am Main, Grüneburgplatz 1, 60323 Frankfurt/Main.
v.Kaenel@em.uni-frankfurt.de