

to AT 1100112

SGAE BER. No. 2970

ST-81/78

AUGUST 1978

1978 -10- 0 9

**Berichte der
Österreichischen Studiengesellschaft
für Atomenergie Ges. m. b. H.
Forschungszentrum Seibersdorf**

ANALYTISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GLASIRTER ISLA-
MISCHER KERAMIK
TEIL II; INSTRUMENTELLE AKTIVIERUNGSANALYSE

ERNST PERNICKA
PETER KREJSA

Analytisch-chemische Untersuchungen
an glasierter islamischer Keramik

Teil II
Instrumentelle Aktivierungsanalyse

Ernst Pernicka^{*}
Peter Krejsa

Österreichische
Studiengesellschaft für Atomenergie
Ges.m.b.H.
Lenaugasse 10 A-1082 Wien

INSTITUT FÜR STRAHLENSCHUTZ
Forschungszentrum Seibersdorf

^{*}Institut für analytische Chemie der Universität Wien

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) wurden insgesamt 42 Fragmente mittelalterlicher glasierter Keramik von 7 Fundorten in Persien, Afghanistan und Indien analysiert. Ein sekundärer Tonstandard und einige Proben wurden zusätzlich mittels Röntgenfluoreszenzanalyse im Hinblick auf die Hauptbestandteile untersucht. Die Ergebnisse der Spurenanalyse bildeten die Grundlage für eine Clusteranalyse, wobei das graphentheoretische Minimalbaumverfahren verwendet wurde. Die Proben konnten damit in fünf Ähnlichkeitsgruppen eingeteilt werden, die mit den Herkunftsorten verglichen wurden. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Keramik aus Nordafghanistan von der südlichen aufgrund der Analyse unterschieden werden kann, während die südafghanische Keramik über ein weites Gebiet von Herat bis Ghazni homogen erscheint. Ein Teil der Keramik von Sistan weist eine abweichende Zusammensetzung auf, die auf eine veränderte Herstellungsart zurückzuführen ist. Die Massebestand wahrscheinlich aus Quarz und Ton im Verhältnis 4:1 bzw. aus Quarz, Ton und Glasurfritte im Verhältnis 15:4:1. Ein ähnliches Rezept ist von Abu'l-Quasim, einem mittelalterlichen persischen Töpfer, überliefert.

ABSTRACT

42 fragments of medieval glazed pottery from seven sites in Iran, Afghanistan and India were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA). In addition a secondary clay standard and some samples were analyzed by X-ray fluorescence for their main components.

The results of the trace analysis formed the basis for cluster analysis using the graphtheoretical method of the minimum spanning tree. The samples were partitioned into five clusters, which were compared with the provenance of their respective members. Preliminary results indicate that pottery from the north of Afghanistan can be differentiated from the southern one, while the southern ware seems to be homogeneous over a large area from Herat to Ghazni. Some of the pottery samples from Sistan have a different composition, which is due to a different production technique. The mass probably consisted of a 4:1 mixture of quartz and clay or a 15:4:1 mixture of quartz, clay and frit for the glaze. A similar recipe is described by Abu'l-Quasim, a medieval Persian potter.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Methodik	2
3. Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse	3
3.1 Standardton	3
3.2 Proben	7
4. Auswertung der Analysenergebnisse mit Hilfe der Clusteranalyse	10
4.1 Einleitung	10
4.2 Durchführung	10
4.3 Ergebnisse der Clusteranalyse	15
5. Röntgenfluoreszenzanalyse	19
6. Diskussion	21

I. EINLEITUNG

Aufgrund stilistischer Untersuchungen allein ist es oft nicht möglich, lokal produzierte Keramik von der Importware zu unterscheiden und zusätzlich deren Herkunft zu bestimmen. Das sind aber wichtige und häufig gestellte Fragen im Zusammenhang mit archäologischen Keramikfunden. Denn aus der Erkenntnis der Herkunft von Keramik lassen sich oft Aufschlüsse über Handelsbeziehungen, Verbreitung von Technologien bis zum Verlauf kunstgeschichtlicher Entwicklungen gewinnen.

Bei der Klassifikation und Identifizierung von Keramik hat sich die chemische Analyse der Tone als wertvolles Hilfsmittel erwiesen und in einer Reihe von Problemen bewährt (1-4). Man geht dabei von der Annahme aus, daß der Ton einer antiken Keramikwerkstatt oder eines Produktionszentrums eine charakteristische Zusammensetzung vor allem im Bereich der Spurenelemente aufweist, die ähnlich einem Fingerabdruck der jeweiligen Werkstatt oder Region zuzuordnen ist.

Im allgemeinen werden eher die Analysen von Keramiken verschiedener Gebiete untereinander verglichen als mit Tönen des Herkunftsgebietes. Erstens sind antike Tonerlagerstätten schwer zu orten, wenn sie überhaupt noch vorhanden sind, und zweitens kann der Ton während des Aufbereitungsprozesses Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung erfahren, sodaß ein Vergleich Tonerlagerstätte - gebrannte Keramik nicht mehr möglich ist.

Bei einem Vergleich der chemischen Zusammensetzung verschiedener Keramiken geht man von der Annahme aus, daß sowohl das Tonmaterial als auch dessen Aufbereitung und der Brennprozeß einer örtlichen Tradition entsprachen, sich als solche nicht oder nur allmählich änderten.

Da die Variation des Gehaltes eines einzelnen Elementes in verschiedenen Tonsorten im allgemeinen eine Größenordnung nicht überschreitet, ist es notwendig, möglichst viele Elemente zu bestimmen, um mehrere Unterscheidungskriterien zur Hand zu haben.

Derzeit werden die Konzentrationen von 5 - 30 Elementen herangezogen. Aus

diesem Grund kommen für die Analyse nur solche Methoden in Betracht, die erstens möglichst zerstörungsfrei arbeiten, zweitens eine größere Anzahl von Elementen gleichzeitig bestimmen können und drittens genügend empfindlich sind.

Drei Methoden sind im wesentlichen bis jetzt angewendet worden: Emissionsspektrographie, Röntgenfluoreszenzanalyse und Neutronenaktivierungsanalyse (5 - 7). Zur Klassifikation von Keramik hat sich die letzte Methode als die leistungsfähigste erwiesen. Sie erfüllt nicht nur die oben angeführten Bedingungen, sondern bietet auch den größten Konzentrationsbereich für genaue Analysen. Deshalb wurde diese Methode auch in der vorliegenden Untersuchung angewandt.

2. METHODIK

Durch die Reaktionen mit thermischen Neutronen werden radioaktive Elementisotope in der Probe gebildet. Diese Isotope zerfallen mit einer spezifischen Halbwertszeit unter Emission von charakteristischer Energie, deren Intensität der Menge des jeweiligen Elementes in der Probe proportional ist. Durch Vergleich mit einem gleichzeitig bestrahlten Standard werden absolute Elementkonzentrationen erhalten.

Als Neutronenquelle diente der ASTRA-Reaktor. Die Kurzzeitbestrahlung erfolgte in der Rohrpost 2 - 5 min. lang bei einem Neutronenfluß von $1,2 \cdot 10^{13} \text{ N/cm}^2 \cdot \text{s}$. Zur Aktivierung der langlebigen Nuklide wurden die Proben 24 h in der rotierenden Eckposition bestrahlt. Um Flußunterschiede zu vermeiden, wurden alle Proben in eine Etage des Behälters gegeben. Wenn dies nicht möglich war, wurde in jeder Etage ein sekundärer Tonstandard als Flußmonitor mitbestrahlt.

Mit Hilfe eines mit Siliziumcarbid bzw. Diamant belegten Bohrers wurde die Oberfläche des Scherbens an einer Stelle abgeschliffen, um Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen. Dann wurde ein kleines Loch gebohrt, bis eine Probe von etwa 50 - 100 mg in Pulverform vorlag.

Zur Bestimmung der kurzlebigen Elemente wurden die Pulver in kleine Polyäthylensäckchen (etwa 1 x 1 cm) eingeschweißt und mit Hilfe einer Polyäthylenkapsel im Rohrpostläufer des ASTRA-Reaktors in Seibersdorf eng an-

einanderliegend zentriert. Diese kleine Verpackung war notwendig, um Flußunterschiede innerhalb der Rohrpostkapsel gering zu halten. Es wurden jeweils 5 - 10 Proben mit 2 - 3 Standardtonproben gleichzeitig aktiviert. Die Reproduzierbarkeit des Vorganges, bestehend aus Einwaage, Bestrahlung und Geometrie, hatte eine Standardabweichung von ± 2 %.

Für die Analyse der mittel- und langlebigen Nuklide wurden die Proben in Quarzröhrchen eingeschmolzen und in diesen gemessen. Diese Quarzanampullen enthielten in geringer, aber nicht konstanter Konzentration Sb, weshalb auf eine Bestimmung dieses Elementes verzichtet wurde. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Meßgeometrie zu erreichen, wurden die Röhrchen in die Bohrung einer Plexiglasscheibe gesteckt, die genau in die Bleiabschirmung des Detektors paßte. Die Standardabweichung aus drei Messungen betrug 5 bis 15 %, je nach ausgewertetem Nuklid.

Die Auswertung erfolgte mittels $40 \text{ cm}^3 \text{ Ge(Li)}$ -Detektoren mit 2,1 bzw. 3,5 keV Halbwertsbreite bei 1333 keV und einem 4000-Kanalanalysator Intertechnique, Typ Histomat N. Nach Eingrenzung der Peaks mit Hilfe eines Lichtschreibers wurden die Spektren vom Rechnerteil des Gerätes weiterverarbeitet.

Der Histomat N Analysator hat fixe Programmteile eingebaut, die eine Flächenberechnung und Hintergrundkorrektur erlauben. Die Ausgabe von Peaklage, Halbwertsbreite und Peakfläche erfolgt auf einem Teletyp mit Lochstreifen. Die Bearbeitung dieser Werte, die die Energieberechnung, Peakzuordnung, Korrektur auf Standardbedingungen und Vergleich mit Standards umfaßt, erfolgte auf der IBM 360/30 Computeranlage des FZ Seibersdorf mit Hilfe eines von P. Schindler (8) erstellten Programmes (ALCHEM).

Dabei werden die Daten aller Peaks eines Nuklides nach Formel (1) zu einem hypothetischen "Normalpeak" zusammengefaßt, der formal einem korrigierten Hauptpeak des Nuklides entspricht und zur weiteren Verarbeitung herangezogen wird.

$$p_n = \frac{100 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{s_i \cdot f_i}{r_i}}{\sum_{i=1}^n s_i} \quad (1)$$

p_n ... Normalpeak
 s_i ... statistisches Gewicht
 f_i ... Impulszahl
 r_i ... relative Intensität

Nach Berechnung des Normalpeaks werden die anderen Peaks des Nuklides nach Formel (2) berechnet.

$$p_i = \frac{r_i \cdot p_n}{100} \quad (2)$$

p_i ... Einzelpeak

Diese Flächen werden bei der Korrektur von überlagerten Peaks (peak-stripping) verwendet.

Die relativen Intensitäten sind entweder aus den Spektren einzelner Elemente oder rechnerisch aus den absoluten Intensitäten und der efficiency-Kurve des Ge(Li)-Kristalls ermittelt worden. Das größte statistische Gewicht erhält der am wenigsten gestörte Peak. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der ausgewerteten Nuklide.

3. ERGEBNISSE DER NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

3.1 Standardton

Um die etwas umständliche Herstellung von primären Standards vor jeder Bestrahlung zu vermeiden und um möglichst ähnliche Bestrahlungs- und Meßbedingungen von Probe und Standard zu erreichen, wurde ein Ton als sekundärer Standard kalibriert.

Ein fertig aufbereiteter käuflicher Töpferton wurde 3 Stunden bei 800°C gebrannt, anschließend zerbrochen und in einer Achatkugelmühle gepulvert.

Tab. 1 Liste der durch INAA bestimmten Elemente, Halbwertszeiten und Gammaenergien der radioaktiven Isotope, sowie die Standardabweichung aus drei Bestimmungen im sekundären Tonstandard. Die Elemente der ersten Gruppe wurden nach der kurzen Aktivierung die der zweiten eine Woche und die der dritten vier Wochen nach der längeren Bestrahlung gemessen.

Element	Radionuklid	Halbwertszeit	ausgewertete Gammaenergie (keV)	Standard- abweichung in Prozent (σ)
Mangan	^{56}Mn	2,56 h	846,9	4
Natrium	^{24}Na	15,00 h	1 369,0	5
Lanthan	^{140}La	1,68 d	1 596,0	7
Lutetium	^{177}Lu	6,70 d	208,4	6
Samarium	^{153}Sm	1,96 d	103,2	11
Uran	^{239}Np	2,35 d	278,0	17
Ytterbium	^{175}Yb	4,21 d	396,0	29
Barium	^{131}Ba	12,00 d	496,2	9
Caesium	^{134}Cs	2,05 a	604,6	4
Cer	^{141}Ce	32,50 d	145,4	3
Chrom	^{51}Cr	27,80 d	320,1	7
Eisen	^{59}Fe	45,00 d	{ 1 099,3 1 291,6	3
Europium	^{152}Eu	12,70 a	1 408,0	5
Hafnium	^{181}Hf	42,50 d	482,0	5
Kobalt	^{60}Co	5,26 a	{ 1 173,2 1 332,5	2
Rubidium	^{86}Rb	18,66 d	1 078,8	13
Scandium	^{46}Sc	83,90 d	889,2 1 120,6	3
Terbium	^{160}Tb	72,00 d	299,0	17
Thorium	^{233}Pa	27,00 d	311,9	10
Ytterbium	^{169}Yb	31,80 d	117,0	17

Tab. 2 Zusammensetzung des Tonstandards in Prozent

	Röntgenfluoreszenz-analyse	instrumentelle Neutronen-aktivierungsanalyse	Flammen-photometrie
SiO ₂	49,3	-	-
Al ₂ O ₃	21,8	-	-
CaO	10,1	-	-
Fe ₂ O ₃	5,1	5,3	-
MgO	4,9	-	-
K ₂ O	-	-	2,99
Na ₂ O	-	0,89	0,87
TiO ₂	0,85	-	-
MnO	0,088	0,076	-

Spuren in ppm (Na und Fe in Prozent), bestimmt mit instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse

Na [*]	0,66 ± 0,03 %	Eu ^{***}	1,13 ± 0,06
Mn	530,00 ± 21	Ce	66,7 ± 2,0
		Cr	86,0 ± 6,0
Sm ^{**}	5,7 ± 0,6	Hf	3,80 ± 0,19
Lu	0,45 ± 0,05	Cs	8,39 ± 0,33
La	31,20 ± 2,1	Sc	14,41 ± 0,39
U	4,2 ± 0,7	Fe	3,69 ± 0,09 %
Yb	3,5 ± 1,0	Co	14,33 ± 0,32
		Th	10,65 ± 1,10
		Ba	431,00 ± 39
		Rb	158,00 ± 20
		Yb	2,30 ± 0,4
		Tb	1,20 ± 0,2

- * Kurzlebige
- ** nach einer Woche gemessen
- *** nach vier Wochen gemessen

Nach der Prüfung auf Homogenität wurde der Ton gleichzeitig mit den Proben mit Hilfe von sechs Standardgesteinen des U.S. Geological Survey (9) und primären Standards analysiert.

Die verwendeten Standards hatten folgende Bezeichnungen:

AGV-1	G-2
BCR-1	GSP-1
DTS-1	PCC-1

Die Analyse der Hauptmengen erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (siehe Kap. 5). Die Zusammensetzung des Tonstandards ist aus Tab. 2 zu ersehen.

3.2 Proben

Von insgesamt 42 Keramikfragmenten wurden Analysen ausgeführt. Das Ziel war, eventuell für einzelne Fundorte charakteristische Spurenzusammensetzungen zu erkennen. Aus diesem Grund wurden bei der Analyse nur die Elemente berücksichtigt, die bei allen Proben gleich genau zu messen waren. So war z.B. das Photopeak des Ce in der Gruppe von Nimruz durch einen starken Ta-Peak gestört, während Ta in den meisten anderen Proben in zu geringen Konzentrationen vorlag, um mit genügend großer Genauigkeit bestimmt werden zu können. Auch Th (bestimmt durch Pa-233 bei 312 keV) war wegen des hohen Cr-Gehaltes mancher Proben nicht immer auswertbar. Die Ergebnisse der Spurenanalyse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Bei qualitativen und halbqualitativen Voruntersuchungen wurden auch einige Glasuren untersucht, die mit der Diamantsäge zusammen mit der Begußschicht vom Scherben getrennt worden waren. Dabei wurde bei einer dunkelblauen Glasur ungefähr (Größenordnung) 10 % Fe, 1 % Co und 0,5 % As gefunden. Eine hellblaue Glasur mit schwarzer Unterglasurmalerei enthielt etwa 10 % Fe, 0,3 % Co und 2 % Cr, während eine farblose Glasur Spuren in der Größenordnung der Tone aufwies, jedoch deutlich höhere Konzentrationen als der Scherben, von dem die Glasur stammt.

Tab. 3 Ergebnisse der Spurenanalyse in ppm (Werte für Fe und Na in Prozent)

	Fe (%)	Na (%)	Co	Cr	Cs	Eu	Hf	La	Lu	Mn	Sc	Sm
NIMRUZ												
N1	0.96	1.42	26.8	584	0.85	0.21	0.70	5.5	0.08	127	1.98	1.05
N2	1.03	1.45	41.2	477	1.70	0.17	1.65	7.2	0.10	141	2.34	1.80
N3	0.76	1.44	9.5	74	1.05	0.25	1.30	6.9	0.11	132	2.24	1.05
N4	0.86	1.52	44.8	457	0.55	0.18	0.05	5.7	0.09	95	1.81	1.35
N5	0.99	1.45	33.2	207	1.80	0.23	1.35	7.4	0.18	125	2.70	1.50
N6	0.85	1.44	24.3	225	1.50	0.22	1.60	7.4	0.19	131	2.65	1.60
N7	1.32	1.23	69.6	744	1.30	0.25	1.55	7.5	0.20	123	2.70	1.30
N8	0.85	1.78	88.9	67	1.10	0.27	1.50	7.5	0.20	151	2.38	1.30
N9	1.30	1.66	30.0	2557	0.65	0.15	0.90	8.2	0.12	112	1.72	2.20
N10	0.83	1.76	40.4	92	1.40	0.20	0.80	7.9	0.12	140	2.30	2.10
N11	5.60	1.17	33.9	180	11.50	1.24	3.10	30.5	0.53	826	19.49	5.90
N12	0.89	1.38	60.5	0	0.45	0.20	0.70	4.5	0.11	137	2.34	1.90
N13	4.13	1.09	35.6	0	4.15	0.18	5.65	29.0	0.37	861	13.40	5.50
N14	1.20	0.93	28.9	1507	1.40	0.23	0.90	9.0	0.18	148	2.04	1.20
SULTANIYEH												
S1	3.80	0.59	47.4	n.b.	2.90	1.30	3.0	24.7	0.65	953	11.66	5.10
S2	3.93	0.75	33.2	n.b.	3.90	1.20	5.20	29.1	0.42	1051	13.40	5.60
S3	2.64	0.77	26.0	n.b.	2.90	0.87	2.25	19.3	0.15	553	7.88	3.45
S4	3.77	0.69	22.8	n.b.	3.45	1.14	3.55	25.7	0.55	631	12.37	5.10
BALCH												
BA1	2.01	0.40	12.8	93	2.05	0.55	0.93	10.1	0.23	213	3.16	2.60
BA2	1.10	0.33	7.0	85	2.75	0.63	2.75	12.5	0.24	156	4.42	3.10

n.b. = nicht bestimmt

Fortsetzung zu Tab. 3

	Fe (%)	Na (%)	Co	Cr	Cs	Eu	Hf	La	Lu	Mn	Sc	Sm
BUST												
B1	4.88	1.18	27.5	329	9.80	1.10	3.45	27.1	0.40	821	16.20	4.90
B2	4.22	0.77	21.0	297	6.30	1.22	4.95	26.8	0.34	256	14.10	5.30
B3	4.60	1.02	29.0	162	10.10	0.97	3.70	27.3	0.41	862	16.50	5.55
B4	4.32	2.15	20.5	805	5.40	0.86	3.70	26.1	0.52	632	13.65	4.75
B5	3.53	1.53	15.4	206	6.15	0.93	4.65	22.6	0.31	624	11.95	4.10
B6	3.67	1.20	20.7	n.b.	5.20	1.08	6.15	35.5	0.41	661	12.45	5.20
B8	4.51	1.00	30.7	215	9.15	0.95	4.30	30.9	0.43	877	15.95	5.50
B9	5.69	1.30	32.4	128	9.45	1.12	3.90	33.1	0.46	1011	17.15	5.90
B10	5.51	1.09	28.3	245	8.85	1.14	4.25	31.1	0.45	1063	18.85	5.75
B11	4.62	1.10	22.9	88	9.85	1.05	3.85	29.1	0.46	970	16.60	4.90
B12	3.88	1.08	22.9	99	4.10	1.02	5.65	27.8	0.37	978	13.60	5.15
B13	5.32	1.34	30.8	150	10.10	1.30	5.65	32.5	0.41	763	18.95	6.10
B14	3.72	1.14	29.2	207	5.75	0.96	4.85	31.0	0.60	701	12.80	4.90
B15	3.50	1.63	21.7	282	5.70	0.84	4.95	24.2	0.36	675	21.25	4.30
B16	3.50	1.38	18.9	114	3.85	0.89	3.75	24.9	0.44	750	12.00	4.85
B17	3.72	1.26	20.3	91	5.45	1.00	3.55	26.2	0.41	864	12.75	4.70
B19	3.68	1.43	26.4	134	6.45	0.90	4.80	28.1	0.39	740	13.05	4.75
MUSALLAH												
M1	3.84	1.07	24.4	94	6.20	1.06	3.45	29.1	0.41	727	14.70	5.15
M2	2.45	1.09	15.7	30	5.55	0.68	1.70	31.0	0.60	753	8.80	6.70
DATIAPALAST												
D1	0.29	1.31	28.9	29	0.45	0.05	0.25	1.9	0.22	51	0.48	0.60
GWALIOR												
G1	2.63	1.13	16.2	2590	n.b.	n.b.	n.b.	3.0	0.14	153	0.60	0.90
G2	1.17	1.15	14.5	2050	n.b.	n.b.	n.b.	4.0	0.20	137	0.50	0.60

n.b. = nicht bestimmt

4. AUSWERTUNG DER ANALYSENERGEBNISSE MIT HILFE DER CLUSTERANALYSE

4.1 Einleitung

Die Analyseergebnisse sind in der dargestellten Form vergleichsweise unübersichtlich und die darin enthaltene Information nicht sofort erkennbar. Deshalb wurde im Sinne einer Informationskonzentration versucht, mit Hilfe der Clusteranalyse die Zusammenhänge zwischen den Proben kenntlich zu machen und eventuell vorhandene Gruppenstrukturen (Merkmalspopulationen oder Cluster) aufzuspüren. Dabei wurde überprüft, ob die Proben eines Fundortes in einer Gruppe zu finden sind und ob sich die verschiedenen Fundorte in verschiedenen Gruppen widerspiegeln.

Die Clusteranalyse (Begriffe wie "Automatische Klassifikation", "Numerische Klassifikation", "Numerische Taxonomie", Taxometrie" u.a. werden oft synonym verwendet) wurde anfänglich vor allem in der Biologie angewendet und hat sich nach einer rasanten Entwicklung in den letzten Jahrzehnten auch auf anderen Gebieten, insbesondere den Sozialwissenschaften, durchgesetzt (10, 11). Auch in der Archäologie ist die Clusteranalyse schon mit Erfolg auf Klassifikationsprobleme angewendet worden (12 - 15).

Die Clusteranalyse ist eine Methode, mit der bei einer Anzahl von Proben jeweils mehrere Merkmale betrachtet werden, aufgrund derer die Gesamtmenge der Proben optimal in kleinere Teilmengen (Cluster, Gruppen, Klassen) eingeteilt werden. Optimal bedeutet, daß die Proben innerhalb einer Gruppe untereinander sehr ähnlich und/oder die verschiedenen Gruppen gut unterscheidbar sind.

4.2 Durchführung

Fast alle Verfahren gehen davon aus, einen Abstand zwischen den einzelnen Proben zu definieren, die als Punkte oder Vektoren in einem n-dimensionalen Raum aufgefaßt werden, wobei n die Anzahl der unabhängigen Variablen ist. Im vorliegenden Fall stellen die Konzentrationen der einzelnen Elemente die unabhängigen Variablen dar, obwohl einige Elemente möglicherweise zu einem gewissen Ausmaß korreliert sind, sodaß die Forderung nach Unabhängigkeit der Variablen nicht mehr streng erfüllt ist.

Die Menge B der Proben sei $B = \{B_1, \dots, B_i, B_j, \dots, B_n\}$ und $A = \{A_1, \dots, A_k, \dots, A_n\}$ sei die Menge der Merkmale, die die einzelnen Proben charakterisieren (hier die Elementkonzentrationen). Üblicherweise wird diese empirische Informationsbasis in einer Datenmatrix ähnlich wie in Tab. 3 dargestellt.

	A_1	$A_2 \dots$	$A_k \dots$	A_n	
B_1	x_{11}	$x_{12} \dots$	$x_{1k} \dots$	x_{1n}	
B_2	x_{21}	$x_{22} \dots$	$x_{2k} \dots$	x_{2n}	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
B_i	x_{i1}	$x_{i2} \dots$	$x_{ik} \dots$	x_{in}	(3)
B_j	x_{j1}	$x_{j2} \dots$	$x_{jk} \dots$	x_{jn}	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
B_m	x_{m1}	$x_{m2} \dots$	$x_{mk} \dots$	x_{mn}	

Von den vielen Möglichkeiten, den Abstand zweier Proben B_i und B_j zu berechnen, dürfte der Euklidische Abstand d_{ij} am häufigsten verwendet werden, der, wie folgt, definiert ist.

$$d_{ij} = \left[\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Da der Konzentrationsbereich aller analysierter Elemente mehrere Größenordnungen umfaßt, würden nur die Elemente mit höheren Konzentrationen zum Abstand beitragen. Um dies zu vermeiden, muß eine Normierung vorgenommen werden. In der vorliegenden Untersuchung wurde das von Hartzig (13) vorgelegene Maß D_{ij} verwendet.

$$D_{ij} = \sum_{k=1}^n \frac{(x_{ik} - x_{jk})^2}{x_{ik}^2 + x_{jk}^2} \quad (5)$$

Diese Distanzen werden paarweise für alle Proben berechnet, sodaß man eine symmetrische Distanzmatrix D mit $D_{ij} = 0$ für $i=j$ und $D_{ij} = D_{ji}$ für $i \neq j$ erhält, die die Grundlage für die eigentliche Clusterung darstellt.

Bei den Clusterungsmethoden kann man grundsätzlich zwischen hierarchischen und nicht-hierarchischen unterscheiden. Die Methodenwahl richtet sich nach dem Strukturierungsprinzip der Probenmenge, d.h. ob Ähnlichkeitsgruppen zueinander in einem hierarchischen Verhältnis stehen oder nicht. Eine hierarchische Strukturierung würde bei archäologischen Keramikzeugnisse etwa bedeuten, daß die Tonsorten einer Töpferwerkstatt untereinander eine größere Ähnlichkeit aufweisen als die Tonsorten zweier verschiedener Werkstätten. Auf der nächsten Ebene wäre eine größere Ähnlichkeit der Tone einer Region im Vergleich zu einer anderen gegeben usw. Solch ein Strukturierungsprinzip scheint aber nach der bisherigen Erfahrung nicht gegeben zu sein, sodaß besser nicht-hierarchische Methoden Anwendung finden.

Verschiedene hierarchische Methoden sind zwar mit Erfolg zur Clusterbildung von Analyseergebnissen archäologischer Materialien verwendet worden (14, 15), allerdings lassen sich Bedenken gegen eine Verwendung hierarchischer Verfahren zur Lösung nicht-hierarchischer Probleme anführen. Hierarchische Verfahren optimieren zwar die Hierarchie, liefern aber im allgemeinen keine optimale nicht-hierarchische Verteilung. Außerdem beeinflussen Fehlerklassifikationen zu Beginn des clusteranalytischen Prozesses die nachfolgenden Clusterbildungen.

Nicht-hierarchische iterative Verfahren vermeiden diese Fehlerquellen, indem die Proben so lange in verschiedenen Clustern angeordnet werden, bis eine optimale Verteilung erreicht ist. Auch solche Methoden sind mit guten Ergebnissen auf archäologische Probleme angewendet worden (16), allerdings benötigen sie oft einen größeren Rechenaufwand als hierarchische Methoden.

Für die vorliegende Untersuchung wurde ein graphentheoretisches Verfahren verwendet, das den Typ eines nicht-iterativen nicht-hierarchischen Verfahrens darstellt.

Ein Graph besteht aus einer Anzahl von Punkten (Knoten), die durch ungerichtete Strecken (d.h. $A \rightarrow B = B \rightarrow A$) sogenannte Kanten, miteinander verbunden sind. Bei n Knoten und $n \cdot (n-1) / 2$ Kanten (d.h. jeder Knoten ist mit jedem anderen einmal verbunden) spricht man von einem vollständigen Graphen (Abb. 1a). Zusammenhängend wird ein Graph genannt, wenn jedes Knotenpaar mindestens durch einen Weg verbunden ist (Abb. 1b). Wenn von jedem Knoten genau ein Weg existiert, nennt man den Graphen einen Baum (Abb. 1c). Von den n^{n-2} Möglichkeiten einen Baum aus n Knoten zu konstruieren, wird derjenige mit der kleinsten Gesamtlänge Minimalbaum genannt (Abb. 1d).

Im vorliegenden Fall läßt sich jede Probe als Knoten und die Abstände D_{ij} als Kanten eines Graphen darstellen. Der clusteranalytische Prozeß besteht nun in der Berechnung eines Minimalbaumes, vor dem diejenigen Kanten entfernt werden, die ein zu definierendes Abstandsmaß überschreiten. Man erhält dadurch Teilbäume, deren Knoten untereinander eine geringe Kantenlänge aufweisen, als zu den Mitgliedern jedes anderen Teilbaumes (Abb. 1d). Zur Clusterung wurde die Methode von Zahl (17) verwendet, bei der Kanten dann entfernt werden, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$D_{ij} > C_1 - \bar{D}_{ij}$$

und

$$D_{ij} > \bar{D}_{ij} + C_2 - \sigma$$

\bar{D}_{ij} Mittelwert von d benachbarten Kanten

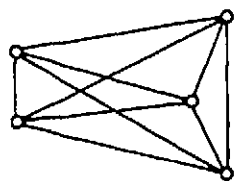
σ Standardabweichung von \bar{D}_{ij}

C_1, C_2 ... Konstanten

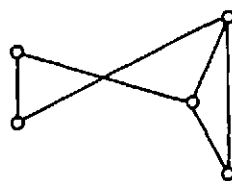
Es bleibt zu erwähnen, daß man das gleiche Ergebnis mit dem single linkage-Verfahren nach Sneath (18) erhält. Dieses Verfahren geht agglomerativ vor, indem es, ausgehend von den Knotenpaaren mit dem kürzesten Abstand, jeweils die nächsten Nachbarn zum Cluster hinzufügt. Allerdings gibt es zur Berechnung des Minimalbaumes leistungsfähige Verfahren mit geringem Rechenspeicherungsbedarf (19, 20), sodaß auch eine größere Probenanzahl verarbeitet werden kann.

Abb. 1 Graphentheoretische Grundbegriffe

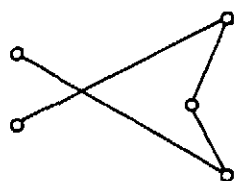
- a) Vollständiger Graph (die Wertigkeit der Kanten entspricht in diesem Beispiel ihrer Länge in der Zeichenebene)
- b) Zusammenhängender Graph
- c) Baum
- d) Minimalbaum



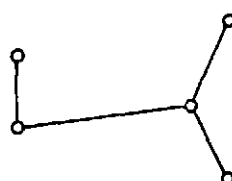
a)



b)



c)



d)

4.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Clusteranalyse sind in Abb. 2 und Tab.4 dargestellt. Die Kantenlängen des Minimalbaumes entsprechen ungefähr den berechneten Distanzen. Es ist jedoch zu beachten, daß dies nur für vorhandene Punkte gilt.

Der Minimalbaum wurde in fünf Teilbäume zerlegt, die durch gestrichelte Linien angedeutet sind. Tab. 4 zeigt die Verteilung der Proben in diese fünf Cluster.

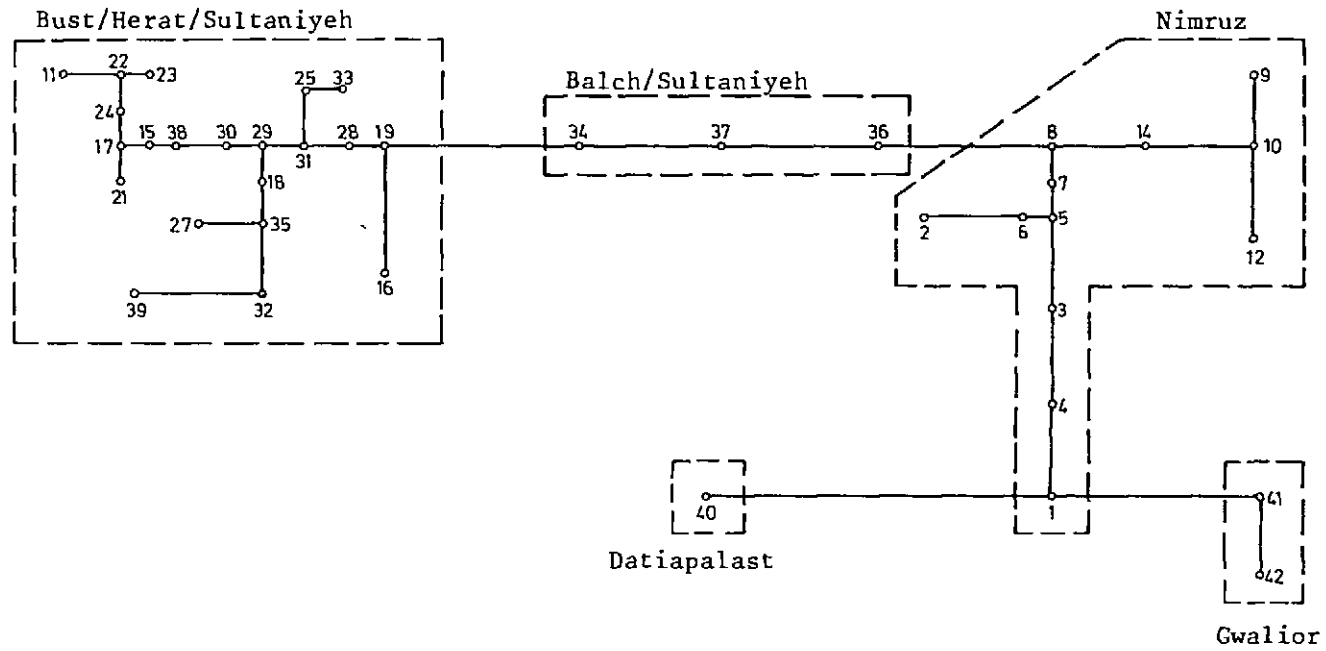
Tab. 4 Vergleich der errechneten Gruppen mit den Fundorten

Clusternummer	1	2	3	4	5
Nimruz	N1-N10, N12, N14	N11, N13			
Bust		B1 - B6, B8 - B17 B19			
Herat		M1, M2			
Balch			Ba1, Ba2		
Sultaniyeh		S1, S2, S4	S3		
Gwalior				G1, G2	
Datiapalast					D1

Übereinstimmend mit den Erwartungen entsprechen die Cluster im wesentlichen verschiedenen Fundorten. Die Proben aus Indien sind deutlich von den übrigen zu unterscheiden. Lediglich die persischen Proben und die Keramik von Nimruz teilen sich auf verschiedene Cluster auf.

Die Verteilung der Proben aus Nimruz ist allerdings eindeutig auf verschiedene Herstellungsweisen zurückzuführen. Betrachtet man nämlich das Verhältnis einiger Elementgehalte von Nimruz zu Bust, so fällt eine gewisse Konstanz mit wenigen Ausnahmen auf (siehe Tab. 4). Der Mittelwert dieser Elementverhältnisse beträgt $0,24 \pm 0,06$, sodaß der Ton von Nimruz im Vergleich

Abb. 2 Minimalbaum mit 42 Proben als Knoten. Nur die Länge der eingezeichneten Verbindungen entspricht der relativen Kantenlänge.



Tab. 5 Mittelwerte von Bust und Nimruz

	Bust ppm	Nimruz ppm	Bust/Nimruz
Eu	1,04	0,21	0,20
Hf	4,46	1,16	0,26
Cs	7,23	1,14	0,16
Sc	14,77	2,27	0,19
Fe	4,35 %	0,99 %	0,23
La	28,6	7,06	0,25
Sm	5,16	1,52	0,29
Lu	0,42	0,14	0,33
Co	25,69	41,51	1,62
Na	12,55 %	14,57 %	1,16

zu dem Material von Bust im Verhältnis 1:4 verdünnt erscheint. Das Verdünnungsmittel ist offensichtlich Quarz, der im Vergleich zu Ton geringe Konzentrationen an Spurenelementen enthält. Dieser Befund wird durch die Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt.

Die abweichenden Werte von Na und Co können wahrscheinlich durch den Zusatz von Glasurfritte erklärt werden.

Abgesehen von den persischen Proben, deren Übereinstimmung mit den Proben aus Bust bzw. Balch aufgrund der geringen Anzahl nicht signifikant sein dürfte, kann man die Proben aus Afghanistan in eine südliche Gruppe mit Herat, Nimruz und Bust und in eine nördliche mit Balch zusammenfassen. Es muß allerdings betont werden, daß diese Einteilung nur vorläufig sein kann, da auch die Probenanzahl der nördlichen afghanischen Keramik zu gering ist, um verlässliche Aussagen zu gestatten.

5. RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die analytisch verwertbaren Röntgenstrahlen in der Probe durch Röntgenquanten angeregt, die eine höhere Energie haben müssen als die angeregte Strahlung. Der Unterschied zur Anregung durch Elektronen besteht hauptsächlich im Fehlen der Bremsstrahlung. Die Korrekturverfahren sind im Prinzip ähnlich denen, die bei der Mikrosonde besprochen wurden.

Es wurde je eine Probe von jedem Fundort, außer von Sultaniyeh (Persien), analysiert, hauptsächlich um glasierte Keramik von ägyptischer Fayence nach der Definition von Lucas zu unterscheiden (siehe Teil 1). Dazu wurden von den Proben Schmelzpillen nach einer Methode von Norrish und Hutton (21) angefertigt, die aus 380 mg Probe und 2 g Flußmittel ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$) zusammengesetzt waren

Die Analysen wurden auf dem Philips-Geräte des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Wien ausgeführt. Die Aufnahmebedingungen waren jeweils 50 kV/30 mA.

Tab. 6 Analysenbedingungen am Röntgenfluoreszenzgerät

	Röhre	Analysator	Winkel
SiO_2	Cr	RAP	31,66
Al_2O_3	Cr	RAP	37,24
MgO	Cr	RAP	44,50
FeO	Au	LiF	57,52
MnO	Au	LiF	62,98
CaO	Cr	ADP	36,81
TiO_2	Cr	LiF	86,14

Die Auswertung und Korrektur der Analysenwerte erfolgte mit Hilfe eines von W.A. Cadaj (22) entwickelten Programmes am interfakultären Rechenzentrum. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt. Als Standards wurden spektroskopisch reiner Quarz und von G. Hoppenberger analysierte Proben von Filicudi verwendet.

Tab. 7 Zusammensetzung einiger Scherben, ermittelt mit der Röntgenfluoreszenz (Angaben in Gewichtsprozent)

	N 14	G 2	M 2	Ba 1	B 3	D 1
SiO ₂	89,1	76,6	57,7	72,0	56,0	94,9
Al ₂ O ₃	4,9	2,3	20,3	8,9	20,1	2,3
CaO	2,2	4,4	12,0	8,9	10,1	0,5
MgO	1,5	1,5	4,3	5,3	6,6	0,9
Fe ₂ O ₃	1,0	0,65	3,6	2,9	5,5	0,4
Na ₂ O (NAA)	0,92	1,2	1,1	0,4	1,0	1,3
TiO ₂	0,15	0,12	0,86	0,18	0,65	0,0
Cr ₂ O ₃ (NAA)	0,22	0,30	-	-	-	-
	99,99	88,07	99,86	98,58	99,95	100,3

6. DISKUSSION UND VERGLEICH MIT MITTELALTERLICHEM REZEPT

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse zeigen, daß nur die Probe D1 vom Datiapalast in Indien eine echte ägyptische Fayence im Sinne von Lucas (23) darstellt. Interessant ist, daß die Scherben von Herat und Bust auch in den Hauptbestandteilen eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen, wodurch das Ergebnis der Spurenanalyse bestätigt wird.

Auch bei der Keramik von Nimruz stimmen die Ergebnisse der Spurenanalyse und der Röntgenfluoreszenzanalyse überein. Der Mittelwert der Elementverhältnisse von Nimruz und Bust ist $0,22 \pm 0,02$ bei den Hauptbestandteilen (Tab. 8), wenn man von SiO_2 und Na_2O absieht.

Zieht man wieder einen Vergleich zu Abu'l-Quasims Abhandlung über die Herstellung von glasierter Keramik (siehe Teil I), so findet man eine Rezeptbeschreibung für eine Masse für Kacheln und Gefäße, die aus 10 Teilen Quarz, 1 Teil Glasfritte und 1 Teil weißen Ton besteht. Da die Analysen der Scherben von Nimruz solch eine Masse nahelegen, wurde die Zusammensetzung von zwei Massen, die aus Mischungen aus Quarz und Ton bzw. Quarz, Ton und Fritte bestehen, berechnet (Tab. 8). Die Übereinstimmung zwischen der berechneten Zusammensetzung mit der Analyse von N14 ist offensichtlich.

Allerdings scheinen sich die afghanischen Töpfer nicht sehr genau an das Rezept gehalten zu haben, denn der Anteil an Ton in der Masse ist etwa doppelt so hoch wie nach den Angaben Abu'l-Quasims. Hier ist aber zu bedenken, daß die untersuchte Keramik über ein Jahrhundert nach der Niederschrift des Rezeptes entstanden ist. Außerdem macht der höhere Tonanteil die Masse bildsamer, wodurch die Arbeit an der Töpferscheibe wesentlich erleichtert wird.

Bei Annahme eines Frittezusatzes gäbe es auch eine Erklärung für die ungewöhnlich hohen Konzentrationen an Cr, Ni, Co und Fe in den Proben aus Nimruz, obwohl darauf geachtet wurde, keine Kontamination von den Glasuren in die Proben zu bringen. Beim Vorgang des Frittens ist eine Verunreinigung der Fritte durch die oben genannten Elemente, die in den Farbpigmenten enthalten sind, sehr leicht möglich, wenn nicht wahrscheinlich.

Tab. 8 Berechnung der Masse für die Scherben aus Nimruz
(Angaben in Gewichtsprozent)

	Nimruz (N 14)	Bust (B3)	$\frac{\text{Nimruz}}{\text{Bust}}$	75 % Quarz 25 % Ton	75 % Quarz 20 % Ton 5 % Fritte
SiO ₂	89,1	56,0	1,59	89,0	89,7
Al ₂ O ₃	4,9	20,1	0,24	5,0	4,1
CaO	2,2	10,1	0,22	2,5	2,4
MgO	1,5	6,6	0,23	1,65	1,5
Fe ₂ O ₃	1,0	5,5	0,18	1,4	1,15
Na ₂ O	0,92	1,0	0,92	0,25	0,95
TiO ₂	0,15	0,65	0,23	0,16	0,13

DANKSAGUNG

Wir danken den Herren Prof.Dr. F. HECHT, Prof.Dr. H. SORANTIN und Doz.Dr. W. KIESL für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn F. KLUGER danken wir für die hilfreiche Diskussion und dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Nr. 1777.

Adresse der Autoren:

Dr. Peter KREJSA

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges.m.b.H.
Lenaugasse 10, A-1082 Wien

Dr. Ernst PERNICKA

Institut für Analytische Chemie der Universität Wien
Währingerstraße 38, A-1090 Wien

LITERATUR

- (1) Widemann F., Picon M., Asaro F., Michel H.V. und Perlman I.:
A Lyons Branch of the Pottery-Making Firm of Ateius of Arezzo
Archaeometry 17(1), 45 (1975)
- (2) Al Kital R.A., Chan L.H. und Sayre E.V.:
Neutron Activation Analysis of Pottery Sherds from Hajar Bin Humeid
and Related Areas, in Hajar Bin Humeid: Investigations at a Pre-Islamic
Site in South Arabia,
John Hopkins Press, Baltimore 1969, p. 387
- (3) Tobia S.K. und Sayre E.V.:
An Analytical Comparison of Various Egyptian Soils, Clays, Shales and
some Ancient Pottery by Neutron Activation
Recent Advances in Science and Technology of Materials
Vol. III, p. 99
Ed. A.Bishay, Plenum Press, New York 1974
- (4) Brooks D., Bieber A.M., Harbottle G. und Sayre E.V.:
Biblical Studies through Activation Analysis of Ancient Pottery
Archaeological Chemistry, Advances in Chemistry Series 138,
Ed. C.W. Beck, Amer.Chem.Soc., Washington D.C. 1974
- (5) Catling H.W., Blin-Stoyle A.E. und Richards E.E.:
Spectrographic Analysis of Mycenaean and Minoan Pottery
Archaeometry 4, 31 (1961)
- (6) Picon M., Vichy M. und Meille E.:
Composition of the Lezoux, Lyon and Arezzo Samian Ware
Archaeometry 13(2), 191 (1971)
- (7) Perlman I. und Asaro F.:
Pottery Analysis by Neutron Activation
Archaeometry 11, 21 (1969)

- (8) Schindler P.:
(wird veröffentlicht)
- (9) Flanagan F.J.:
1972 Values for International Geochemical Reference Samples
Geochim.Cosmochim.Acta 37, 1189 (1972)
- (10) Sneath P.H.A. und Sokal R.R.:
Numerical Taxonomy
W.H. Freeman & Co, San Francisco 1973
- (11) Fischer M.M.:
Nicht-hierarchische Clusteranalyse in der Regionalforschung
Bericht der Österreichischen Studiengesellschaft für Kybernetik,
ISBN 3 85 206 034 6, Wien 1976
- (12) Hodson F.R.:
Searching for structure within multivariate archaeological data
World Archaeology 1, 90 (1969)
- (13) Hodson F.R.:
Cluster Analysis and Archaeology: Some New Developments and Applications
World Archaeology 1(3), 299 (1970)
- (14) Schubiger P.A.:
Average-Link-Cluster-Analysis
in: Prag A.J.N.W., Schweizer F. und Williams J.L.W.
Hellenistic Glazed Wares from Athens and Southern Italy:
Analytical Techniques and Implications
Archaeometry 16(2), 153 (1974)
- (15) Bieber A.M., Brooks D.W., Harbottle G. und Sayre E.V.:
Application of Multivariate Techniques to Analytical Data on
Aegean Ceramics
Archaeometry 18, 59 (1976)

- (16) Kny E., Nauer G. und Pernicka E.:
Numerical Classification of Roman Glasses based on Trace Element
Concentrations
Proc. 18th Intern.Symp. Archaeometry and Archaeological Prospection
Bonn 1978 (in Druck)
- (17) Zahn C.T.:
Graph-theoretical Methods for detecting and describing gestalt Clusters
IEEE Trans. in Computers C-20, 68 (1971)
- (18) Sneath P.H.A.:
The Application of Computers to Taxonomy
Journ.Gen.Microbiol. 17, 201 (1957)
- (19) Kruskal J.B. jun.:
On the Shortest Spanning Tree of A Graph and the Travelling Salesman
Problem
Proc.Amer.Math.Soc. 7, 48 (1956)
- (20) Whitney V.K.M.:
Algorithm 422, Minimal Spanning Tree (H)
CACM 15(4), 273 (1972)
- (21) Norrish K. und Hutton J.T.:
An Accurate X-Ray Spectrographic Method for the Analysis of a Wide Range
of Geological Samples
G.C.A. 33, 431 (1968)
- (22) Cadaj W.:
Petrdata: Ein Programmsystem zur Korrektur von Mikrosonden - Silikat-
analysen und Berechnung von mineralischen und petrographischen Daten
Mikrochim.Acta (Wien), Suppl. V, 267 (1974)
- (23) Lucas A.:
Ancient Egyptian Materials and Industries
Faber & Faber, London 1962

SGAE-Berichte

Eigentümer, Herausgeber, Verleger und Druck:

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges.m.b.H.

Nach dem Pressegesetz verantwortlich: Prof. Dr. Hans GRÜMM,
alle Lenaugasse 10, 1082 Wien, Tel. (0222) 42 75 11, Telex 7-5400.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.