

METALLA, Sonderheft 3, Bochum 2010

Archäometrie und Denkmalpflege 2010

Oliver Hahn, Andreas Hauptmann,
Diana Modarressi-Tehrani und Michael Prange (Hrsg.)

Jahrstagung im
Deutschen Bergbau-Museum Bochum

15.-18. September 2010

METALLA (Bochum)

erscheint in zwei Heften bzw. einem Doppelheft jährlich.

Bezugspreis € 25,- pro Jahr inkl. Porto und Verpackung, Bestellungen formlos an das Deutsche Bergbau-Museum Bochum
Am Bergbaumuseum 28
D-44791 Bochum

Wissenschaftliche Beratung:

Prof. Dr. G. Eggert, Stuttgart
Prof. Dr. A. Hauptmann, Bochum
Dr. L. Klappauf, Goslar
Prof. Dr. H. Leisen, Köln
Dr. B. Ottaway, Sheffield
Prof. Dr. Th. Rehren, London
PD Dr. G. Schneider, Berlin
Prof. Dr. Ü. Yalçın, Bochum

Impressum*Herausgeber:*

Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Museumsdirektor: Prof. Dr. Rainer Slotta

Schriftleiter:

Dr. Michael Prange

Layout/Titelgestaltung:

Dr. Oliver Hahn

Druck und Verarbeitung:

WAZ-Druck Duisburg

ISSN 0947-6229

TESTMESSUNGEN MIT EINEM TRAGBAREN GERÄT FÜR ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENFLUORESZENZ (P-XRF) ZUR BESTIMMUNG DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG ARCHÄOLOGISCHER KERAMIK

GERWULF SCHNEIDER¹, MALGORZATA DASZKIEWICZ²

¹ *Freie Universität Berlin, Hittorfstr. 18, D-14195 Berlin, schnarch@zedat.fu-berlin.de*

² *ARCHEA, ul. Ogrodowa 8m95, 00-896 Warszawa, Polen, m.dasz@wp.pl*

Keramik ist fast immer das häufigste archäologische Fundmaterial. Ihre umfassende Analyse erlaubt damit vielfältige Aussagen, und die Klassifikation nach der Materialzusammensetzung (Herkunft) gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Archäometrie. Wenn bei vollständig erhaltenen Gefäßen Proben nicht entnommen werden können oder dürfen, oder wenn in vielen Ländern Proben nur im Land untersucht werden dürfen, bleiben nur die makroskopische Klassifizierung oder zerstörungsfreie chemische Analysen vor Ort. Mit Röntgenfluoreszenz können Objekte theoretisch zwar zerstörungsfrei analysiert werden, vor allem bei Keramik ist jedoch für optimale Präzision und Richtigkeit der Analyse die Entnahme einer repräsentativen Pulverprobe und deren sorgsame Präparation erforderlich. Eine neue Generation von portablen Geräten für energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (P-XRF) macht die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung auch von Keramikobjekten ohne Probenentnahme möglich (s. auch Böhme sowie Helfert & Mecking in diesem Band). Während für wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz (WD-XRF) pulverisierte Proben aus dem Scherbeninneren durch Schmelzen mit Lithiumborat homogenisiert werden und so für die sehr geringe Eindringtiefe der Strahlung (bei Mg bis Fe etwa im Bereich 5 bis 500 µm) optimale Präparate darstellen, ist die direkte Messung einer solch dünnen Schicht auf einer Keramikscherbe nur begrenzt repräsentativ für die Scherbenzusammensetzung. Wie weit sind dann Keramikanalysen mit P-XRF für die sichere chemische Klassifizierung und für Herkunftsbestimmungen brauchbar? Können existierende Datenbanken und Vergleiche mit traditionellen Analysen¹ verwendet werden?

Um die Frage der Zuverlässigkeit und Präzision der Analysen zu testen, wurden an zwei Tagen 437 Testmessungen an 61 Keramikscherben durchgeführt. Als Beispiele dienten vier Projekte, für welche Ergebnisse mit WD-XRF, MGR-Analysen und Dünnschliffuntersuchungen schon vorlagen und publiziert sind (siehe www.archaeometry.pl). Die Messungen waren möglich dank der finanziellen Unterstützung des Exzellenzclusters Topoi, des Instituts für Geographie der Freien Universität Berlin, und der Hilfe von Dieter Böhme und Marc Fellingner von der Firma Analyticon in Rosbach v.d.H. Es stand das neueste Gerät (Niton XL3t-900s GOLDD) zur Verfügung, dessen Kalibrierung schon vorher mit drei Schmelztabletten bzw. elf mit der Diamantsäge gesägten Scherben oder zu flachen Scheiben gebrannten Tonproben durchgeführt worden war. Diese Standards waren von uns so ausgewählt, dass sie möglichst den gesamten Bereich der bei archäologischer Keramik vorkommenden Konzentrationen erfassten. Die Messzeiten betragen immer 2 min für die Einzelmessung.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen

1) Vergleich P-XRF/WD-XRF an 31 Schmelztabletten kaiserzeitlicher Keramik aus Brandenburg

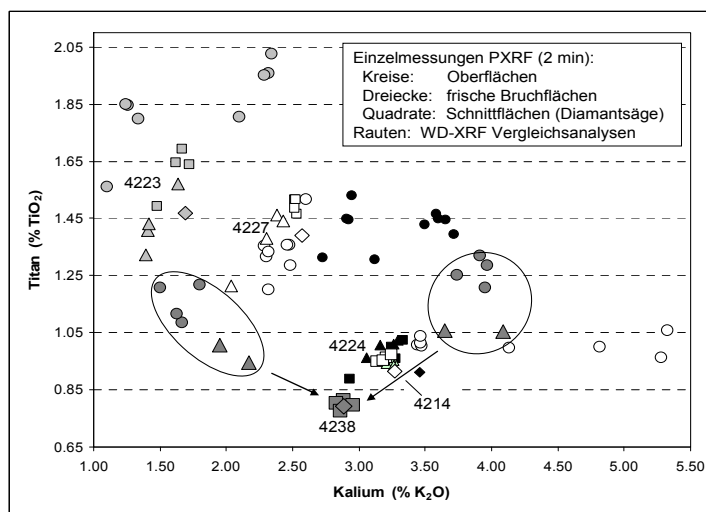
Mit der Analyse derselben glasförmigen Proben ist P-XRF und WD-XRF direkt vergleichbar, da die geringe Eindringtiefe hier keine Rolle spielt. Bei der multivariaten Gruppierung der P-XRF-Messdaten ergaben sich die nach den vorhergehenden Untersuchungen erwarteten zehn Gruppen trotz der Verwendung von nur neun Elementen (Si, Ti, Al, Fe, Ca, K, Rb, Sr, Zr). Für diese Elemente waren auch die Variationskoeffizienten bei WD-XRF und P-XRF vergleichbar. Die übrigen Elemente wurden nicht verwendet, weil sie entweder für die Klassifizierung nach der Herkunft weniger geeignet sind oder bei P-XRF in den Schmelztabletten nicht oder nur ungenau bestimmt werden konnten.

2) Reproduzierbarkeit der Messungen bei Keramikscherben

Durch zehnfache Wiederholung der Messung einer Standardprobe aus gebranntem Ton wurden die Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung in Prozent) für die Einzelmessung ermittelt. Sie entsprechen für die Hauptelemente K, Ca, Ti, Mn, Fe und die Spurenelemente Rb, Sr, Y, Zr, Nb etwa der Langzeitreproduzierbarkeit von Analysen mit WD-XRF (s. Tabelle). Im Gegensatz zu WD-XRF ist mit P-XRF das Element Na (bei unserer Testserie auch Mg) nicht bestimmbar. Si, Al, P (wegen geringer Eindringtiefe) und die außer Rb, Sr, Y, Zr wenig präzise gemessenen Spurenelemente sind nur sehr begrenzt verwendbar. Diese Einschränkungen und die unbedingt erforderliche kritische Betrachtung der Einzelmessungen vor der Berechnung von Mittelwerten (wegen auftretender Ausreißer) sind vor allem bei Anwendungen multivariater Auswerteverfahren dringend zu beachten.

Reproduzierbarkeit der Analysen (Variationskoeffizienten in %)	Hauptelemente									Spurenelemente											
	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Ce	
WD-XRF Langzeitreproduzierbarkeit	0.4	0.3	1.9	1.1	1.7	0.9	1.5	0.9	2.7	2.0	2.0	6.7	2.0	1.8	1.2	2.7	1.3	4.4	2.1	5.5	
PXRF Reproduzierbarkeit Einzelmessung (2 min)	6.2	3.7	85.0	1.5	2.2	0.7	2.0	0.5	8.0	7.3	3.5	10.4	3.8	2.3	1.5	3.3	1.3	5.9	4.6	2.5	
PXRF Reproduzierbarkeit der Mittelwerte aus je 4 Messungen:																					
schwarze u. rote Glanztonkeramik	3.8	2.2	17.4	2.5	3.6	2.9	7.4	3.0	6.5	6.7	13.6	15.0	4.8	2.6	3.8	3.4	2.6	5.1	5.4	8.1	
röm. u. german. Gebrauchskeramik (Ladenburg)	3.9	3.1	21.4	4.4	6.8	4.3	10.0	2.8	7.5	18.8	30.1	27.8	4.9	2.8	2.9	3.1	2.0	4.6	9.9	15.2	
kaiserzeitliche Drehscheibenware (Brandenburg)	3.4	3.2	12.1	3.0	3.8	3.0	10.2	1.9	6.7	10.6	24.2	4.5	4.8	1.3	2.0	2.8	1.1	2.9	4.4	3.4	
neolithische Keramik (Franken)	7.1	5.0	10.1	4.6	6.6	4.6	12.2	6.4	7.5	10.7	14.2	24.2	6.2	3.3	3.6	3.5	3.2	5.9	7.0	10.8	

2) Testmessungen an Scherben kaiserzeitlicher Drehscheibenware aus Brandenburg



Fünf dafür geeignete Scherben wurden auf gereinigten Oberflächen (innen und außen), an frischen Brüchen und auch auf gesägten Querschnitten jeweils viermal gemessen. Die zerstörungsfreie Messung der Oberflächen, bei Probe 4238 auch der Brüche, weichen systematisch sowohl von Messungen an Schnittflächen als auch von den WD-XRF-Werten ab. Letztere werden sonst am besten durch die Mittelwerte

aus wenigstens vier Messungen an Brüchen oder Schnitten angenähert. Die auf diese Weise an 16

Scherben durchgeführten Analysen ließen bei Verwendung von Ti, Fe, Ca, K, Cr, Zn, Rb, Sr, Y, Zr die erwarteten Gruppen erkennen. Ein ähnlich positives Ergebnis erbrachten auch Messungen an neolithischer Keramik aus Franken und Terra Nigra und germanische Keramik aus Ladenburg. Die Grenze der Möglichkeiten liegt dort, wo die obigen zehn Elemente nicht ausreichen, um Gruppen zu trennen und weitere Elemente oder exaktere Werte notwendig sind. Dann können nur Analysen an Pulverproben mit WD-XRF (24 Elemente) oder NAA (mehr als 30 Elemente) und kombinierte archäokeramologische Methoden weiterhelfen.

3) *Herkunftsbestimmung römischer Glanztonkeramik*

Die Herkunftsbestimmung durch Vergleich mit publizierten Referenzgruppen oder mit der in großen Teilen unpublizierten eigenen Datenbank (WD-XRF) wurde an zehn Scherben geprüft. Trotz deutlich größerer Mess-Ungenauigkeit der P-XRF ließen sich neun Scherben sicher zuordnen, was auch der Kalibrierung des Geräts mit den eigenen Standards zu danken ist. Die wichtigen Elemente Na, Mg und die unzuverlässigen Werte für Si, Al, V, und Ce konnten nicht verwendet werden. Bei einer Scherbe lagen unerklärlicherweise fast alle Konzentrationswerte bei allen vier Messungen zu tief und die Zuordnung war daher unsicher. Die zerstörungsfreie Messung der Scherbenoberflächen wurde nicht geprüft, da die Glanztonüberzüge systematisch von den Scherben abweichende Werte zeigen sollten und damit mit den Werten in der Datenbank nicht vergleichbar wären.

Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Die neue Generation von handgehaltenen Geräten für die chemische Analyse mit Röntgenfluoreszenz bietet auch für archäologische Keramik ohne Probenahme und vor Ort die Möglichkeit recht zuverlässiger Analysen vor allem an gereinigten frischen Scherbenbruchflächen. Die Grenzen zeigen sich jedoch durch die oft größere Streuung gegenüber traditionellen Analysen. Die sichere Klassifizierung setzt Unterschiede in möglichst vielen Elementen voraus, die signifikant größer als die Streuungen sind. Entsprechend sind Herkunftsbestimmungen umso sicherer, je mehr Elemente verglichen werden können und je präziser die Analysen sind. Damit sind bei nur etwa zehn präzise bestimmbaren Elementen die Grenzen offensichtlich. Mit einzeln kontrollierten wiederholten Messungen und Verwendung der Mittelwerte aus wenigstens vier Einzelmessungen sind die Analysenwerte zunächst verwendbar. Die Interpretation der Daten bleibt das Problem. Unsere Erfahrung zeigt, dass ähnlich zusammengesetzte Keramik oft auch durch mehr als zehn Elemente nicht unterscheidbar ist und dies dann nur durch ergänzende andere Methoden (Dünnschliffe und/oder MGR-Analyse²) erkannt wird oder nur damit sichere Zuordnungen möglich sind. Die mit P-XRF notwendigerweise beschränkte Aussage verlangt daher zur Absicherung, auch Analysen einiger Pulverproben mit WD-XRF, NAA oder ICP-OES/MS und ergänzende Untersuchungen der erwähnten Art einzubeziehen.

Literatur

¹ G. Schneider, H. Mommsen, Eastern Sigillata C von Pergamon und Çandarlı (Türkei) – Ein Methodenvergleich von WD-XRF und NAA, *Archäometrie und Denkmalpflege* 2009 (Metalla, Sonderh. 2, Bochum 2009) 223-225.

² M. Daszkiewicz, G. Schneider, Klassifizierung von Keramik durch Nachbrennen von Scherben, *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* 58, 2001, 25-32.