

DISSERTATION

Naturwissenschaftliche Untersuchungen an antiken Gläsern aus Ephesos mittels μ -RFA und REM/EDS

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
unter der Leitung von

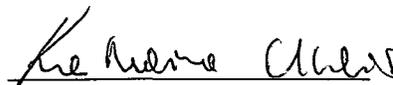
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Manfred Schreiner
E164
Institut für Chemische Technologien und Analytik

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

Mag. Katharina Uhlir
Matrikelnummer 9100543
Pilzgasse 16/B2/19
1210 Wien

Wien, im September 2004



Vorwort

Diese Arbeit entstand am Institut für Wissenschaften und Technologien in der Kunst an der Akademie der bildenden Künste in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien.

Mein besonderer Dank gilt Herrn o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Manfred Schreiner für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und seine Unterstützung in Form von fachkundiger Beratung während meiner Arbeit an dieser Dissertation.

Ich bedanke mich auch herzlich bei Frau Dr. Barbara Czurda-Ruth für die Zurverfügungstellung von originalen Glasproben aus Ephesos/Türkei, ihre fachkundige Unterstützung bei archäologischen Fragen und im Besonderen für ihre Hilfe bei französischer Fachliteratur.

Im Besonderen möchte ich mich auch bei meinem Kollegen Dipl. Ing. Michael Melcher bedanken, der die statistische Auswertung meiner Analysendaten mittels Faktorenanalyse (Kap.7.2) durchgeführt hat.

Weiters möchte ich mich ganz besonders bei Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Peter Wobrauschek und Dr. Giancarlo Peponi, Atominstitut der Österreichischen Universitäten, für die ambitionierte Unterstützung und Bereitschaft zur Kooperation bei der experimentellen Bestimmung des Anregungsspektrums bei dem μ -RFA-Gerät COPRA bedanken.

Herzlichsten Dank auch an Herrn Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Michael Mantler, Institut für Festkörperphysik der TU Wien, für die dauerhafte Entlehnung seiner elektronischen Drehbühne.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Zacharenia Loukou und Dr. Nestor Tsirliganis, Cultural and Educational Technology Institute, Xanthi/Griechenland, für die nette Zusammenarbeit bedanken, im Zuge derer der Vergleich der Monokapillare und der Polykapillare in unseren μ -RFA-Geräten möglich war.

Großer Dank gebührt auch Guido Vittiglio, Fa. Spectro Analytical Instruments, Kleve/Deutschland, einem unserer Partner im COPRA-Projekt, der meinen Kollegen und mir immer mit Rat und Tat und viel Geduld zur Seite gestanden ist, wenn wir mit unserem Latein in Bezug auf das μ -RFA-Gerät am Ende waren.

Herzlichen Dank auch allen Studenten, die in Form von Wahlpraktika, Übungen und Diplomarbeiten ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnt seien hier Cristina Rovetti, Nina Kaun, Monika Kövecs, Georg-Philipp Hugelmann und Maximilian Popp.

Meiner Familie möchte ich hier auch herzlichst für ihre Unterstützung und ihr offenes Ohr für Probleme während meiner ganzen Studienzeit danken. Ich möchte an dieser Stelle auch meinem lieben, inzwischen leider verstorbenen Großvater ganz herzlich für seine Unterstützung danken.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen KollegInnen Dubravka Jembrih-Simbürger, Robert Linke, Bernadette Hochleitner, Elisabeth Eitenberger, Karin Schädler, Michael Melcher, Andreas Papst, Vladan Desnica und Sabine Stanek für das nette Arbeitsklima am Institut bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Elisabeth Eitenberger für ihre Betreuung am REM.

Das Projekt *Glas aus Ephesos - Aufarbeitung der Glasfunde aus Hanghaus 1 mit ergänzenden materialanalytischen Untersuchungen* wurde durch die Österreichische Nationalbank (Jubiläumsfondsprojekt Nr. 8518) finanziell gefördert. Projektleiter: o. Univ. Prof. Dr. Friedrich Krinzinger, Österreichisches Archäologisches Institut.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Glasproben von antiken Glasgefäßen mittels energiedispersiver Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS) untersucht. Die Proben selbst stammen von Fundstücken aus Ephesos/Türkei, welche sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Einerseits handelt es sich um Gläser, welche aus dem Hanghaus 1, einem luxuriös ausgestatteten Wohn- bzw. Amtsbereich, stammen, andererseits um Glasfragmente und Rohglasfunde aus den Kammern J und L der Agora von Ephesos. In diesen Kammern wurden auch Reste von antiken Glasöfen ergraben, wodurch eine Nutzung als Glaswerkstätte festgestellt werden konnte. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Glasproben sollten drei Fragestellungen geklärt werden:

- a) Eine Klassifizierung und Charakterisierung der analysierten Glasproben bezüglich ihrer Zusammensetzung,
- b) ein Vergleich der Glasproben aus den Kammern J und L der Agora mit jenen aus Hanghaus 1, um die Möglichkeit der lokalen Produktion zu prüfen und
- c) die Feststellung der möglichen Provenienz aller Gläser.

Für die quantitative Analyse wurde ein im Zuge eines EU-Projektes (Projekt Nr. SMT4-CT98-2237) neu entwickeltes μ -RFA-Gerät verwendet, dessen Instrumentcharakteristika im Vorfeld genau untersucht werden mußten. Es konnte insbesondere eine hohe Abhängigkeit der Spektrenintensitäten vom Einfallswinkel des Primärstrahls gefunden werden, weshalb die Kalibrierung der quantitativen Auswertungsmethode mit Standardmessungen erfolgen mußte, welche unter einem definierten Winkel stattfanden. In Bezug auf die Messungen von Glasquerschliffen mußte besonderer Wert auf die Lage des Analysenbereichs gelegt werden, da aufgrund der großen Eindringtiefe des Primärstrahls in dieser Matrix bei falscher Platzierung Streuungsphänomene durch das zum Einbetten verwendete Kunstharz beobachtet werden konnten. Da die μ -RFA-Messungen an Luft durchgeführt wurden, konnten die niederenergetischen Röntgenlinien ($E < \text{ca. } 3,7 \text{ keV}$) nicht detektiert bzw. einige der wichtigsten Glaskomponenten (z.B. Na, Mg, Al) nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Untersuchungen mittels REM/EDS durchgeführt, wodurch die Analyse auch dieser Glasbestandteile möglich war.

Für die quantitativen Auswertungen wurden die Resultate aus der RFA mit jenen aus den REM/EDS-Messungen durch Normierung kombiniert, wodurch auch für die Messungen der Glasproben die Winkeleffekte ausgeschaltet werden konnten.

Die Ergebnisse aus den naturwissenschaftlichen Analysen konnten im Anschluß statistisch ausgewertet werden. Dafür wurden 2 Methoden gewählt:

- a) Einerseits wurden die Konzentrationen der Elemente in zweidimensionalen Streudiagrammen einander gegenüber gestellt und
- b) andererseits konnte eine statistische Auswertung der Daten durch die Faktorenanalyse (FA) durchgeführt werden.

Ausgangspunkt für die Klassifizierung der Gläser bildete eine Einteilung in 26 Formgruppen, definiert nach den typologischen Gesichtspunkten der Gläser. Die Interpretation der statistischen Auswertung zeigte, daß innerhalb unterschiedlicher Formgruppen einige Gläser eine sehr homogene Zusammensetzung besitzen. Diese Gläser konnten in einem zweiten Schritt zu 12 neuen Gruppen zusammengefaßt werden. Ein Vergleich dieser Glasgruppen mit

Analysenergebnissen aus der Literatur zeigt, daß einige der definierten Glasgruppen der Levantine I-Gruppe zugeordnet werden können, andere zeigen große Ähnlichkeit mit den als HMT-Gruppe bezeichneten Gläsern. Es konnte aber nicht für jede der in dieser Arbeit definierten Glasgruppen ein Hinweis in der Literatur gefunden werden.

Beim Vergleich der Glasproben aus der Agora in Ephesos mit den restlichen Proben fällt sofort die Inhomogenität dieser Gruppe auf, welche in keine Untergruppen aufgetrennt werden kann. Aus diesem Grund sowie der Tatsache, daß auch viele Proben in ihrer Konzentration nicht direkt mit den zuvor definierten Glasgruppen übereinstimmen, kann für den Glasworkshop in Ephesos eine auf Recycling basierende Produktion vorgeschlagen werden.

Allgemein kann gesagt werden, daß eine Zuordnung von Gläsern zu bestimmten Primärwerkstätten sehr schwierig ist, da sehr wenig Daten über Gläser, welche gesichert von solchen Primärworkshops stammen, bekannt sind, und ferner, wie auch die Vermutung in Bezug auf den Glasworkshop in Ephesos zeigt, das Recycling von Glasbruch anscheinend in der Antike sehr verbreitet war. Wenn man bedenkt, welchen großen Aufwand der Aufschluß der Rohmaterialien und die Erzeugung von Glas auch noch in den Zeiten, in denen eine "Großproduktion" stattfand, darstellte, war das Glas zweifellos als ein sehr wertvolles Material anzusehen.

Abstract

This PhD-theses deals with the analysis of ancient glasses using energy dispersive micro x-ray fluorescence analysis (μ -XRF) and energy dispersive microanalysis in a scanning electron microscope (SEM/EDX). The samples investigated originate from glass objects excavated in Ephesos/Turkey and can be divided into 2 groups. The first group includes samples from Hanghaus 1, a residential area in ancient periods, the second group of samples were excavated at the Agora of Ephesos (chamber J and L). At these chambers also residuals of ancient glass ovens could be found indicating that there had been a glass workshop.

With the knowledge of the chemical composition of the investigated samples the following problems should be considered:

- a) classification and characterization of the glasses,
- b) comparison of the samples originating from the Agora with those originating from Hanghaus 1 to proof a local production and
- c) determination of the provenance of the glasses.

For the quantitative analysis a μ -XRF instrument built within a project of the EU (Project No. SMT4-CT98-2237) was used. First of all the instrumental characteristics had to be investigated. A great dependence from the angle of incident of the primary x-ray beam could be observed. Therefore, the calibration of the quantification method had to be carried out with standards measured under defined angles. Considering the measurement of cross-sections of glasses, special attention had to be taken on the area measured. This is necessary because the high penetration depth of the primary x-ray beam can lead to scattering from the synthetic resin used for embedding of the sample. The measurements with the μ -XRF system were carried out in air and therefore some x-ray lines ($E < \text{approximately } 3.7 \text{ keV}$) can not be detected. Consequently, elements such as Na, Al or Mg, which can be the main constituents of a silicate glass, had to be analyzed using SEM/EDX. For the complete determination of the chemical composition of the glass fragments the results of the μ -XRF analysis had to be combined with SEM/EDX and were normalized.

Furthermore, the results of the analyses could be evaluated using two statistical methods:

- a) the creation of scattering plots correlating the concentrations of the element oxides
- b) performing a principal component analysis

Starting point for the classification of the glasses was the subdivision of the analyzed glasses in 26 groups based on typological characteristics of the objects. The interpretation of the statistical evaluation showed homogenous compositions of some glasses, which enabled the creation of 12 new glass groups. The comparison of these groups with the literature showed that some of these groups can be associated with the levantine I group, others with the so-called HIMT glasses. But not all glass groups could be classified in this way.

Comparing the glass samples from the Agora with those from Hanghaus 1 an inhomogeneity of this group can be observed, but no separation into subclusters is possible. This circumstance leads to the assumption that the glass workshop in Ephesos was based on recycling of glass.

In general, the classification of ancient glasses, especially considering primary workshops, is very difficult, because only a few data are available. Additionally, considering the big effort

the primary production of glass made, glass had been a very valuable material and therefore recycling was very popular, as could be shown with the glass samples of Ephesos.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Die Geschichte des Glases bis ins 9. Jh. AD	12
1.2	Antike Glasproduktion	14
1.3	Antike Glastechniken	15
1.3.1	Die Zusammensetzung von antikem Glas	15
1.3.2	Die Farbe von antikem Glas	17
1.4	Klassifizierung antiker Gläser	17
1.5	Antike Glaswerkstätten	20
1.5.1	Primärworkshops	20
1.5.2	Sekundärworkshops	22
1.5.3	Vergleich von Glasanalysen verschiedener Fundorte	23
2	Problemstellung	25
2.1	Die Wahl der Analysemethoden	26
2.2	Beschreibung der Proben	27
2.3	Probenvorbereitung	34
2.4	Referenzgläser und Glasstandards	35
3	Verwendete Analysemethoden	37
3.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	37
3.1.1	Wellenlängen- und energiedispersive RFA	41
3.1.2	Probleme bei der Interpretation und der quantitativen Analyse von RFA-Spektren	41
3.2	Rasterelektronenmikroskopie	42
3.2.1	Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe	44
3.2.2	Detektionssysteme im REM	46
4	Das Mikro-Röntgenfluoreszenzgerät COPRA	47
4.1	Komponenten des μ -RFA-Systems COPRA	48
4.1.1	Die Röntgenröhre	48
4.1.2	Die Polykapillare	48
4.1.3	Der Silicium-Driftkammerdetektor	50
4.1.4	Das Probenpositioniersystem	51
4.2	Software in Verbindung mit dem μ -RFA-Gerät COPRA	53
4.2.1	Das Softwarepaket XLabPro	54
4.2.2	Das Softwarepaket WinAxil	55
4.3	Bestimmung der geeigneten Meßparameter für Glas	56
4.3.1	Bestimmung der optimalen Analysendauer für ein Spektrum von Glas	57
4.3.2	Bestimmung des optimalen Röhrenstroms bei der Analyse von Glas	57
4.3.3	Meßparameter für die quantitative μ -RFA von Glas	58
4.4	Die Instrument-Charakteristika des μ -RFA-Geräts COPRA	59
4.4.1	Zunahme des Untergrunds im höherenergetischen Teil der Glasspektren	59
4.4.2	Zeitliche Konstanz der Anregungsstrahlung	64
4.4.3	Winkelabhängigkeit der Röntgenintensität	67
4.4.4	Abhängigkeit der Spektren- und Linienintensitäten vom Abstand der Proben zum Fokus der Polykapillare	78

4.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Untersuchungen bezüglich der Intensitätsabhängigkeiten der μ -RFA Spektren	80
4.5	Erstellung einer quantitativen Auswertungsmethode der μ -RFA- Spektren von Glas mittels WinAxil	81
4.6	Bestimmung des Anregungsspektrums des μ -RFA-Gerätes	85
4.6.1	Erstellung des Anregungsspektrums	90
4.6.2	Standardlose Analyse mit WinAxil unter Verwendung des experimentellen Anregungsspektrums	91
4.7	Vergleich zweier Geräte mit Mono- und Polykapillare	93
5	Das Rasterelektronenmikroskop JSM 6400	94
5.1	Das EDAX-ZAF-Quantifizierungsprogramm	94
5.2	Erstellung einer geeigneten Methode zur quantitativen Auswertung der REM/EDS-Messungen von Glas	96
5.2.1	Kombination der Ergebnisse der REM/EDS- und μ -RFA- Messungen	101
5.3	Analyse der Korrosionsschichten von Gläsern mittels REM/EDS	101
6	Quantitative Ergebnisse der Analysen der Glasproben aus Ephesos	104
7	Statistische Auswertungen der Analysenergebnisse der Gläser aus Ephesos	112
7.1	Streudiagramme	113
7.2	Faktorenanalyse	123
7.2.1	Theorie zur Faktorenanalyse	123
7.2.2	Resultate der Faktorenanalyse	125
7.2.2.1	Streudiagramme der Faktorenwerte	132
7.3	Interpretation der statistischen Auswertungen	146
7.4	Einteilung der analysierten Glasproben in Glasgruppen	162
7.4.1	Glasgruppen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung	163
7.4.2	Vergleich der definierten Glasgruppen	168
7.4.3	Zuordnung einzelner Glasproben zu den definierten Glasgruppen	172
8	Zusammenfassung	175
	Literatur	177
	Publikationen	181
	Posterpräsentationen	181
	Curriculum Vitae	182
	Anhang 1	183
	Anhang 2	185
	Anhang 3	190

Abkürzungen

AD	Anno Domini (nach Christi Geburt)
AGG	Proben aus den Kammern I und J der Agora von Ephesos
BC	Before Christ (vor Christi Geburt)
BSE	Back Scattered Electrons, Rückstreuелеktronen
bzw.	beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit
ca.	circa
COPRA	Compact Portable Röntgen Analyzer
ds	durchsichtig
dsch	durchscheinend
e	Elektronenladung
EDS	Energiedispersives System
ev.	eventuell
FA	Faktorenanalyse
Fa.	Firma
FG	Formgruppe
FKZ	frühe Kaiserzeit
FWHM	Full Width Half Maximum/Halbwertsbreite
GG	Glasgruppe
h	Plancksches Wirkungsquantum
H1G	Proben aus Hanghaus 1
HIMT	High Iron Manganese Titanium Glas
Jh.	Jahrhundert
λ_0	Grenzwellenlänge
LI	Glasgruppe <i>Levantine I</i>
LII	Glasgruppe <i>Levantine II</i>
MKZ	mittlere Kaiserzeit
μ -RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
MW	Mittelwert
ν_0	Grenzfrequenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
REM/EDS	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse im REM
Std. Abw.	Standardabweichung
U	Spannung
v.a.	vor allem
WDS	Wellenlängendispersives System
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

1 Einleitung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der quantitativen Analyse antiker Gläser aus Ephesos/Türkei. Ephesos selbst wurde ca. 1000 BC gegründet und entwickelte sich während der römischen Periode zu einer bedeutenden Kultur- und Handelsstadt. Sie wurde während der Zeit ihres Bestehens mehrere Male durch große Erdbeben zerstört und wieder aufgebaut. Das letzte, größte Erdbeben im Jahre 612 AD führte jedoch zum Untergang der Stadt.

Das Österreichische Archäologische Institut ist nun schon seit über 100 Jahren in Ephesos tätig. Ein aktuelles Grabungsprojekt befaßt sich mit dem Hanghaus 1 (Abb. 1). Bei den Hanghäusern in Ephesos handelt es sich um Wohn- und Amtshäuser hoher römischer Beamter, welche äußerst luxuriös ausgestattet waren. Sie bestanden von der späthellenistischen bis in die byzantinische Zeit, in die auch die über 1000 aus Hanghaus 1 stammenden Glasfunde datiert werden können [1]. Von diesem antiken Wohnkomplex, sowie von der Tetragnon-Agora in Ephesos, wo ein ergrabener Ofen die Vermutung nahelegt, daß es sich um einen Glasofen für eine Sekundärproduktion von Glasgefäßen handelt, konnten 131 verschiedene Glasobjekte und Fragmente im Rahmen dieser Arbeit einer naturwissenschaftlichen Analyse unterzogen werden.



Abb. 1: Hanghaus 1 in Ephesos/Türkei

Die naturwissenschaftliche Analyse antiker Gläser ist ein Thema, das besonders im letzten Jahrzehnt immer mehr an Bedeutung gewonnen hat, da wichtige Fragen nach der Technologie, Provenienz und Verbreitung von Gläsern untersucht wurden und neue Erkenntnisse ergaben. Dies kann allerdings nur in enger Zusammenarbeit mit den archäologischen Untersuchungen geschehen. Durch Beifunde zu Glasobjekten oder Scherben, durch die verwendete Technologie und den Vergleich mit Exemplaren anderer Fundorte kann oft einerseits eine Formtypologie für die Glasobjekte festgestellt, und andererseits eine Datierung vorgenommen werden. Die Verbreitung verschiedener Gefäßtypen läßt auf die Verbreitung der Technologien bzw. auf die Handelsrouten in der dem Gefäßtyp zugeordneten Epoche schließen. Grabungsfunde von Glasöfen, Schmelztiegeln, Werkzeugen, wie z.B. Glasbläserpfeifen und Abfall geben Rückschlüsse auf Glasproduktionswerkstätten (Glasworkshops). Aber nicht jedes Glas, welches die gleiche oder ähnliche Form hat, muß zwangsläufig im gleichen Workshop oder mit Glas der gleichen Zusammensetzung produziert worden sein. Genau hier ist die Grenze der Möglichkeiten der archäologischen Zuordnung zu sehen und hier knüpfen die naturwissenschaftlichen Untersuchungen an. Doch bei der Auswertung der durch die Analysen erhaltenen Daten, sind neben den archäologischen Zuordnungen der analysierten Gläser noch andere Faktoren zu berücksichtigen:

- Nach den neuesten Erkenntnissen muß die Glasproduktion in Primärworkshops, in denen das Glas aus den Rohmaterialien aufgeschmolzen wurde, und Sekundärworkshops, in denen das Rohglas zu Gegenständen verarbeitet wurde, aufgeteilt werden (siehe Kap. 1.2).
- Da es sich bei Glas in der Antike und z.T. auch noch später um einen sehr wertvollen Rohstoff handelte, war auch schon in der Antike (ca. ab dem 4. Viertel des 1. Jhs. AD) das Recycling von Glasbruch aktuell, wodurch sich die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Rohglastypeen und Rohglaschargen vermischen konnten.

Jede Interpretation naturwissenschaftlicher Analysenergebnisse hat daher unter diesen Gesichtspunkten zu geschehen, und es ist nicht gesagt, daß jedes Glas einer Produktionswerkstätte zugeordnet werden kann. Auch muß davon ausgegangen werden, daß uns nicht alle Workshops der Antike heute bekannt sind.

Für die quantitative Analyse im Zuge dieser Dissertation wurde die energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) und die energiedispersive Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS) eingesetzt. Da aber das verwendete μ -RFA-Gerät ein Prototyp ist, der im Zuge des EU-Projektes COPRA (Compact Portable Röntgen Analyzer, Projekt Nr. SMT4-CT98-2237) gebaut wurde, nehmen die Bestimmungen der Gerätecharakteristika dieses Instruments einen großen Teil dieser Arbeit ein.

1.1 Die Geschichte des Glases bis ins 9. Jh. AD

Die Entstehung und Herkunft von Glas ist bis heute nicht restlos geklärt. Der älteste archäologische Glasfund stammt aus Mesopotamien (dem heutigen Irak und Syrien) und wird auf etwa 2500 BC datiert [2, 3]. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Glas aufgrund der Bildung von glasartigen Überzügen auf Töpferwaren entstanden ist [4], wenn zu deren Herstellung kalkhaltiger Sand und Natron in stark beheizten Öfen verwendet wurden. Aufgrund einer Legende von Plinius dem Älteren, niedergeschrieben von Isidore Seville im 7. Jh. AD,

werden jedoch die Phönizier (Phönizien = heutiger Libanon) als die Erfinder von Glas genannt [2, 3].

In den Anfängen fand Glas für Perlen, Siegel und architektonische Verzierungen Verwendung. Das Glas war opak und in leuchtenden Farben gefärbt. Es wurde im kalten Zustand verarbeitet, wozu Schneidetechniken, welche von der Steinhauerkunst adaptiert wurden, zum Einsatz kamen [4]. Erst etwa tausend Jahre später wurden die ersten Glasgefäße in Mesopotamien produziert, was die Verarbeitung des Glases im warmen Zustand voraussetzte. Die Glasgefäße verbreiteten sich sehr schnell in der 2. Hälfte des 2. Jahrtausends BC, nicht nur in Mesopotamien, sondern auch in Ägypten und der Ägäis. Die ersten Gefäße waren sogenannte *Sandkern-Gefäße*. Ein Lehm- bzw. Sandkern, welcher sich um einen Metallstab befand, wurde in geschmolzenes, opakes, dunkles Glas getaucht oder dieses um den Kern gewickelt. Um die endgültige Form zu erhalten wurde die Oberfläche des heißen Glases mit Werkzeugen bearbeitet. Mit farbigen Strähnen von heißem Glas wurden dann girlandenartige Muster erzeugt und die Glasoberfläche anschließend auf einer flachen glatten Fläche gerollt. Zum Schluß mußte das Gefäß langsam abgekühlt und der Kern entfernt werden [5].

Die Glasformen änderten sich zwischen dem späten 16. Jh. und dem 14. Jh. BC kaum. Erst später wurden geformte Glasgefäße hergestellt. Hier wurden Glassplitter oder geschmolzenes Glas in eine Form gepackt und dann verschmolzen. Nach dem langsamen Abkühlen des Glases wurde dieses oft noch geschliffen und poliert. Das Glas war v.a. durchsichtig farblos bis hellgrün und wurde daher höchstwahrscheinlich aus höherwertigen Rohstoffen hergestellt als die früheren Gefäße [6].

Erst etwa 50 BC wurde das *Glasblasen* im syro-palästinensischen Raum erfunden. Diese Technik erfordert einen kontinuierlich gefeuerten Ofen. Ein Klumpen aus geschmolzenem Glas wird an das Ende eines langen Metallrohrs (Glasbläserpfeife) gehängt. Wenn Luft durch die Pfeife geblasen wird, entsteht eine Glasblase. Nach Anbringung an einem Heftisen konnte diese von der Pfeife gebrochen und im Zuge neuerlichen weiter bearbeitet werden. Mit der Erfindung des Glasblasens wurden die Gefäße durchwegs dünnwandiger und erhielten plastischere Formen. Auch war diese Erfindung der Punkt, an dem das vorher so wertvolle Material auch für das gemeine Volk finanziell erschwinglich wurde. Andererseits wurden die Luxusgüter noch aufwendiger und teurer, hier seien v.a. Cameo Glas und insbesondere die sogenannten Diatretschalen erwähnt [5].

Im ersten Jahrhundert AD kamen Fenstergläser auf, die im Vergleich zu unseren heutigen Fensterscheiben aber dick und nur durchscheinend waren [7].

Die Glastechnologie war im Nahen Osten bereits über 2000 Jahre alt, als das römische Reich entstand. In dieser Zeit stimulierte das steigende Verlangen der römischen Oberschicht an östlichen Luxusgütern die Glashandwerker im Nahen Osten und in Alexandrien zu expandierender Produktion von Glasimitaten wertvoller Steine, eine Kunst, die schon seit 2000 Jahren bekannt war. Es entstanden auch verschiedene neue Glastechniken, wie Mosaikglas, Millefiori, Cameo Glas (z.B. Portland Vase) und Vasa Diatreta (z.B. Lycurgus Becher, ca. 4. Jh. AD) [8]. Günstige Glasware wurde hingegen erst nach der Erfindung des Glasblasens Teil des römischen Handels.

Ca. ab 27 BC unter Augustus begannen sich Glasmacher in Rom und Umgebung, in Norditalien und verstreut über ganz Italien niederzulassen. Die Glastechnologie etablierte sich in den kommenden beiden Jahrhunderten im Zuge der Ausweitung des römischen Reiches

nicht nur in Italien, sondern auch in den römischen Provinzen [8]. Das ausgezeichnete Straßennetz der Römer, ihre effiziente Handelsflotte, sowie das Interesse an dem neuen Werkstoff trugen zu einer raschen und weiten Verbreitung des Glases und seiner Technologie bei.

Bis ca. zum 7. Jh. BC wurde für die Glasproduktion vorwiegend Pottasche verwendet. In der darauffolgenden Zeit bis zum 9. Jh. AD kam im Nahen Osten und in den römischen Provinzen aber Natron (z.B. aus dem Wadi Natrum in Ägypten) zum Einsatz. Erst nach dem 9. Jh. AD wurde die Glasproduktion aus noch nicht genau geklärten politischen und ökonomischen Gründen wieder auf Pottasche-Glas umgestellt (siehe Kap. 1.3.1).

Während im Nahen Osten die Glasproduktion immer mehr an Bedeutung gewann, war im Fernen Osten die Glasproduktion bis zur Zeit nach dem Römischen Imperium nur auf die Imitation von seltenen Steinen beschränkt und ist daher von geringer Bedeutung. Besondere Glasgefäße wurden allenfalls importiert [5].

1.2 Antike Glasproduktion

Aufgrund des heutigen Wissensstandes [9] ist es sehr wahrscheinlich, daß bei den Glaswerkstätten der Antike zwischen primären und sekundären Produktionsstätten unterschieden werden muß. In Primärwerkstätten wurden die Rohbestandteile des Glases erschmolzen aber nicht unbedingt weiterverarbeitet, während in Sekundärwerkstätten dieses Rohglas, gehandelt in Form von Glasbrocken (Chunks) und Glasbruch (Cullet), verarbeitet wurde [3]. In Bezug auf diese Trennung der Glasproduktion muß daher klar zwischen Glasherstellung (im Primärworkshop) und Glasverarbeitung (im Sekundärworkshop) unterschieden werden. Dementsprechend existieren auch separate Glasöfen für die Glasherstellung und die Weiterverarbeitung.

Die Primärglasproduktion nahm im Laufe der Zeit sehr große Ausmaße an. Ein Beispiel dafür ist ein Block von Rohglas aus Beth She'arim, welcher aufgrund eines Produktionsfehlers, nämlich einer zu hohen Calciumkonzentration, erhalten blieb. Dieser Glasblock mißt ca. 195 x 340 x 45 cm [9]. Dies entspricht einem Gewicht von etwa 9 t. Das Glas mußte bei ca. 1100°C erschmolzen werden, und dieser Prozeß erforderte etwa 20 t Holz um das Rohmaterial für 5 – 10 Tage aufzuschließen. Aus dieser Menge Rohglas hätten ca. 50000 bis 60000 römische Glasgefäße hergestellt werden können. Es ist allerdings nicht gesagt, daß diese Menge die größte produzierte Charge in Primärwerkstätten darstellt [5, 10]. Primärwerkstätten befanden sich dabei an Plätzen, an denen alle Rohstoffe inklusive den Heizmaterialien leicht zugänglich waren. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, daß man mit dem Holz, welches für die Feuerung (mit über 1100°C) eines Ofens (vergleichbar mit jenem in Beth She'arim) für eine einmalige Glasproduktion benötigt wird, ein zweistöckiges Haus bauen kann. Daher ist es auch ersichtlich, daß die Holzressourcen in der Nähe eines Glasworkshops sehr schnell erschöpft waren und die Glasmacher oft in andere Bezirke abwandern mußten [8]. Für die Standorte der Primärwerkstätten war jedoch zu einem großen Teil die Verfügbarkeit der Rohstoffe ausschlaggebend, während im Gegensatz dazu für Sekundärwerkstätten v.a. die Verfügbarkeit des Brennmaterials und der Bedarf an Glasware ausschlaggebend war [10].

1.3 Antike Glastechniken

1.3.1 Die Zusammensetzung von antikem Glas

Antikes Glas wurde durch Erschmelzen von Sand (Silicat, SiO_2), Soda (Na_2CO_3) und Kalk (Lime, CaO) bei hohen Temperaturen erzeugt.

Silicat ist hierbei das Grundmaterial und macht 50 – 70% des Gesamtanteils der im Glas vorhandenen Komponenten aus. Mit dem Silicat in Form von Sand, Quarzsteinen oder Feuersteinen wurden verschiedene Verunreinigungen in das Rohglas eingebracht. Diese sind z.B. Al_2O_3 , Cu , Fe_2O_3 und MgO . Als Herkunftsorte des benötigten Sands sind zwei Aufzeichnungen von antiken Autoren vorhanden (Plinius: Sand des Flusses Belus an der syro-palästinensischen Küste, Strabo: Sand nordwestlich der antiken römischen Häfen von Pozzuoli und Neapel [11], letzterer enthält 9% Kalk, 3,6-5,3% Aluminium und 1,5% Magnesiumcarbonat [12]).

Kalk dient als Stabilisator, durch dessen Zusatz die Wasserlöslichkeit stark vermindert wird. So können die Korrosionseigenschaften stark verbessert werden. Er ermöglicht ein rascheres Erstarren des Glases beim Abkühlungsprozeß und macht es gegen Auslaugungsprozesse von Wasser beständiger. Kalkstein besteht aus Dolomit-Abarten und enthält variable Anteile an Magnesiumoxid (ein typischer Bestandteil in ägyptischem Glas) und Calciumoxid [11].

Soda diente als Flußmittel, um den Schmelzpunkt des reinen Quarzes von 1700°C auf ca. 1000°C zu reduzieren. Durch das Flußmittel wurden Verunreinigungen wie Chlor, Phosphor und Schwefel eingeschleppt. In antikem Glas befinden sich ca. 20% Flußmittel. Soda kann dabei auch durch Pottasche (= pflanzliche Asche, K_2O) ersetzt sein. Dabei ist zu beachten, daß auch verbrannte Pflanzenrückstände Natriumcarbonat liefern, wobei die Asche bestimmter Pflanzen (z.B. Chinane) hierfür besonders geeignet ist [11].

Tatsächlich wurde bis zum 1. Jahrtausend BC Pottasche zur Glasproduktion verwendet. Dies zeigt sich in dem hohen Kalium- und Magnesiumgehalt der Gläser aus den frühen Zeiten der Glasproduktion. Allein blaues ägyptisches kobalt-gefärbtes Glas gab (und gibt) immer noch Rätsel auf, da es aus einer Zeit stammt, in welcher Natron für die Glasproduktion unbekannt war, es aber von seiner Zusammensetzung her eher Natron-Glas entspricht. Eine Erklärung für dieses Phänomen wäre z.B. der unterschiedliche Kaliumgehalt verschiedener Gewächse, deren Aschen verwendet wurden, oder auch unterschiedliche Natrium- und Kaliumanteile in den selben Pflanzen, je nach Vegetationsgebiet [13].

Ab ca. dem 7. Jh. BC tritt aber verbreitet Glas mit einem niedrigen Magnesiumanteil auf. Der Anteil sowohl an Magnesium, als auch an Kalium liegt unter 1%. Die hohen Anteile dieser Komponenten im vorhergehenden Jahrtausend waren auf den Einsatz von Pflanzenasche zurückzuführen. Später, v.a. in der römischen Zeit wurde hochwertiges Soda oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, welches z.B. aus den natürlichen Salzseen des Wadi Natrum (nordwestlich von Cairo) und aus El Kab, beide in Ägypten, stammte. Andere natürliche Quellen wären Rückstände aus ausgetrockneten Meeren und Böden mit Salzvorkommen. Ab ca. dem 1. Jahrtausend BC dominierte daher Natron-Glas, welches erst im 9. und 10. Jh. AD im islamischen Gebiet wieder durch Soda-Pottasche-Glas ersetzt wurde [14].

Wird K_2O (Pottasche) als Flußmittel eingesetzt, so haben solche Gläser einen stärkeren Glanz und schönere Farben, allerdings besitzen sie auch einen höheren Schmelzpunkt. Für diese Gläser wurden die Kaliumkomponenten aus der Asche extrahiert. Gläser von Theben und Tel el-Amarna zeigen einen signifikanten Kaliumanteil, während dieser bei Gläsern aus Alexandria fehlt. Dieser Befund unterstützt die Theorie der Verwendung von Soda als Flußmittel in Ägypten, da es dort leicht zugänglich war [11].

Für die Glasproduktion wurden die Rohmaterialien zuerst gereinigt. Die Reinigungsmethoden umfaßten Formen von Aussieben, Waschen und Abbrennen von groben Fremdkörpern, organischen Komponenten und anderen Verunreinigungen. Dies gilt v.a. für Sand. Das Endprodukt war Glas, welches von den meisten Verunreinigungen befreit war, und fast so rein wie heutiges Glas ist. Verbleibende Verunreinigungen in antikem Glas sind im Besonderen Zirkonium-, Ilmenit ($FeTiO_3$)- und Rutil (TiO_2)-Mineralien. Kalk-Soda-Glas unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung auch heute kaum von dem Glas der Antike. Selbst die handwerklichen Bearbeitungsmethoden sind seit der römischen Zeit kaum verändert worden. Es werden noch immer die selben Werkzeuge eingesetzt, allerdings werden heute die Öfen mit modernen Brennstoffen betrieben, oder aber moderne Massenproduktionsverfahren eingesetzt, wie z.B. das Pressen von Glas [11].

Es existiert eine Rezeptur für eine Glasschmelze auf einer Tontafel von Mesopotamien. Sie wird zwischen 1400 und 1200 BC datiert. Hier werden unter anderem auch Instruktionen gegeben, wie Blei, Kupfer und Antimon in unterschiedlichen Anteilen zum Rohglas zuzugeben sind [3].

Die Analyse von Rohglas von vier Glasöfen in Bet Eli'ezer zeigt, daß für die Glasherstellung in einem Primärworkshop nach genau bekannten Rezepturen gearbeitet worden sein dürfte, da die Zusammensetzung des Glases der unterschiedlichen Öfen sehr homogen ist. Allerdings zeigt sich zwischen dem 6. und 8. Jh. AD eine merkliche Reduktion des Soda-Anteils. Wahrscheinlich sollte mehr Glas mit der selben Menge an Soda produziert werden. Die vorliegenden Daten zeigen ein Produktionssystem auch für das späte erste Jahrtausend, in dem einige große Glasproduktionsstätten an wenigen Orten existierten, wobei sich die Produktionsorte stetig verlagerten [15]. Der Übergang in der Produktion von Soda- zu Pottasche-Gläsern kann mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die letzten Untersuchungen des Glasblocks in Bet She'arim belegt werden. Dieser zeigt in seiner Zusammensetzung auffällige Ähnlichkeiten mit Glas, für dessen Produktion Pottasche verwendet wurde. Dies würde aber nicht mit der ersten zeitlichen Zuordnung zusammenpassen, der zufolge der Glasblock aus dem 4.-7. Jh. AD stammen sollte. In dieser Zeit war die Verwendung von Soda üblich. Dies und andere Details führen zu einer neuen, wahrscheinlicheren Zuordnung des Glasblocks in das 9. Jh. AD. Als Erklärung für den Fehlschlag der Glasproduktion und den hohen Calciumanteil im Glas kann die Verwendung von kalkreichem Flußsand und kalkreicher Pottasche angeführt werden, was zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes führte, welcher in dieser Zeit nicht erreicht werden konnte. Dieser Glasblock könnte den Übergang der Glasproduktion in dieser Region markieren, in der die alte Tradition noch bekannt war, aber aus bisher ungeklärten Gründen eine „Reform“ in der Technologie stattfand. Eine Vermutung ist, daß in dieser Zeit Natron zu teuer für die Glasproduktion geworden sein dürfte, und der Glasblock von Bet She'arim daher als ein ökonomischer Versuch angesehen werden kann, der die alte und die neue Tradition verbinden sollte [9].

1.3.2 Die Farbe von antikem Glas

Die natürliche Farbe von Glas ist Grün oder Blaugrün. Diese Farbe ergibt sich aus den natürlichen Verunreinigungen mit Eisen. Durch die Veränderung der Atmosphäre im Ofen kann aber auch braune Farbe erzeugt werden. Zusätze von speziellen Metalloxiden zur Schmelze können zudem auch zu vielen weiteren Farben führen.

Um das Glas zu entfärben kann Mangan zugegeben werden ($\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$), wird allerdings doppelt soviel Mangan als benötigt zugegeben, so wird die Farbe purpur. Mangan wurde daher für purpur, aber auch für gelbes Glas verwendet.

Mit Antimon kann sowohl entfärbt, als auch opakes Glas erzeugt werden. Für opakweiße und opakblaue Gläser wurde hierfür $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ und CaSb_2O_6 verwendet, für opakgelbe und opakgrüne hingegen $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Diese Technologie war schon seit dem 2. Jh. BC bekannt. Durch den Zusatz von Kupfer(II)Ionen konnte opakes Glas, je nach Grundfarbe, in opakblaues und grünes Glas umgewandelt werden [16]. Die rote Farbe wurde durch Zusatz von metallischem Kupfer oder Kupferoxid (Cu_2O) erzielt [17]. Im 4. Jh. AD verschwindet dann Antimon zusehends als Entfärbungs- und Trübungsmittel und wird durch Manganoxid bzw. durch Zinnverbindungen ersetzt, d.h. ein Zusatz von Zn ergibt opakes Weiß.

Mit Kobalt erhält man ein kräftiges Blau, mit Kupfer erhält man Türkis (mit Al_2O_3 und B_2O_3), Blau und Grün (beide enthalten CuO , die Farbe ist abhängig von der Temperatur unter der das Glas geschmolzen wird und Zusätzen wie PbO , ZnO und B_2O_3), Rubinrot (Cu, Kolloid) oder opakes dunkles Rot (Kupferkristalle in der Größe der Lichtwellenlänge). Für rotes Glas kann statt Kupfer auch Gold (Kolloid) zugegeben werden, wodurch das rote Glas in der Antike sehr teuer war. Gelbes Glas kann durch Zugaben von Silber (ebenfalls als Kolloid) erhalten werden [17].

In der Antike war es oftmals günstiger gefärbte Gläser herzustellen als klares Glas, da das Rohmaterial einfacher zu erhalten war, denn für farbloses Glas mußte das Rohmaterial sehr hochwertig sein. Für billige Glasware wurde aber v.a. naturfarbendes Glas verwendet, wohingegen die Farbe von gefärbtem Glas oft eine Frage der Mode war.

1.4 Klassifizierung antiker Gläser

Allgemein kann antikes Glas (siehe Kap. 1.3.1) in 2 Gruppen eingeteilt werden. Diese unterscheiden sich durch die Verwendung von Soda als Flußmittel zum Einen, und Pottasche als Flußmittel zum Anderen. Beide Gruppen können v.a. durch 3 Komponenten unterschieden werden. Diese sind Kalium (K_2O), Magnesium (MgO) und Aluminium (Al_2O_3). Natronglas besitzt dabei einen Anteil von Kalium- bzw. Magnesiumoxid, der maximal 1,5 Massen% beträgt, der Aluminiumoxidgehalt bewegt sich zwischen 2,5 und 3,5 Massen-%. Pottascheglas hat hingegen Kaliumoxidgehalte von über 2,5 Massen-% und Magnesiumoxidgehalte von 2,5 bis zu 7 Massen%, während sein Aluminiumoxidgehalt sehr variabel ist [18].

Der dominante Glastyp im Mittelmeerraum und in Europa von der Mitte des 1. Jahrtausends BC bis zum 9. Jh. AD waren Kalk-Natron-Gläser mit einem geringen Kalium- und Magnesiumanteil [19]. In diese Epoche fallen auch die im Zuge dieser Arbeit analysierten Gläser.

Laut Freestone [15, 19, 20, 21] können 5 Gruppen von antikem Glas unterschieden werden, wobei hierfür auch die Analysen von Gratuze und Barrandon [22] eingebunden werden. Weiters können diese Gruppen mit europäisch-römischem Glas verglichen werden. Ihre Charakteristika sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Gruppe	Ca	Al	Na	Si	Beschreibung
Ägyptisch I	↓ 3-4%	↑ 3-4,5%			Gläser mit Soda vom Wadi Natrum, Ägypten (bis zum 8. Jh. AD)
Ägyptisch II	↑ 7-11%	↓ 1,5-2,5%			Ramla und Tell el Ashmunein, Mittelägypten; 8.-9. Jh. AD
Levantine I (LI)	↑ LII 6-12%	2,5-3,5%	↑ LII	↓ LII	Röm. – byz. Glaswerkstätten in Israel (Apollonia, Bet She'an und Dor, 6.-7. Jh. AD) und spätrömisches Glas von Jalame (4.-5. Jh. AD); Verwendung von Küstensand des Flusses Belus
Levantine II (LII)	↓ LI 6-8%	3-3,5%	↓ LI	↑ LI	Bet Eli'ezer (Hadera) und Umayyad (spätbyz.), Israel; Sand von der palästinensischen Küste, ab dem 8. Jh. AD und in früher islamischer Periode, ersetzte wahrscheinlich LI
HIMT	5-7%	2-3%			(High Iron Manganese Titanium); Identifiziert in Karthago, verbreitet im westlichen Mittelmeerraum; 4. Jh. AD
Europäisch-römisches Glas	6,5-7,5%	2-2,5%			v.a. 1. – 3. Jh. AD

Tab. 1: Klassifizierung antiker Gläser nach Freestone [15, 19, 20, 21, 22]

- ↓ geringe Konzentration
- ↑ hohe Konzentration
- ↓LI geringe Konzentration im Vergleich zu LI (bzw. LII)
- ↑LI hohe Konzentration im Vergleich zu LI (bzw. LII)

Wichtige Hinweise in Bezug auf die Klassifizierung antiker Natron-Gläser liefern die Kalk- und Aluminiumanteile, da sie Hinweise auf die verwendeten Grundmaterialien liefern, z.B. Calcit, Feldspat, Lehm und den verwendeten Sand. Man kann daher aufgrund dieser Verhältnisse, relativ unabhängig von der Rezeptur der Glasherstellung, auf die Herkunft des Sandes schließen.

Weiters kann zwischen Gläsern der Gruppen Levantine I und II und der Ägyptisch II Gruppe (Tel el Ashmunein) aufgrund der Bestimmung der Spurenelemente Strontium und Zirkonium differenziert werden. Letztere unterscheidet sich von den Levantine-Gruppen durch niedrige Strontium-, aber hohe Zirkoniumkonzentrationen. Die hohen Strontium- und niedrigen Zirkoniumanteile in den Levantine-Gläsern kommen durch den Muschelanteil im

verwendeten Sand zustande, während für Gläser, welche im Landesinneren hergestellt wurden, Kalkstein verwendet wurde [15].

Die Zuordnung antiker Gläser zu diesen Gruppen kann aber durch mehrere Umstände erschwert werden. Zuerst einmal ist es möglich, daß Sekundärwerkstätten, je nach ihrer geographischen Lage, ihr Rohglas von unterschiedlichen Primärwerkstätten bezogen, z.B. wenn sie nahe an Handelsknotenpunkten lagen. Zudem war auch in der Antike Glas-Recycling üblich, da dieses Material durchaus wertvoll war. Dabei wurde nicht notwendigerweise nur recyceltes Glas in einer Charge verwendet, sondern es könnte durchaus auch mit Rohglas vermenget worden sein.

1.5 Antike Glaswerkstätten

Einige, der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Primär- und Sekundärworkshops werden in Abb. 2 gezeigt.

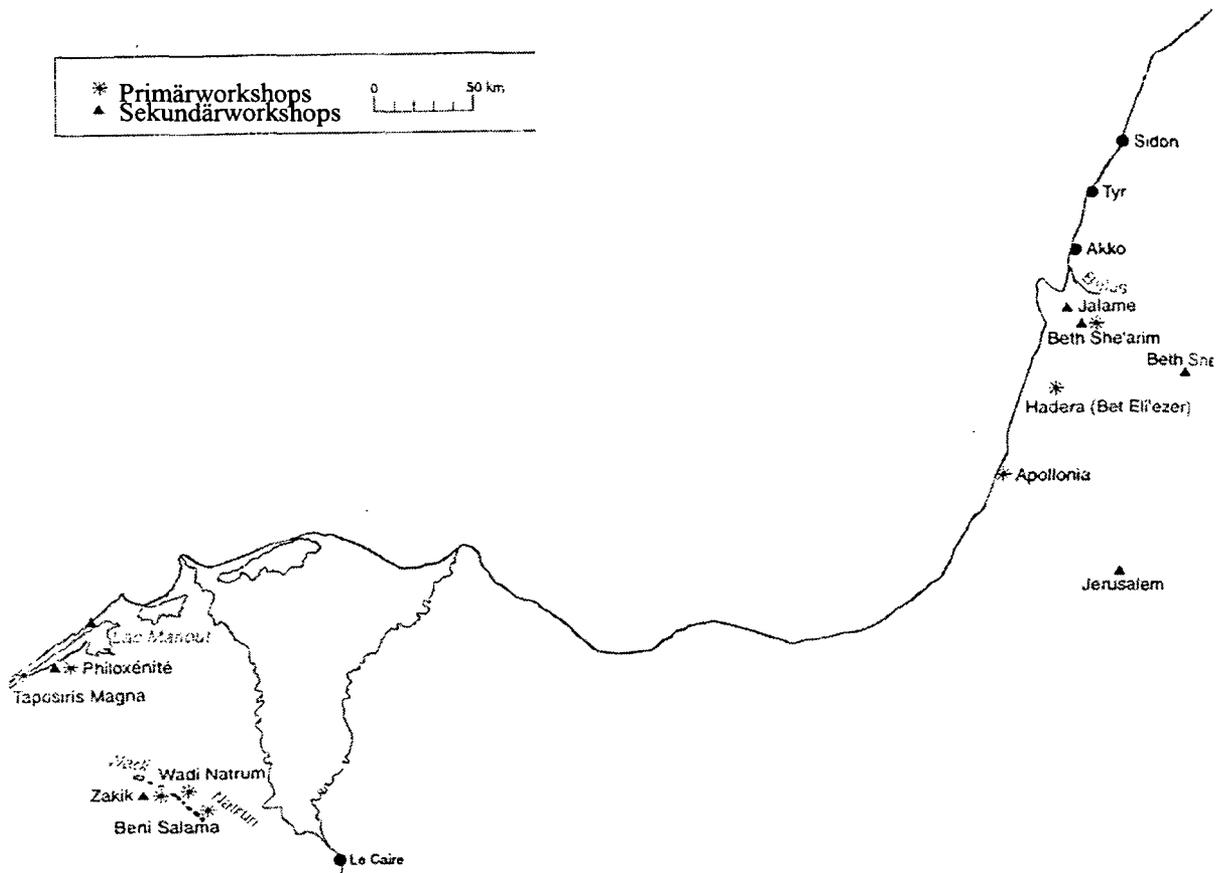


Abb. 2: Primär- und Sekundärworkshops [23]

1.5.1 Primärworkshops

Ca. ab dem 1. Jh. BC kann die Existenz eines Handelsdreiecks dokumentiert werden. Natron aus Ägypten wurde in die syro-palästinensischen Primärwerkstätten gebracht und dort unter Vermischen mit dem lokalen Sand zu Glas weiterverarbeitet. Das erzeugte Rohglas wurde, wie Funde von Schiffwracks belegen, an den Mittelmeerküsten weiter gehandelt und zu Glasobjekten verarbeitet [23].

Die Klassifizierung der Glaswerkstätten in primäre, Glas produzierende, und sekundäre, Glas verarbeitende, Werkstätten ist oft nicht einfach, wenn die Glasöfen nicht ergraben werden

konnten. Die im Folgenden angeführten Produktionsstätten wurden von den zitierten Autoren als Primärworkshops eingestuft:

Tel el-Amarna, Mittelägypten:

Eines der frühesten Beispiele antiker Glasmacherkunst (1353 – 1337 BC). Es wurde Sand mit hohem Calciumanteil verwendet, welcher die Kalksteinklippen von Luxor bis Cairo am Nil begleitet. Es konnten kleine Schmelztiegel in Kombination mit flachen offenen Feuerstellen als Glasöfen gefunden werden. Das produzierte Glas zeigte weiters einen hohen Kaliumanteil [11, 16, 24].

Fustat, Ägypten:

Es gilt das Selbe wie für Tel el-Amarna [11].

Malkata bei Theben und Lisht, Ägypten:

Der Workshop in Malkata bestand von 1390 bis 1352 BC, jener in Lisht von 1295 bis 1070 BC [16, 25]. Die Zuordnung als Primärworkshop ist aber nicht ganz klar.

Beni Salama, Ägypten:

Der Workshop befindet sich im Wadi Natrum und ist sicher kaiserzeitlich. Er konnte aufgrund des Vorhandenseins von verglasten Ziegeln sowie Asche- und Schlackeresten identifiziert werden [23].

Zakik, Ägypten:

Diese Werkstätte liegt ebenfalls im Wadi Natrum. Sie ist kleiner als die Werkstätte in Beni Salama, aber es wurden die gleichen Abfallprodukte gefunden. Zusätzlich findet man Spuren von Sekundärproduktion [23].

Philoxenite, Ägypten:

Am Südufer des Sees Mariout gelegen [23].

Taposiris, Ägypten:

Am Nordufer des Sees Mariout gelegen [23].

Bet Eli'ezer (Hadera), Israel:

Die Glasvorkommen hier werden der Levantine II-Gruppe zugeordnet und zeigen im Gegensatz zur Levantine I-Gruppe niedrigere Calciumoxid- und Natriumoxidkonzentrationen, aber dafür einen hohen Silicatanteil [18]. Es konnte eine Gruppe von 17 rechteckigen Glasöfen ergraben werden. Die Öfen und Schmelztiegel werden aufgrund von Beifunden auf das 6.–7. Jh. AD (spätbyzantinische Periode) datiert [19]. Mit jedem dieser Öfen konnte eine Glascharge in der Größe des Glasblocks von Bet She'arim produziert werden (siehe Kap. 1.3.1), d.h. bei je einmaliger Feuerung konnte Glas für ca. 1 Million Glasgefäße von je 150g erhalten werden. Die Anzahl der Zyklen, die ein einzelner Glasofen in Betrieb war, ist noch nicht geklärt. Die Analyse von Rohglas aus 4 dieser Öfen erbrachte Glaszusammensetzungen von ca. 73 – 76% SiO₂ und ca. 11 – 13% Na₂O [15].

Apollonia (Arsuf), Israel:

Hier wurden große Platten von Primärglas zusammen mit zwei Glasöfen zur Glasherstellung gefunden. Das Glas kann der Levantine I-Gruppe, unter Verwendung von Sand von der Mündung des Flusses Belus [15, 19, 20], zugeordnet werden. Der durchschnittliche Soda-Anteil in diesem Glas ist relativ hoch verglichen mit dem Glas von Bet Eli'ezer und liegt bei ca. 15,2 bis 16,5%. Quantitative Resultate der Glasanalysen liegen vor [15].

Campania, Italien:

Durch Campanien fließt der Fluß Volturnus, welcher den Sand für die Glasproduktion lieferte [8]. Dieser Workshop ist durch Plinius (70 AC) belegt.

Colonia Claudia Ara Agripinensis (CCAA) oder Köln am Rhein:

(Eigelstein bei Köln) Da hier ein qualitativ besonders hochwertiger Sand gefunden wurde, dürfte hier auch Primärproduktion zur Zeit des römischen Reichs stattgefunden haben [26].

1.5.2 Sekundärworkshops

In der für diese Arbeit interessanten Zeit vom 1. Jh. BC bis zum 7. Jh. AD waren zahlreiche Sekundärwerkstätten in Betrieb. Die hier genannten Workshops werden für diese Arbeit entweder durch ihre geographische Lage, die Zeit ihres Bestehens oder die fundierten naturwissenschaftlichen Untersuchungen an den dortigen Glasfunden als interessant erachtet.

Sagalassos (1400 – 1650 m Seehöhe), Provinz Burdur, SW Türkei:

Da Sagalassos von seiner geographischen Lage relativ Nahe bei Ephesos liegt, ist der Vergleich der hier analysierten Gläser mit jenen von Ephesos von großem Interesse. Sagalassos erreichte großen Wohlstand in der hellenistischen Periode (333-25 BC). 25 BC wurde es Teil des römischen Reiches und entwickelte sich im 1. Jh. AD zur führenden Stadt in der Region. Erdbeben im 6. und 7. Jh. AD bzw. der Einfall der Araber in dieses Gebiet zerstörten die Stadt [27]. In Sagalassos finden sich Indizien für eine sekundäre Glasproduktion, obgleich der entsprechende Glasworkshop noch nicht ergraben wurde.

Es konnten einige Glasgefäße und Fenstergläser (2. Jh. AD, 4. Jh. AD und 6. – 1. Hälfte 7. Jh. AD), sowie lokal ergrabene Glasfritten quantitativ analysiert werden. Die Zusammensetzung Letzterer gibt aber noch Rätsel in Bezug auf Herkunft und mögliche Verwendung auf. Als wichtiges Grundmaterial in den Glasfritten konnte, aufgrund des hohen Aluminium-, Soda- und Pottascheanteils, Nephelin ($\text{Na[AlSiO}_4]$) gefunden werden, welches zwar die Widerstandsfähigkeit des Glases (thermisch und materiell) verbessert, aber zu einer höheren Anzahl von Gasblasen in der Schmelze bzw. zu stärkerem Schäumen führt. Vergleicht man die fertigen Glasobjekte, so zeigen einige Gruppen der analysierten Glasprodukte eine relativ konstante Zusammensetzung über die Jahrhunderte [28].

Tell el Ashmunein, Mittelägypten:

Das dort verwendete Glas gehört der Ägyptisch II-Gruppe an [20].

Karanis, im ägyptischen Fayoum (westlich des Nildeltas):

Der Ort existierte vom späten 3. Jh. BC bis zum 6. Jh. AD. Das dort gefundene Glas kann von der ptolemäischen Periode bis über die römische Periode datiert werden. Der Großteil der Funde wurde in der Stadt selbst produziert [29].

Khirbet Qumrân, Israel [30]:

Qumrân liegt an der Nordwestküste des Toten Meeres. Hier wurden einige Glasartefakte vom 4. Jh. BC bis zum 1. Jh. AD analysiert. Diese zeigten sehr ähnliche chemische Zusammensetzungen (quantitativ), eine Zuordnung zu 3 Untergruppen wurde aufgrund der Spurenelemente getroffen [31]. Für die ähnliche Zusammensetzung werden zwei Ursachen genannt, entweder eine lokale Sekundärproduktion aus dem selben Grundmaterial, oder der

Import von fertigen Glasgefäßen in großen Mengen [31, 32]. Da in Qumrân eine größere Parfumindustrie ansässig gewesen sein dürfte, war der Bedarf an Glas recht hoch.

1.5.3 Vergleich von Glasanalysen verschiedener Fundorte

Die Gläser von den antiken Stätten *Dor*, *Jalame*, *Bet Eli'ezer (Hadera)* und *Apollonia (Arsuf)* in Israel sowie von *Ramla* und *Banias* in Ägypten wurden sehr eingehend untersucht und können daher miteinander verglichen werden [15]. Ihre zeitliche Einordnung entspricht in etwa jener Zeit, in der die Glaswerkstätte auf der Agora in Ephesos produktiv gewesen ist, bzw. dem Fundmaterial aus den frühbyzantinischen Schichten aus Hanghaus 1.

Aufgrund der chemischen Analysen und der geographischen Lage kann für die Gläser vom Fundort Jalame Sand des Flusses Belus und Natron aus dem Wadi Natrum in Ägypten als Rohmaterialien vermutet werden. Der Kalziumanteil des Glases ist auf Muschelpartikel im Sand zurückzuführen [9]. Die analysierten Gläser stammen aus dem 4. Jh. AD [15].

In Apollonia (Arsuf) konnten zwei Glasöfen ergraben werden, wurden aber nicht dokumentiert. Die analysierten blaugrünen Glasbrocken und Gefäße können daher nicht eindeutig der Primärproduktion in diesen Öfen zugeschrieben werden und stammen aus neueren Grabungen. Sie werden dem 6.-7. Jh. AD zugeschrieben [15].

Weitere blaugüne Glasbrocken stammen von den Grabungen in Dor und wurden ebenfalls analysiert [15]. Auch sie werden auf das 6.-7. Jh. AD datiert.

Etwas jünger, etwa aus dem 8.-11. Jh. AD ist das analysierte Glas aus Ramla. Das jüngste analysierte Glas stammt aber aus Banias (11.-13. Jh. AD) und ist fast farblos grün oder purpur. Hier konnte schon das in späterer Zeit übliche Pottasche-Glas gefunden werden, wohingegen in Ramla beide Glastypen, Soda- und Pottasche-Glas vorlagen. Dieser Befund markiert die Wende in der Glasproduktion [15].

Das analysierte Glas der einzelnen Öfen von Bet Eli'ezer zeigt eine relativ homogene Zusammensetzung, was auf die Verwendung einer bestimmten Rezeptur schließen läßt. Allerdings zeigt das in diesen Öfen produzierte Glas aber auch eine recht extreme Zusammensetzung mit hohem Siliciumanteil und niedriger Natriumkonzentration [15] (Tab. 2).

Um einen entsprechenden Überblick über die zeitliche Zuordnung der einzelnen Workshops und die chemische Zusammensetzung der dort produzierten Gläser zu erhalten, sind diese in Tab. 2 angeführt. Inkludiert ist auch der Glasblock von Bet She'arim, bei dem es sich um eine Fehlproduktion handelte (siehe Kap. 1.3.1).

Auffällig ist v.a. die große Ähnlichkeit zwischen dem Glas von Jalame und Apollonia, deren Zusammensetzungen ziemlich genau übereinstimmen (siehe Tab. 2). Das Glas von Bet Eli'ezer zeigt hingegen schon einen, für die Einteilung von Gläsern ausreichend typischen Unterschied zu den erstgenannten Gläsern. Der SiO₂-Gehalt ist um gute 4% gestiegen, der Natriumoxidanteil dafür um ca. 3% gesunken. Auch Kalium und Calcium sind in geringeren Mengenanteilen vorhanden. Da im Glas von Jalame der Sand vom Belus-Fluß verwendet

wurde und dadurch der SiO₂- und der CaO-Gehalt gekoppelt waren, spricht dieses Ergebnis für die Verwendung eines komplett unterschiedlichen Rohmaterials [15].

	Datierung	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO
Bet Eli'ezer	6.-7. Jh. AD	12,1	0,63	3,32	74,9	0,46	7,16	<0,1	0,52
Dor	6.-7. Jh. AD	16,5	0,63	2,96	68,00	0,91	9,7	<0,1	0,35
Apollonia	6.-7. Jh. AD	15,2	0,63	3,05	70,6	0,71	8,07	<0,1	0,35
Jalame	4.-7. Jh. AD	15,7	0,60	2,7	70,5	0,76	8,73	0,11	0,32
Bet She'arim	9. Jh. AD	12,9	2,63	3,36	57,5	2,47	15,9	0,78	1,00
Banias	11.-13. Jh. AD	12,5	2,72	1,06	70,5	1,89	8,55	1,00	0,40

Tab. 2: Mittlere Konzentrationen der analysierten Gläser der angeführten Fundstätten [9] (Massen%)

Auch das Glas aus Dor stellt eine eigene Gruppe dar. Von seinem SiO₂-Gehalt her ist es keinesfalls vergleichbar mit dem Glas aus Bet Eli'ezer, zeigt aber auch einen niedrigeren Anteil dieser Komponente gegenüber Appolonia- und Jalame-Glas. Die Natrium-, Kalium- und Calciumanteile sind im Gegensatz dazu im Vergleich mit diesen Gläsern leicht erhöht. Die Unterschiede sind aber nicht so signifikant wie die Unterschiede zu den Bet Eli'ezer Gläsern.

2 Problemstellung

Die im Zuge dieser Arbeit analysierten Glasproben von Fundstücken aus Ephesos/Türkei können in 2 Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe der Proben stammt von Glasgefäßen und Fragmenten aus den Grabungen im Bereich des Hanghauses 1 (Probenserie H1G), bei denen eine große Anzahl an Glasfunden zum Vorschein kam, von denen 111 Proben analysiert wurden. Wie in Tab. 4 zusammengestellt ist, sind 52 Objekte der frühen und mittleren Kaiserzeit zuzuordnen, und die restlichen Proben der spätrömisch-frühbyzantinischen Zeit. Die zweite Gruppe der Glasproben stammt aus 2 Kammern (Kammer J und L) der Tetragonos-Agora (Probenserie AGG). In Kammer J konnte im Zuge der Grabungen eine Glaswerkstätte nachgewiesen werden. Es wurden drei übereinanderliegende dünne Lehm Böden identifiziert, in denen sich eine Unzahl von Glasresten und einige hundert Minimi (antike Münzen) befanden. Auch konnten in allen drei Böden Reste von Glasöfen gefunden werden. Die Datierung der Münzen ergibt eine Zeitspanne von 538 bis 598 AD. Die Anlage kann daher in die 2. Hälfte des 6. Jh.s datiert werden [1]. Von den Glasresten in den Böden wurden weitere 22 Objekte analysiert, welche neben Proben von Glasgefäßen und Rohglasbrocken auch zwei Stück gebrannten Lehm mit Glasüberzug beinhalten.

Die Größen der einzelnen Proben differieren sehr stark und reichen von wenigen Millimetern bis zu etwa 2 cm im Durchmesser. Durch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Glasproben sollen folgende Fragestellungen geklärt werden:

- a) Durch Vergleich der Glaszusammensetzung soll geklärt werden, ob für die unterschiedlichen Formtypen der analysierten Gefäße, von denen mit allen Untergruppen insgesamt 26 Gruppen definiert werden konnten, auch vergleichbare Zusammensetzungen gefunden werden können und ob die verschiedenen Formgruppen in ihren Zusammensetzungen übereinstimmen oder differieren.
- b) Insbesondere ist der Vergleich der Glasproben aus den Kammern J und L der Agora mit jenen Glasproben aus Hanghaus 1 von Bedeutung, die zeitlich parallel zu der Existenz der Glasöfen (2. Hälfte 6. Jh.) datiert werden können, um die Möglichkeit einer lokalen Produktion zu überprüfen.
- c) Für die Bestimmung der Provenienz aller Gläser ist schließlich ein Vergleich mit naturwissenschaftlichen Untersuchungsergebnissen anderer Fundorte, mittels Durchsicht entsprechender Literatur, durchzuführen.

2.1 Die Wahl der Analysemethoden

Für die Analyse der Gläser wurden zwei Methoden eingesetzt, die energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) und die energiedispersive Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS).

Bei der Charakterisierung von historischen Objekten sowie von Kunstgegenständen nimmt die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA) einen besonderen Stellenwert ein, da damit die Analysen häufig zerstörungsfrei durchgeführt werden können. Dies bedeutet, daß dem Objekt kein Probematerial entnommen werden muß und auch sonst keinerlei Veränderungen am Objekt vor, während oder nach der Analyse stattfinden. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen können somit am intakten Objekt vorgenommen werden. Ein weiterer Vorteil im Vergleich zu der wellenlängendispersiven RFA ist auch die geringe Analysendauer, wie im Weiteren noch genauer beschrieben werden wird (siehe Kap. 3.1.1).

Eine Weiterentwicklung der ED-RFA ist die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA). Diese ermöglicht durch den Einsatz von Röntgenoptiken, womit ein Primärstrahldurchmesser von ca. 100 μm Halbwertsbreite und weniger erzielt werden kann, eine extrem gute Ortsauflösung bei der Analyse (siehe Kap. 4.1.2). Die μ -RFA bietet v.a. für die Analyse der in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Proben einen großen Vorteil, da diese oft sehr klein waren (wenige Millimeter in Durchmesser und Dicke). Durch die Verwendung des μ -RFA-Gerätes COPRA (siehe Kap. 4) eröffnete sich die Möglichkeit einer Analysemethode mit geringen Nachweisgrenzen, wodurch insbesondere die Elemente Titan bis Strontium bis in den ppm-Bereich analysiert werden können. Zudem können die Analysen aufgrund der hohen Primärstrahlintensität mit moderaten Meßzeiten durchgeführt werden. Ein besonderer Vorteil ist aber die extrem gute Ortsauflösung im Vergleich mit konventionellen RFA-Geräten.

Ein Nachteil, der beim Einsatz des μ -RFA-Geräts COPRA auftritt, ist die Absorption von Röntgenstrahlung $<$ ca. 3,7 keV durch Luft, wodurch die charakteristischen Linien der Glasbestandteile Natrium, Magnesium, Aluminium, Schwefel, Phosphor und natürlich Sauerstoff (die meisten Glasbestandteile liegen als Oxide vor) mit diesem Gerät nicht detektiert werden können. Aus diesem Grund war der zusätzliche Einsatz von REM/EDS nötig. Mit dieser Methode ist die Analyse der zuvor aufgezählten, leichten Glasbestandteile möglich.

Für die Endresultate im Zuge der Analysen der antiken Gläser mußten beide Analysemethoden kombiniert werden. Ein zusätzlicher Vorteil der Kombination dieser beiden Methoden ist, daß für beide Verfahren die gleiche Probenvorbereitung, nämlich die Anfertigung eines Querschliffs (siehe Kap. 2.4), vorteilhaft ist.

2.2 Beschreibung der Proben

Die Charakterisierung der Gläser, von denen die Proben zur Analyse genommen wurden, erfolgte durch Frau Dr. Czurda-Ruth [2]. In den folgenden Tabellen (Tab. 3, 4 und 5) sind den fortlaufenden Probennummern die Nummern der zugehörigen Objekte aus dem Ausgrabungskatalog [33] gegenübergestellt. In Tab. 3 werden die analysierten Glasobjekte aus Hanghaus 1 (Probenbezeichnung H1G) aufgrund ihrer Form und Farbe beschrieben, in Tab. 4 sind die Datierungen dieser Glasfunde aufgrund ihrer Gefäßform und der Fundschicht aufgelistet. Die Proben sind bis 109 durchnummeriert, wobei aber von Probe H1G101 und H1G43 je 2 Proben vorhanden waren. Andererseits stammen auch die Proben H1G55 und H1G56 sowie die Proben H1G48 und H1G49 von den je gleichen Objekten. Die Proben H1G55 und H1G56 stellen aber völlig unterschiedliche Glastypen dar, da eine Probe von dem dunkelblauen Glaskörper stammt, während die andere den opakweißen Applikationen entnommen wurde. Da es sich bei Probe H1G56 um opakes Glas handelt, wird das Analyseergebnis separat im Zuge von Kap. 7.3 behandelt. Tab. 5 enthält eine Beschreibung der Objekte und Rohglasreguli aus den Kammern J und L der Agora (Probenbezeichnung AGG). Die Proben AGG21 und AGG22 stammen von den bereits erwähnten Tonobjekten und sind nicht im Katalog verzeichnet. Außerdem existieren von diesen beiden Objekten wieder je 2 Proben (AGG21a und b, sowie AGG22a und b): vom Tonkern und vom gläsernen Überzug. Das Tonmaterial wurde ebenfalls in die Analysen miteinbezogen, allerdings werden die Ergebnisse nicht im Rahmen dieser Arbeit weiter diskutiert. Sie sind aber im Anhang 1 aufgelistet. Von der Glasprobe AGG13 sind ebenfalls 2 Proben in Tab. 5 aufgelistet, da hier eine breite dunkle Verwitterungskruste auf einem hellgelb bis grünlichen Glas festzustellen war. Die Probenserie AGG umfaßt daher insgesamt 25 Proben in Tab. 5.

HIG Nr.	Kat. Nr.	Form	Farbe
1	5	Hellenistische Schale	bernsteingelb/dsch
2	3	Hellenistische Schale	dunkelgrünlich/ds
3	16	Hellenistische Schale	hellgrünlich/ds
4	20	Hellenistische Schale	bernsteingelb/dsch
5	11	Hellenistische Schale	dunkelblau/dsch
6	9	Hellenistische Schale	bernsteingelb/dsch
7	7	Hellenistische Schale	dunkelgelbgrünlich/ds
8	23	Hellenistische Schale	dunkelgelbgrünlich/ds
9	12	Hellenistische Schale	grünlich-rotviolett/ds
10	8	Hellenistische Schale	hellrotviolett/ds
11	26	Hellenistische Schale	hellblau/ds
12	32	Hellenistische Schale	mittelblau/dsch
13	33	Hellenistische Schale	dunkelblau/dsch
14	104	geformte Schale m. horizontaler Lippe	hellgelbgrünlich/ds
15	105	geformte Schale m. breitem geformten Rand	hellgelblich/ds
16	52	Rippenschale tief - Isings 3b	dunkelblau/dsch
17	47	Rippenschale tief - Isings 3b	bernsteinbraun/dsch
18	45	Rippenschale tief - Isings 3b	hellblaugrünlich/ds
19	72	Rippenschale. m. kurzen Rippen - Isings 3c	bernsteinbraun/dsch
20	63	Rippenschale. m. kurzen Rippen - Isings 3c	bernsteinbraun/dsch
21	73	Rippenschale. m. kurzen Rippen - Isings 3c	gelbgrünlich/ds
22	67	Rippenschale. m. kurzen Rippen - Isings 3c	gelbgrünlich/ds
23	79	Rippenschale Sonderform	blaugrünlich/ds
24	91	dickwandige Schale	blaugrünlich/ds
25	151	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	dunkelblaugrünlich/ds
26	134	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	mittelblau/dsch
27	136	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	bernsteinbraun/dsch
28	132	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	dunkelgrün/dsch
29	138	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	dunkelrotviolett/dsch
30	143	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	hellblaugrünlich/ds
31	147	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	blaugrünlich/ds
32	148	halbkugelige Schale m. Schliffreifen/Is.12	hellgrünlich/ds
33	193	konischer Becher m. Schliffreifen	hellblaugrünlich/ds
34	194	konischer Becher m. Schliffreifen	hellgelb-grünlich/ds
35	165	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	bernsteinbraun/dsch
36	166	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	fast farblos-gelblich/ds
37	167	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	fast farblos/ds
38	168	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	fast farblos/ds
39	170	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	hellgelblich/ds
40	171	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	farblos/ds
41	173	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	hellgelbgrünlich/ds

H1G Nr.	Kat. Nr.	Form	Farbe
42	174	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	hellgelbgrünlich/ds
43f, k	172	halbkugelige Schale m. Schliffdekor (es wurden 2 Glasproben genommen)	fast farblos/ds
44	175	halbkugelige Schale m. Schliffdekor	fast farblos-gelblich/ds
45	118	Platte geschliffen	fast farblos-gelblich/ds
46	117	Platte geschliffen	hellgelbgrünlich/ds
47	277	in Form geblasenes Balsamar	grünlich-gelblich/ds
48/49	120	Schale m. gleichfarbig aufgelegtem Faden + Nuppe	farblos/ds
50	408	Schale m. gleichfarbig aufgelegtem Faden + Zickzack	fast farblos/ds
51	400	Becher m. dunkelblau aufgesetzten Punkten	dunkelgelb/ds
52	401	Becher m. dunkelblau aufgesetzten Punkten	grünlich/ds
53	399	Fragment m. dunkelblau aufgesetzten Punkten	fast farblos/ds
54	409	Schale m. dunkelblauer Auflage	dunkelgrünlich/ds
55/56	182	Töpfchen m. Henkel + opakweißer Auflage	dunkelblau/dsch + opakweiß
57	80	dickwandige Schale m. Schliff	dunkelgrünlich/ds
58	81	dickwandige Schale	gelbgrünlich/ds
59	527	Teller m. hohem Standring	blaugrünlich/ds
60	530	Teller m. hohem Standring	fast farblos-gelblich/ds
61	531	Teller m. hohem Standring	fast farblos-gelblich/ds
62	537	Teller (Schale) m. hohem Standring	hellgelbgrünlich/ds
63	541	Schälchen m. hohem Standring	fast farblos-gelb- grünlich/ds
64	544	Schälchen m. hohem Standring	dunkelgrünlich- gelblich/ds
65	539	Teller (Schale) m. hohem Standring	dunkelgrünlich/ds
66	532	Teller (Schale) m. hohem Standring	fast farblos-gelblich/ds
67	548	Schälchen m. hohem Standring	oliv/ds
68	556	Schälchen m. hohem Standring	dunkelgelbgrünlich/ds
69	547	Schale m. hohem Standring	fast dunkelgrünlich/ds
70	551	Schale m. hohem Standring	hellgelbgrünlich/ds
71	643	Kelchfuß ohne Knopf	blaugrünlich/ds
72	665	Kelchfuß ohne Knopf	blaugrünlich/ds
73	675	Kelchfuß ohne Knopf	dunkelblaugrünlich/ds
74	644	Kelchfuß ohne Knopf	blaugrünlich/ds
75	753	Kelchfuß mit Knopf	gelbgrünlich/ds
76	758	Kelchfuß mit Knopf	hellgelbgrünlich/ds
77	790	Kelchfuß mit Knopf	hellgrünlich/ds
78	743	Kelchfuß mit Knopf	gelbgrünlich/ds
79	721	Kelchfuß mit Knopf	hellgelb/ds
80	700	Kelchfuß mit Knopf	blaugrünlich/ds
81	741	Kelchfuß mit Knopf	hellgelbgrünlich/ds

HIG Nr.	Kat. Nr.	Form	Farbe
82	736	Kelchfuß mit Knopf	gelbgrün/ds
83	695	Kelchfuß mit Knopf	blaugrünlich/ds
84	770	Kelchfuß mit Knopf	gelbgrün/ds
85	717	Kelchfuß mit Knopf	dunkelblau/dsch
86	795	Kelchfuß ohne hohlen Rand und m. Mittelstempel	blaugrünlich/ds
87	796	Kelchfuß Variante	hellgelbgrünlich/ds
88	798	Kelchfuß Variante	gelblich/ds
89	806	Kelchfuß Variante	sehr helles lila/ds
90	805	Kelchfuß Variante	oliv/ds
91	799	Kelchfuß Variante	kaum hellgelbgrünlich/ds
92	809	Lampe mit Henkel	blaugrünlich/ds
93	180	Henkelgefäß	blaugrünlich/ds
94	814	Lampe m. 3 Henkeln m. Schwanz	hellblaugrünlich/ds
95	813	Lampe m. 3 Henkeln m. Schwanz	blaugrünlich/ds
96	836	Lampenfuß gedreht	fast farblos/ds
97	817	Lampenfuß	gelbgrünlich/ds
98	818	Lampenfuß	blaugrünlich/ds
99	826	Lampenfuß	grünlich/ds
100	831	Lampenfuß weit	hellgrünlich/ds
101	833	Lampenboden m. Knopf	hellgrünlich/ds
102	835	Lampenboden m. Knopf	hellgrünlich/ds
103	874	Flasche quadrat. Boden	hellgelbgrünlich/ds
104	875	Flasche quadrat. Boden	helloliv/ds
105	876	Flasche quadrat. Boden	gelbgrün/ds
106	873	Flasche quadrat.	gelbgrünlich/ds
107	872	Flasche quadrat. m. Henkel + Reliefboden	oliv/ds
108	871	Flasche quadrat. m. Henkel	hellgrünlich/ds
109	103	geformte Schale m. horizontaler Lippe	hellgrünlich/ds

Tab. 3: Beschreibung der untersuchten Glasobjekte aus Ephesos, Hanghaus 1, sowie Zusammenstellung der Proben- und Katalognummern

ds durchsichtig, klar

dsch durchscheinend, leicht matt

H1G Nr.	Kat. Nr.	Datierung/Form	Datierung/Fundort
1	5	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	Mitte 1. Jh. AD
2	3	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	3./4. (-5.) Jh. AD
3	16	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	Mitte 1. Jh. AD
4	20	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	FKZ + 5 .- 7. Jh. AD
5	11	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	1. Hälfte - Mitte 1. Jh. AD
6	9	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	augusteisch
7	7	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	Mitte 1. Jh. AD
8	23	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	augusteisch/FKZ + 3./4. Jh. AD
9	12	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	?
10	8	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	2. Hälfte 1. Jh. AD
11	26	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	1.Hälfte 1. Jh. AD
12	32	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	späthellenistisch - Mitte 1. + 3./4. Jh. AD
13	33	1. Viertel - Mitte 1. Jh. AD	Mitte 1. Jh. AD.
14	104	(Ende) 1. Jh. AD	Mitte - 2. Hälfte 1. Jh. AD.
15	105	2. Hälfte 1. - 2. Jh. AD	?
16	52	Mitte 1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	späthellenistisch/FKZ
17	47	Mitte 1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	1. Hälfte 1. Jh. AD
18	45	Mitte 1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	1. Hälfte 1. Jh. AD
19	72	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	FKZ
20	63	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	2. Hälfte 1. Jh. BC.
21	73	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	2. Hälfte 1. Jh. BC.
22	67	1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD	1. Hälfte 1. Jh. AD
23	79	1. Jh. AD	2. Hälfte 1./Anfang 2. Jh. AD
24	91	1. Jh. AD	Ende 1. Jh. BC - Mitte 1. Jh. AD
25	151	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	2. Hälfte 1./Anfang 2.Jh. AD
26	134	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	1. Hälfte - Mitte 1. Jh. AD
27	136	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	6./7. Jh. AD
28	132	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	(1.Hälfte?) 1. Jh. AD
29	138	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	Mitte -2. Hälfte 1. Jh. AD
30	143	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	1. Hälfte - Mitte 1. Jh. AD
31	147	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	Mitte 1. Jh. AD
32	148	Ende 1. Jh. BC - Ende 1. Jh. AD	1. Hälfte - Mitte 1. Jh. AD
33	193	2. Hälfte 1. Jh. AD	späthellenistisch. + 5./6. Jh. AD
34	194	2. Hälfte 1. Jh. AD	(1. Hälfte?) 1. Jh. AD
35	165	siehe Fundort (beides möglich)	späthellenistisch - Mitte 1. Jh. + 3./4. Jh. AD
36	166	2. - 4. Jh. AD	(FKZ) + 2. Jh. AD
37	167	2. - 4. Jh. AD	3./4. Jh. AD
38	168	2. - 4. Jh. AD	1. Hälfte 1. + 4./5. Jh. AD
39	170	2. - 4. Jh. AD	3./4. Jh. AD

H1G Nr.	Kat. Nr.	Datierung/Form	Datierung/Fundort
40	171	2. - 4. Jh. AD	?
41	173	2. - 4. Jh. AD	3./4. Jh. AD
42	174	2. - 4. Jh. AD	3./4. Jh. AD
43	172	2. - 4. Jh. AD	3./4. Jh. AD
44	175	2. - 4. Jh. AD	(FKZ) + 2. Jh. AD
45	118	3. Viertel 1. - 2. Jh. AD	Mitte - 2. Hälfte 1. + 3. - 5. Jh. AD
46	117	3. Viertel 1. - 2. Jh. AD	?
47	277	4./5. Jh. AD	FKZ - 4./5. Jh. AD
48/49	120	Ende 1. - Mitte 3. Jh. AD	späthellenistisch - Mitte 1. Jh. + frühes 5. Jh. AD
50	408	2./3. Jh. AD	2. Jh. - 1. Hälfte 3. Jh. AD
51	400	4./5. Jh. AD	FKZ - 4./5. Jh. AD
52	401	4./5. Jh. AD	?
53	399	4./5. Jh. AD	späthellenistisch - Ende 1./Anfang 2. Jh. AD
54	409	4./5. Jh. AD	5. - 7. Jh. AD
55/56	182	1. Jh. AD	späthellenistisch /FKZ - Ende 2./3. Jh. AD
57	80	1. Jh. AD	FKZ + 3./4. Jh. AD
58	81	1. Jh. AD	3./4. Jh. AD
59	527	3. - 4. (5.) Jh. AD	?
60	530	3. - 4. (5.) Jh. AD	3./4. Jh. AD
61	531	3. - 4. (5.) Jh. AD	?
62	537	3. - 4. (5.) Jh. AD	3./4. Jh. AD
63	541	3. - 4. (5.) Jh. AD	2. Hälfte 1. + 5./6. Jh. AD
64	544	3. - 4. (5.) Jh. AD	3./4. Jh. AD
65	539	3. - 4. (5.) Jh. AD	2. Hälfte 4. Jh. AD
66	532	3. - 4. (5.) Jh. AD	späthellenistisch + 2. - 4. Jh. AD
67	548	3. - 4. (5.) Jh. AD	?
68	556	3. - 4. (5.) Jh. AD	?
69	547	3. - 4. (5.) Jh. AD	?
70	551	3. - 4. (5.) Jh. AD	?
71	643	5. - 7. Jh. AD	4. - 6. Jh. AD
72	665	5. - 7. Jh. AD	(MKZ) + 5. - 7. Jh. AD
73	675	5. - 7. Jh. AD	?
74	644	5. - 7. Jh. AD	?
75	753	5. - 7. Jh. AD	4. - 6. Jh. AD
76	758	5. - 7. Jh. AD	(MKZ) + 5. - 7. Jh. AD
77	790	5. - 7. Jh. AD	5./6. Jh. AD
78	743	5. - 7. Jh. AD	5./6. Jh. AD
79	721	5. - 7. Jh. AD	5./6. Jh. AD
80	700	5. - 7. Jh. AD	5./6. Jh. AD
81	741	5. - 7. Jh. AD	5./6. Jh. AD

H1G Nr.	Kat. Nr.	Datierung/Form	Datierung/Fundort
82	736	5. - 7. Jh. AD	?
83	695	5. - 7. Jh. AD	byzantinisch
84	770	5. - 7. Jh. AD	?
85	717	5. - 7. Jh. AD	?
86	795	(3.) 4. Jh. AD	5./6. Jh. AD
87	796	(3.) 4. Jh. AD	2. Jh. - 1. Hälfte 3. Jh. AD
88	798	(3.) 4. Jh. AD	(MKZ) + 5. - 7. Jh. AD
89	806	(3.) 4. Jh. AD	(1. Hälfte 1.) + 4./5. Jh. AD
90	805	(3.) 4. Jh. AD	?
91	799	1./2. Jh. AD?	Ende 1./Anfang 2. Jh. AD
92	809	5. -7. Jh. AD	(MKZ) + 5. - 7. Jh. AD
93	180	1. Jh. AD?	augusteisch - 1. Hälfte 1. Jh. AD
94	814	4. -6. Jh. AD	(3./4.) + 6./7. Jh. AD
95	813	4. - 6. Jh. AD.	(3./4.) + 6./7. Jh. AD
96	836	(4.) 5. - 7. Jh. AD	?
97	817	2. Hälfte 6. - 7. Jh. AD	(FKZ) + 4. - 6. Jh. AD
98	818	2. Hälfte 6. - 7. Jh. AD	spätbyzantinisch
99	826	2. Hälfte 6. - 7. Jh. AD	?
100	831	5./6. Jh. AD	(FKZ) + Ende 4./Anfang 5. Jh. AD
101	833	4. - 6. Jh. AD	?
102	835	4. - 6. Jh. AD	?
103	874	4./5. Jh. AD	FKZ - 4./5. Jh. AD
104	875	4./5. Jh. AD	FKZ - 4./5. Jh. AD
105	876	4./5. Jh. AD	3./4. - 5./7. Jh. AD
106	873	4./5. Jh. AD	4. - 6. Jh. AD
107	872	4./5. Jh. AD	byzantinisch
108	871	4./5. Jh. AD	byzantinisch
109	103	(Ende)1. Jh. AD	Ende 1. Jh. BC - 1. Hälfte 2. Jh. AD

Tab. 4: Datierungen der Glasfunde aus Ephesos, Hanghaus 1, sowie Zusammenstellung von Proben- und Katalognummern

? Unsicherheit in der Zuordnung

AGG	Kat. Nr.	Form	Farbe
AGG1	4	Randfragment	hellbernsteinbraun/dsch
AGG2	97	Randfragment	gelbgrünlich/ds
AGG3	240	Kelchfuß	blaugrünlich/ds
AGG4	262	verschmolzenes Henkelfragment	kaum gelblich/ds
AGG5	294	Flaschenrand mit gleichfarbiger Fadenauflage	farblos/ds
AGG6	303	verschmolzenes Henkelfragment	oliv? bernsteinbraun?
AGG7	341	Fensterglas	hellgelbgrünlich/ds
AGG8	342	Fensterglas	hellgelbgrünlich/ds
AGG9	325	Rohglas oder Bodenfragment	hell- bis dunkelblau/dsch
AGG10	329	Rohglas	hellblaugrünlich/ds
AGG11	328	Rohglas	kaum hellgrünlich/ds
AGG12	331	Rohglas	hellgelbgrünlich/ds
AGG13a	327	Rohglas Glasmasse	hellgelbgrünlich/ds
AGG13b	327	Rohglas mit dunkler Verwitterung	hellgelbgrünlich/ds
AGG14	332	Rohglas	dunkelgelbgrünlich/ds
AGG15	330	Rohglas	dunkelgelb mit grünlichem Stich/ds
AGG16	337	Rohglas	gelbgrün/ds
AGG17	333	Rohglas	leuchtend grün/dsch
AGG18	334	Rohglas	mittelgrün/dsch
AGG19	335	Rohglas	oliv/dsch
AGG20	338	Rohglas	Bräunlich?
AGG21a		Schmelztiegel Glasoberfläche	
AGG21b		Schmelztiegel Ton	
AGG22a		Tonröhre Ton	
AGG22b		Glas auf Tonmaterial (Tonröhre)	

Tab. 5: Beschreibung der Glasfunde aus den Kammern J und L der Agora, sowie Gegenüberstellung von Proben- und Katalognummern

ds durchsichtig, klar
dsch durchscheinend, leicht matt
? Unsicherheit in der Zuordnung

2.3 Probenvorbereitung

Die zur Analyse bestimmten Probensplitter hatten sehr unterschiedliche Dimensionen, von wenigen Millimetern bis zu ca. 2 Zentimetern im Durchmesser. Zusätzlich weisen antike Gläser, welche oft über Jahrhunderte in unterschiedlichen Bodenschichten lagern, beträchtliche Korrosionserscheinungen auf. Von der Oberfläche her wird das Material immer mehr ausgelaugt, so daß die Zusammensetzung in diesen Schichten stark vom Grundglas abweicht. Außerdem können Bestandteile aus den entsprechenden Bodenschichten in das Glas

hinein diffundieren. Eine Analyse des Grundglases ist daher von der Oberfläche her nicht möglich. In diesem Fall ist eine Probennahme, wie sie bei der Analyse der Gläser aus Ephesos möglich war, unumgänglich. Für die weitere Vorbereitung der Proben wurden daher mit einer Diamantsäge ca. 3 mm² große Stücke abgeschnitten und diese anschließend in ein Polyesterharz eingebettet. Die so entstandenen Kunstharzblöcke konnten mit Schleifpapier senkrecht zur Probenoberfläche angeschliffen und anschließend mit SiC-Papier bis 4000 mesh poliert werden. Auf diese Art ist eine Analyse des Grundglases ohne Einfluß der korrodierten Oberflächenschicht möglich. Die erhaltenen Querschliffe wurden ohne weitere Präparation für die μ -RFA verwendet.

Nach diesen Analysen wurden die Untersuchungen mittels REM/EDS durchgeführt. Dafür mußten die schlecht leitenden Querschliffe mit einer Kohlenstoffschicht zur Ladungsableitung bedampft werden. Dies wurde in einer Kohlenstoffbedampfungsanlage bei einem Druck $<10^{-4}$ mbar durchgeführt. Die C-bedampften Proben wurden an ihren Kanten noch zusätzlich mit Leitsilber bestrichen und in den Probenträger eingesetzt.

2.4 Referenzgläser und Glasstandards

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden verschiedene Glasstandards (SRM – Standard Reference Material) verwendet, welche eine, den antiken Gläsern ähnliche Zusammensetzung besitzen. Bei diesen handelt es sich einerseits um Standards des National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg/USA und andererseits um Standards, welche von der Fa. Danone, Direction Recherche et Développement, Laboratoire d'Analyses/Frankreich zertifiziert wurden. Die chemischen Zusammensetzungen aller in dieser Arbeit verwendeten Glasstandards sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Weiters wurden innerhalb dieser Arbeit forensische Gläser als Referenzproben verwendet, genannt RC, RD und RE, welche von Frontscheiben unterschiedlicher Autotypen stammen und im Zuge des COPRA-Projekts am Laboratoire de Police Scientifique de Lyon/Frankreich für die Aufklärung von Fällen von Fahrerflucht eingesetzt wurden. In einer Kooperation des Instituts für Naturwissenschaften und Technologien in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien, mit dem Cultural and Educational Technology Institute in Xanthi/Griechenland konnten diese Gläser mit dem griechischen Gerät, welches mit einer Monokapillare ausgerüstet ist, analysiert werden (Anhang 3). Ihre Zusammensetzungen sind in Tab. 7 zusammengestellt.

	NIST SRM				Danone			
	610**	620	1830	1831	N1	N2	N3	N4
Na ₂ O ₃	14,0*	14,39	13,75	13,32	13,28	13,25	12,71	12,85
MgO		3,69	3,9	3,51	1,23	0,75	1,14	1,44
Al ₂ O ₃	2,0*	1,8	0,12	1,21	1,53	2,15	1,57	1,23
SiO ₂	72,0*	72,08	73,07	73,08	72,4	71,1	72,1	71,8
SO ₃		0,28	0,26	0,25	0,152	0,077	0,056	0,033
K ₂ O	0,0555*	0,41	0,04	0,33	0,29	1,14	0,54	0,42
CaO	12,0*	7,11	8,56	8,2	10,92	11,11	10,98	11,77
TiO ₂	0,062*	0,018	0,01	0,019	0,01	0,068	0,046	0,038
Cr ₂ O ₃						0,016	0,212	0,068
MnO	0,0626				0,003	0,025	0,024	0,02
Fe ₂ O ₃	0,0655	0,043	0,121	0,087	0,047	0,178	0,462	0,167
NiO	0,0584				0,001	0,001	0,004	0,002
CoO	0,0496*							
CuO	0,0556*							
ZnO	0,0539*							
As ₂ O ₃		0,056						
RbO	0,0506							
SrO	0,0610							
BaO					0,001	0,02	0,034	0,029
PbO	0,0280				0,002	0,005	0,018	0,016

Tab. 6: Chemische Zusammensetzung der Glasstandards (Massen%)

* Werte nicht zertifiziert

** Elementkonzentrationen aus Zertifikat werden als Oxide angegeben

	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Sr	Summe
RC	71,20	0,37	9,78	0,03	0,02	0,02	0,52	0,02	81,93
RD	71,50	0,36	8,38	0,02	0,04	0,02	0,74	0,02	81,10
RE	78,20	0,36	8,81	0,04	0,03	0,02	0,56	0,01	88,05

Tab. 7: Quantitative Zusammensetzung der forensischen Gläser. Es wurden 3 Proben pro Wagenfenster analysiert und an jeder Probe 5 Messungen durchgeführt. Die Tabelle zeigt die Mittelwerte für die verschiedenen Frontscheiben (Massen%).

4 Das Mikro-Röntgenfluoreszenzgerät COPRA

Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Prototyp, der im Rahmen des EU-Projekts COPRA (Compact Röntgen Analyzer, Projekt Nr. SMT4-CT98-2237) speziell für die Analyse von kunsthistorischen und archäologischen Objekten entwickelt wurde, und nun dem Institut für Wissenschaften und Technologien in der Kunst zur Verfügung steht. Das Gerät wird mit den in Tab. 8 aufgelisteten Komponenten und in der Abb. 6 gezeigten Anordnung betrieben. Bei dem Gerät COPRA handelt es sich um ein transportables System, welches auch in Sammlungen bzw. bei archäologischen Ausgrabungsstätten direkt eingesetzt werden soll. Daher wurde auch bei der Auswahl der Komponenten auf möglichst geringe Größe, Gewicht und Bedienerfreundlichkeit Wert gelegt, ohne dabei aber eine allzu große Einschränkung hinsichtlich Anregungsbedingungen (50 kV) oder Auflösungsvermögen des energie-dispersiven Detektors in Kauf nehmen zu müssen [38].

Röntgenröhre	Oxford XTF5010
Anodenmaterial	Mo
Max. Leistung	50 W
Kühlung	Luft
Generator	Spellman XRM 50P50
Detektor	Röntec X-flash LT Driftchamber, X-bench OEM
Energieauflösung	<170 eV
Kühlung	Peltierkühlung
Fokussierungseinheit	Polykapillare, XOS 629-01
Optisches System	Mikroskop Opto Zoom 100D
Maximale Vergrößerung	10x
Tiefenschärfe bei max. Vergrößerung	50 μ m
Probenpositionierungssystem	3 Stepmotoren VT 80 der Fa. MICOS, 30x30x5 cm; Drehtisch DMT 65 der Fa. OWIS

Tab. 8: Komponenten des μ -RFA-Systems COPRA [38]

Die Probe bzw. ein Objekt kann mit dem externen Positioniersystem in die richtige Meßposition gebracht werden. Der Detektor befindet sich in 90°-Position zum Röntgenprimärstrahl. Die Steuerung des Geräts und der Positioniereinheit erfolgt über einen PC und das Softwarepaket XLabPro, Version 2.4 R 05 a, von SPECTRO Analytical Instruments, Kleve/Deutschland.

Im Folgenden werden einige, das μ -RFA-Gerät aufbauende Komponenten genauer diskutiert.

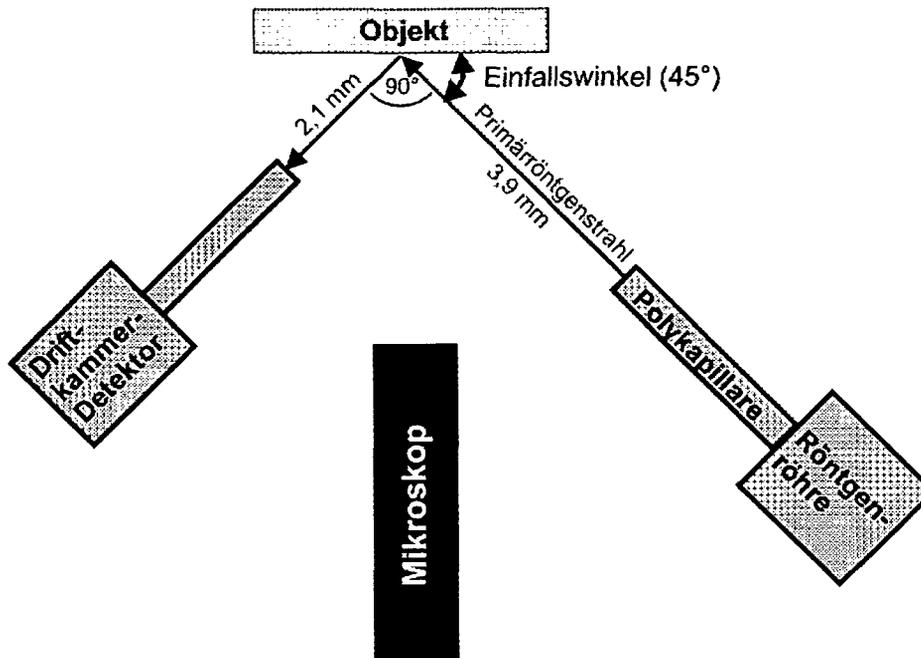


Abb. 6: Schematische Darstellung des Meßkopfs des μ -RFA-Gerätes COPRA

4.1 Komponenten des μ -RFA-Systems COPRA

4.1.1 Die Röntgenröhre

Bei der Röntgenröhre handelt es sich um eine luftgekühlte Niederleistungsröhre mit Minifokus, die mit einem Mo-Target betrieben wird und mit den Leistungen bis zu 50 W (max. 1 mA und 50 kV) möglich sind. Die Spotgröße auf der Anode beträgt $1 \times 0,25$ mm. Der Primärstrahl tritt durch ein Berylliumfenster aus und wird in der Folge durch eine Polykapillare auf die Probe bzw. das Objekt fokussiert.

4.1.2 Die Polykapillare

Die große Innovation bei der μ -RFA ist der Einsatz von Röntgenoptiken. Diese bestehen aus Glaskapillaren, welche direkt hinter dem Austrittsfenster der Röntgenröhre des Geräts angeordnet sind. Im einfachsten Fall kommen Monokapillaren zum Einsatz. Innerhalb dieser Kapillaren werden alle Röntgenquanten, welche unterhalb eines bestimmten Grenzwinkels auf die Glasinnenseite der Kapillare treffen, totalreflektiert und weitergeleitet bis sie am anderen Ende der Kapillare wieder austreten (Abb. 7). Auf diese Weise wird die Divergenz des Strahls vermieden und es kann eine Analysenfläche von nur wenigen μ m Durchmesser untersucht werden.



Abb. 7: Totalreflexion eines Röntgenstrahls in einer Monokapillare

Totalreflexion tritt bei einem Übergang eines Strahls (elektromagnetische Welle) vom optisch dichten in das optisch dünne Medium auf, sofern ein bestimmter Grenzwinkel (gemessen von der Grenzfläche der Medien aus) nicht überschritten wird (Abb. 8). Für Röntgenstrahlen ist, im Gegensatz zu sichtbarem Licht, die Phasengeschwindigkeit im Glas höher (optisch dünn) als an der Luft (optisch dicht), wodurch dieser Effekt in einer Glaskapillare erst ausgenutzt werden kann.

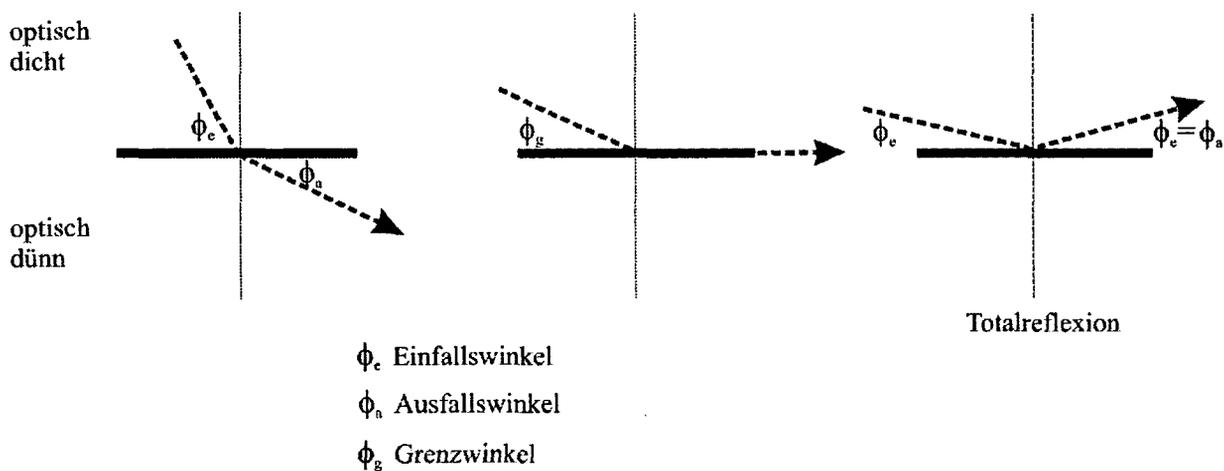


Abb. 8: Darstellung des Zustandekommens der Totalreflexion bei einem Übergang eines Lichtstrahls von einem optisch dichten in ein optisch dünnes Medium. Bei Unterschreiten eines bestimmten Grenzwinkels kommt es zur Totalreflexion.

Im Gegensatz zur Monokapillare bestehen Polykapillaren aus einer Vielzahl von gebogenen Kapillaren. In jeder Einzelnen findet Totalreflexion statt und der Grad der Krümmung ist verantwortlich für die Ausgangsfokusdistanz, jener Distanz, in der sich alle Strahlen, die aus den Einzelkapillaren austreten, wieder kreuzen und in der auch der Analysenpunkt am Objekt liegen sollte (Abb. 9).

Da für die Größe der Eingangs- und Ausgangsfokusdistanzen der Grad der Krümmung der Kapillaren verantwortlich ist, können Polykapillaren mit unterschiedlichen Fokusdistanzen erzeugt werden. Im μ -RFA-Gerät COPRA kommt eine Polykapillare mit 3,9 cm Ausgangsfokusdistanz und einem Strahldurchmesser von ca. 120 μ m Halbwertsbreite (40 kV, 0,4 mA, Fe- K_α) [38] zum Einsatz. Die relativ große Ausgangsfokusdistanz ermöglicht eine weitgehend problemlose Positionierung von Objekten vor dem Gerät.

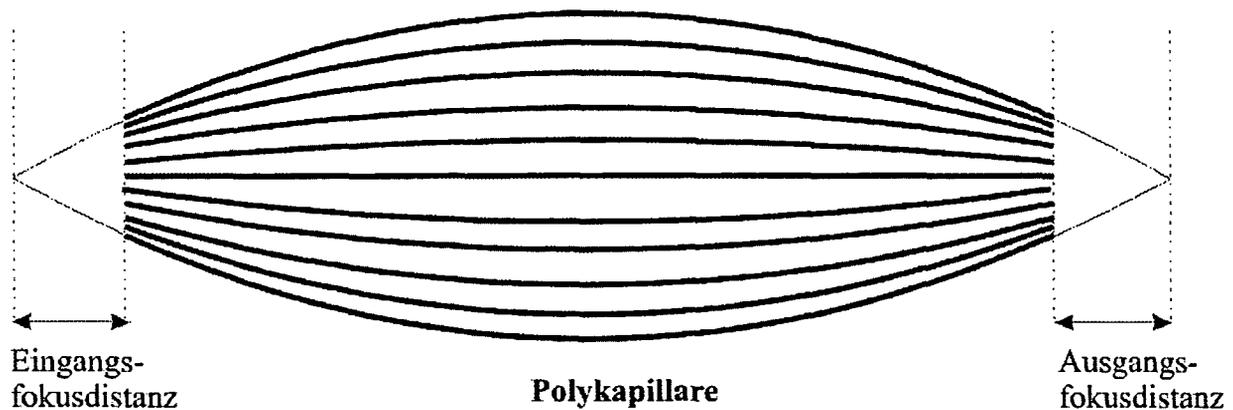


Abb. 9: Schematische Darstellung einer Polykapillare mit eingezeichneten Eingangs- und Ausgangsfokussdistanzen

Der Vorteil der Polykapillaren ist eine extrem hohe Intensität und damit auch eine hohe Zählrate an Fluoreszenzstrahlung für den Detektor. So konnte mit dem hier verwendeten Gerät in einem Vergleichsexperiment mit einem Nachfolgemodell, welches mit einer Monokapillare ausgerüstet ist, in der selben Meßzeit ca. die 4-fache Spektrenintensität erzielt werden (siehe Anhang 3) [39]. Das bedeutet, daß durch den Einsatz einer Polykapillare die Meßzeiten stark verkürzt werden können. Andererseits ist aber der Grenzwinkel für die Totalreflexion abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung. Je höher die Energie, desto kleiner der Grenzwinkel. Aufgrund der Krümmung der Kapillaren wird daher für energiereichere Strahlung der Grenzwinkel zumeist überschritten und es kommt nicht zur Totalreflexion. Diese Strahlung kann die Polykapillare nicht passieren und wird herausgefiltert. Es kommt zu einem sogenannten *cut-off*-Effekt für Röntgenstrahlen hoher Energie und Linien mit höherer Energie als dieser *cut-off-Energie* entspricht, werden in der Probe nicht mehr angeregt.

Auch die Durchführung der Messungen an Luft kann zu Problemen führen. Hier werden die Röntgenlinien von Elementen bis zu einer Ordnungszahl $Z \approx 20$ mit abnehmender Ordnungszahl immer stärker absorbiert, so daß sie schlecht bzw. gar nicht detektierbar sind.

4.1.3 Der Silicium-Driftkammerdetektor

Bei den in der RFA üblichen Detektoren handelt es sich zumeist um mit flüssigem Stickstoff gekühlte Halbleiterdetektoren. Da hier aber ein beträchtliches Gewicht alleine durch den benötigten Stickstoff zustande kommt und auch das Volumen des Geräts durch den erforderlichen Dewar beträchtlich vergrößert wird, ist diese Art von Detektor für ein kompaktes, tragbares RFA-Gerät nicht sehr gut geeignet. Es wurde daher bei dem Gerät COPRA ein Silicium Driftkammerdetektor mit elektronischer Peltierkühlung gewählt.

Si-Driftkammerdetektoren besitzen eine, den Halbleiterdetektoren vergleichbare Auflösung, sind aber im Gegensatz zu diesen relativ leicht. Es kommen Detektorchips mit einer Dicke bis zu 300 μm zum Einsatz. Durch diese geringe Dicke besitzen sie allerdings auch eine geringe Effizienz für höherenergetische Strahlung, da diese den Detektor ohne Wechselwirkung passieren kann. Kommt es zu Wechselwirkungen zwischen der Strahlung und dem Detektorchip, werden Ladungsträger erzeugt, welche entlang eines Potentialminimums zur

fast punktförmigen Anode geleitet werden. In dem Si-Driftkammerdetektor ist der Vorverstärker bereits inkludiert. Durch die Störung des Feldverlaufs durch den Vorverstärker und durch die Kontaktierung des Detektorchips kommt es jedoch in verstärktem Maße zu unvollkommener Ladungssammlung und daher zu einer Erhöhung der niederenergetischen Flanken der Peaks im resultierenden Spektrum.

Bei der Peltierkühlung handelt es sich um einen Elektronenstrom, der beim Übergang von einem Metall A zu einem Metall B die Lötstelle abkühlt und bei der Rückkehr von B nach A die andere Lötstelle erwärmt. Eine Kühlung der ersten Lötstelle tritt deshalb ein, weil die Elektronen in Metall A eine geringere innere Energie besitzen als in Metall B. Aus dem selben Grund erwärmt sich die zweite Lötstelle. Im Fall des Detektors wird Lötstelle A elektronisch erwärmt (4V, 2A).

4.1.4 Das Probenpositioniersystem

Zur Positionierung der Probe stehen 3 elektronisch steuerbare Verschiebetische zur Verfügung. Mit ihnen kann die Probe je 30 cm in die x- und y-Richtung verschoben werden (x = links-rechts vor dem Gerät, y = hinauf-hinunter vor dem Gerät) und 5 cm in die z-Richtung (z = zum Gerät hin und vom Gerät weg). Zusätzlich ist ein ebenfalls elektronisch ansteuerbares Mikroskop im Gerät integriert, dessen Bild am Computermonitor beobachtet werden kann. Durch die niedrigste Vergrößerung ist ein großer Probenbereich überschaubar, wodurch der Analysenbereich ausgewählt werden kann. Für die Messung erfolgt nun die exakte Positionierung des Analysenbereiches auf der Probe, indem der zu untersuchende Bereich auf der Probenoberfläche bei maximalem Zoom des Mikroskops scharf abgebildet wird. Dies erfolgt mit Hilfe der elektronisch steuerbaren Positioniereinheiten. In dieser Position ist die Entfernung der Probe zu Polykapillare und Detektor optimal eingestellt. Ein Bild von einer positionierten Glasprobe ist in Abb. 10 zu sehen. Das Fadenkreuz definiert den analysierten Probenbereich.

Die Einstellung des Fadenkreuzes erfolgt mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms. Die Dimensionen und die Position des Fadenkreuzes werden dann, wie in Abb. 11 gezeigt, an den Dimensionen des ausgeleuchteten Röntgenfluoreszenzspots ausgerichtet. Die für die Aufnahme verwendeten Analysenparameterer waren 35 kV und 0,5 mA. Man sieht deutlich, daß aufgrund des Einfallswinkels von 45° der ausgeleuchtete Analysenfleck leicht oval ist, da die Ausdehnung in der Horizontalen vergrößert wird. Auch können verschiedene Ausleuchtungsbereiche definiert werden. Der innere Bereich (definiert durch die langen Kreuzstreifen) ist sehr stark ausgeleuchtet und liefert den größten Teil der gemessenen Röntgenfluoreszenzintensitäten. Andererseits darf aber der nur schwach ausgeleuchtete Bereich (durch die kurzen Querstreifen am Kreuz definiert) nicht vernachlässigt werden. Dieser ist allerdings in Abb. 11 schlechter zu sehen als direkt am Bildschirm.

Die maximale Zoom-Leistung des Mikroskops liegt bei 10facher Vergrößerung und 50 μm Tiefenschärfe. Das beobachtete Bild (Bildschirm oder Foto) kann von einem Bildausschnitt von 16x21 mm auf 1,5x2 mm vergrößert werden [38]. Zur Überprüfung der Angabe über den Bildbereich bei maximaler Vergrößerung konnte ein Objektmikrometer aus der Mikroskopie vor dem Gerät positioniert und die Bilddimensionen abgelesen werden (Abb. 12). Auf dem Objektmikrometer ist eine Skala über 2 mm, welche in 200 Teile geteilt ist, eingeztzt. Ein Skalenteil beträgt daher 10 μm .

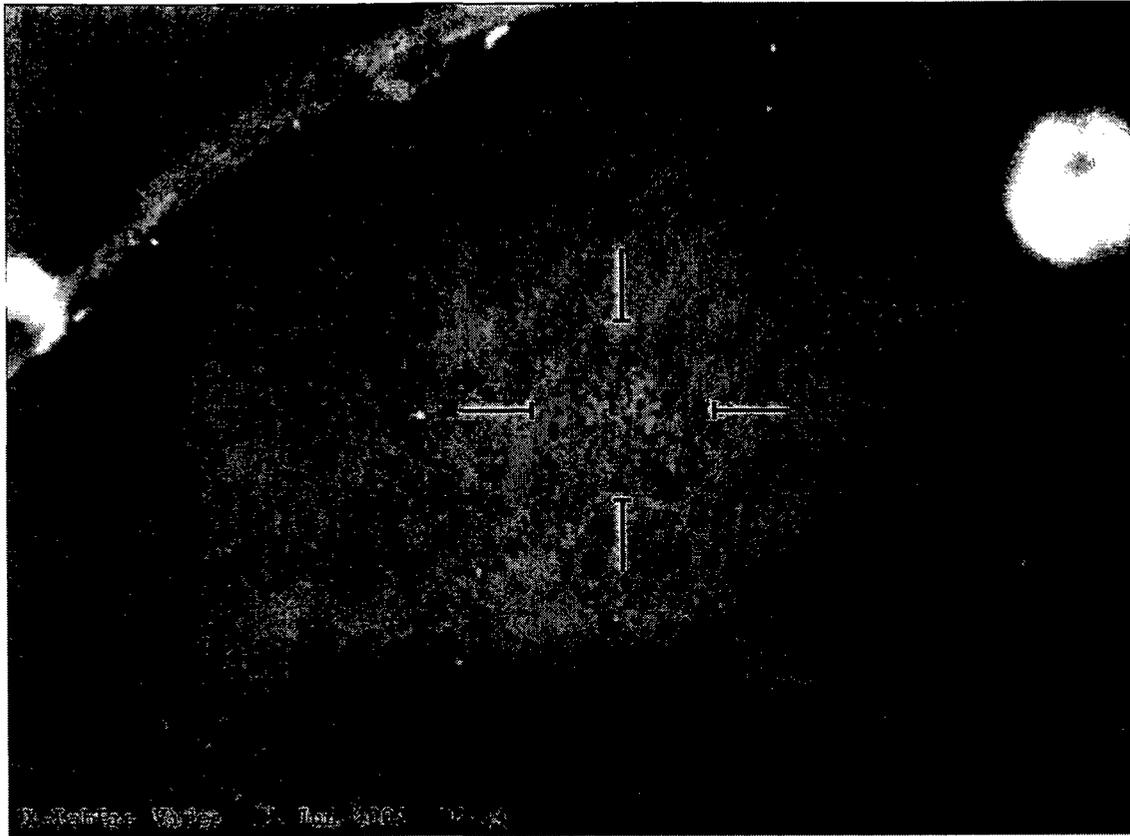


Abb. 10: Bild von einer positionierten Glasprobe (AGG7) bei maximalem Zoom. Das Fadenkreuz definiert den analysierten Probenbereich.

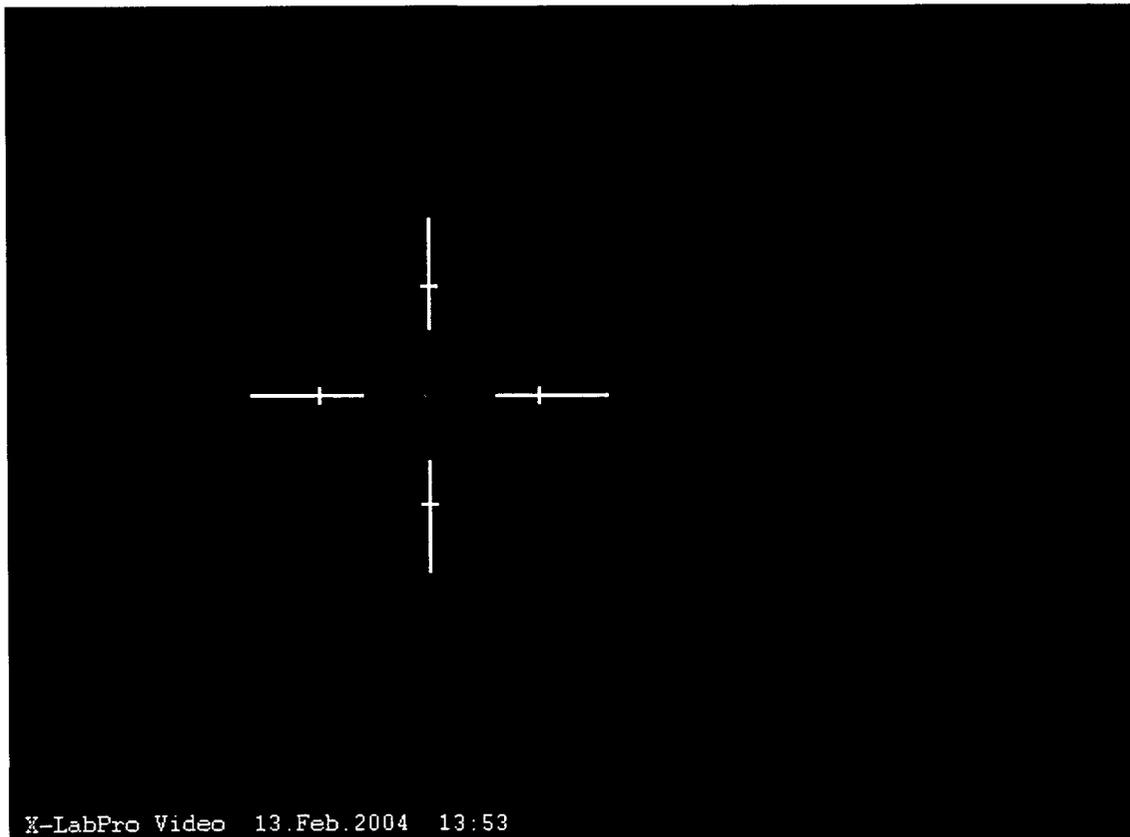


Abb. 11: Röntgenstrahl auf einem Fluoreszenzschirm (35 kV, 0,5 mA)

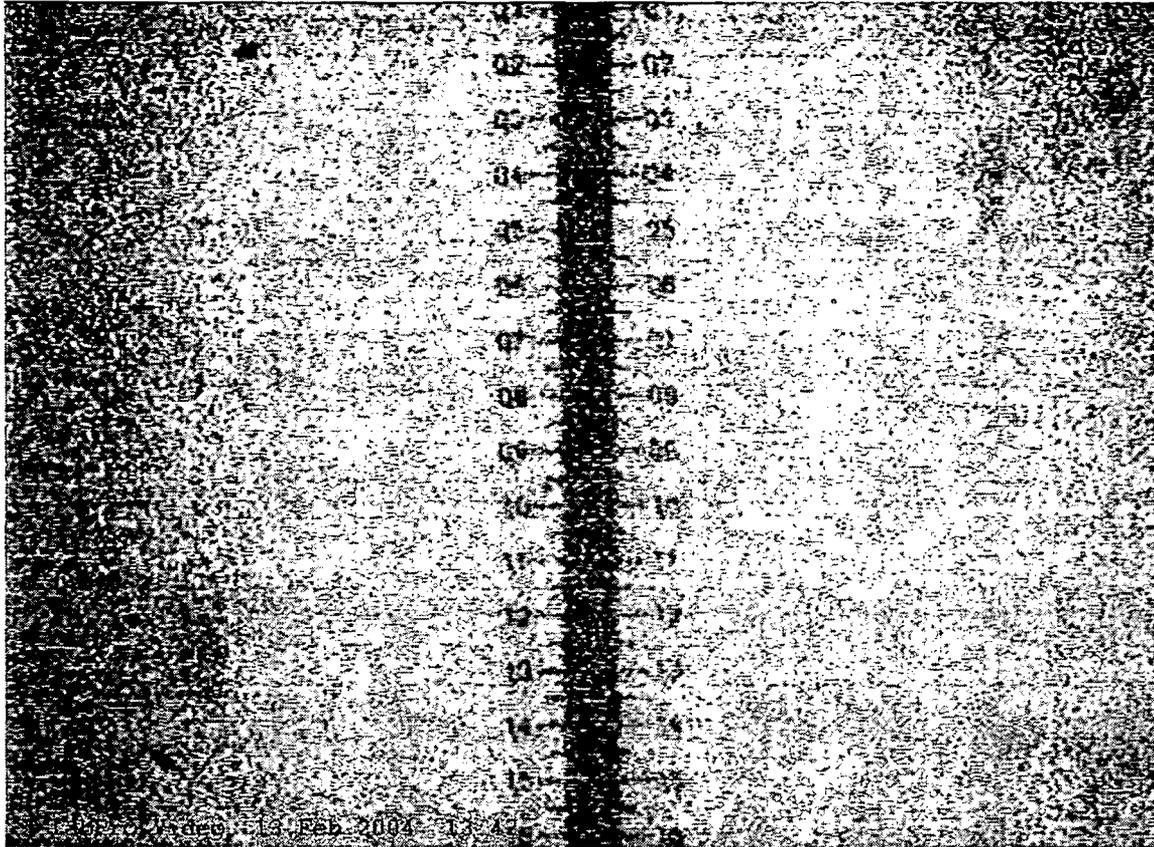


Abb. 12: Objektmikrometer bei maximaler Vergrößerung des Mikroskops im μ -RFA-Gerät COPRA

Für die Höhe des Bildes konnten 1,53 mm abgelesen werden, was einer Breite von 2,04 mm entspricht, womit die Angaben aus der Literatur bestätigt werden konnten [38].

4.2 Software in Verbindung mit dem μ -RFA-Gerät COPRA

In Verbindung mit dem μ -RFA-Gerät COPRA sind 2 unterschiedliche Softwareprogramme im Einsatz. Sie dienen zur Ansteuerung des Geräts und der elektronischen Probenbühne bzw. der Quantifizierung der gemessenen Spektren:

- Die Software XLabPro, Version 2.4 R 05 a, der Fa. SPECTRO Analytical Instruments wird sowohl für die Steuerung des μ -RFA-Geräts als auch die Quantifizierung von Messungen verwendet.
- Das Programm WinAxil 4.0, Version 4.1.2., der Fa. Canberra Eurisys/Benelux dient zur Quantifizierung der Meßergebnisse.

4.2.1 Das Softwarepaket XLabPro

Das Programm XLabPro ist jene Software, welche von der Firma SPECTRO mit dem μ -RFA-Gerät geliefert und im Zuge des COPRA-Projektes modifiziert wurde. Mit ihr ist es einerseits möglich, die Messungen durchzuführen, die elektronische Probenbühne anzusteuern und die Messungen zu verwalten, andererseits können die gemessenen Spektren auch quantitativ ausgewertet werden.

Für die Messungen werden Methoden definiert, in welchen sämtliche Meßparameter, wie Röhrenspannung, Röhrenstrom oder Meßzeit eingegeben werden.

Es gibt drei unterschiedliche Methoden, um Messungen durchzuführen. Die einfachste davon ist die Möglichkeit, *Single Messungen* durchzuführen. Jede einzelne Messung muß hier extra gestartet werden. Bei *Pointscanmessungen* können verschiedene Meßpositionen eingestellt und deren Koordinaten gespeichert werden, welche dann automatisch nacheinander gemessen werden. Bei *Linescans* werden nur die Anfangs- und Endpositionen festgelegt und anschließend die gewünschte Anzahl von Messungen eingegeben. Die zwischen den beiden Endpositionen liegende Strecke wird in entsprechende Abstände unterteilt, in denen dann jeweils eine Messung stattfindet. Sowohl im Pointscan- als auch im Linescan-Modus werden von den Meßpunkten automatisch Bilder aufgenommen und abgespeichert.

Für die quantitative Analyse wird die Methode der Fundamental Parameter verwendet, wobei zur Kalibrierung [40] Standards notwendig sind. Bei der quantitativen Auswertung wird ein Untergrundspektrum aus einem für die Probenart charakteristischen Spektrum generiert. Dieses wird dann innerhalb einer bestimmten Methode ausschließlich verwendet und in seiner Intensität über die charakteristischen Röntgenlinien der Röhre dem jeweils zu analysierenden Spektrum angepaßt und von diesem abgezogen. Durch Messung von Standards werden in der Auswertungsmethode Eichgeraden für alle vorhandenen Elementlinien erstellt. Dies bedeutet aber, daß mindestens zwei Standards mit unterschiedlicher Konzentration des interessierenden Elements vorhanden sein müssen. Die Steigungen (Sensitivities) der Eichgeraden von Elementen, welche nicht in den Standards (in ausreichenden Konzentrationen) vorhanden sind, müssen aus den Steigungen benachbarter Elemente angenähert werden.

Diese Methode hat zwei entscheidende Nachteile: Einerseits ist die benötigte Menge an Standards sehr hoch, da unbekannt Sensitivities berechnet werden müssen und ein Element in je 2 Standards vorhanden sein muß. Andererseits wird das Untergrundspektrum nicht für jede einzelne Messung gefittet, sondern immer nur das gleiche Profil angepaßt. Das bedeutet aber auch, daß die Zusammensetzung der Proben sehr ähnlich sein muß, um größere Fehler zu vermeiden. Da aber die Intensität der Spektren schon alleine wegen der hohen Winkelabhängigkeit vom Primärstrahl (siehe Kap. 4.4.3) sehr stark schwankt, ist hier noch eine zusätzliche Fehlerquelle zu erwarten.

Da die Software in Bezug auf die Quantifizierung der Messungen der antiken Gläser einige entscheidende Nachteile aufweist, wurde daher für die quantitative Auswertung der Glasspektren das WinAxil Softwarepaket verwendet.

4.2.2 Das Softwarepaket WinAxil

Mit dem WinAxil-Softwarepaket ist es möglich, ein Spektrum sowohl zu fitten als auch quantitativ auszuwerten. Das Programm leitet sich von früheren Versionen des Auswertungsprogramms Axil (Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares) ab und hat eine benutzerfreundliche Windowsoberfläche [41-42]. Es setzt sich insgesamt aus 4 Softwarekomponenten zusammen:

- **WinAxil** - zum Fitten der Spektren
- **WinFund** - zur quantitativen Auswertung der Spektren
- **WaxLibManager** - die Datenbank des Programms
- **WinAxilBatch** - hier können eine große Menge an RFA-Spektren automatisch gefittet und sämtliche Linienintensitäten berechnet werden.

Für die *quantitative Auswertung* der Röntgenfluoreszenzspektren im Unterprogramm *WinFund* wird die Fundamental-Parameter-Näherung verwendet. Die Spektren werden zuerst mit WinAxil gefittet und können im Weiteren als Standards oder als Unknowns (unbekannte Probe) behandelt werden.

Die quantitative Analyse mit WinFund kann in zwei unterschiedlichen Modi erfolgen:

- **Fundamental Parameter Modus:**
Bei dem Fundamental-Parameter-Modus kann zwischen einer standardlosen Methode und einer Methode, in der Standards zum Kalibrieren des Systems verwendet werden, unterschieden werden.
- **Compare Modus:**
Im Compare-Modus werden immer Standards benötigt, welche eine möglichst ähnliche Zusammensetzung mit der zu analysierenden Probe zeigen sollten. In diesem Modus werden die Inter-Element-Abschwächungen und -Anregungen nicht berücksichtigt.

Während der Analysen der antiken Gläser hat sich gezeigt, daß die Quantifizierung mittels Compare-Modus bei der Quantifizierung zu den besten Resultaten führt. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, daß die Konzentrationen von Elementen, deren Kalibrationskonstanten nicht bekannt sind, nicht berechnet werden können.

Die zur quantitativen Auswertung verwendeten Fundamentalparameter basieren auf der Annahme, daß für ein Element i mit einer Konzentration w_i in einer Probe, welches Röntgenstrahlung j mit einer Energie E_{ij} emittiert, die gemessene Netto-Peakfläche der Linie N_{ij} von folgenden Faktoren abhängt:

$$N_{ij} = K_{ij} D_{ij} FP_{ij} w_i A_{ij,m} H_{ij,m} I_0 t$$

K_{ij}	Kalibrationskonstante
D_{ij}	Detektoreffizienz bei der Energie
FP_{ij}	einige Fundamentalparameter (photoel. Wirkungsquerschnitt, Kantensprung, Emissionswahrscheinlichkeit für eine Linie,...)
w_i	Fluoreszenzausbeute
$A_{ij,m}$	die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung durch die Matrix
$H_{ij,m}$	die Fluoreszenzsteigerung der Fluoreszenzstrahlung durch die Matrix
I	die Intensitätsverteilung der charakteristischen Linien und des Kontinuums des Anregungsspektrums

- i_0 ein Faktor, der die Gesamtintensität der Quelle (Stromstärke bei der Röntgenröhre) berücksichtigt
 t Meßzeit

Diese Gleichung zeigt die Relation zwischen Netto-Peakfläche und Konzentration nur schematisch. Die in WinFund verwendete Funktion ist um einiges komplexer und inkludiert Integrationen über das Kontinuum ab den Elementkanten und die charakteristischen Linien des Anregungsspektrums. Prinzipiell sind alle Faktoren in obiger Gleichung bekannt, bis auf die Kalibrationskonstante K_{ij} . Sie hängt von der Geometrie der Röntgenfluoreszenzanordnung ab - von dem (unbekannten) Raumwinkel zwischen Quelle und Detektor und dem (ebenfalls unbekanntem) Photonenfluß der Quelle. Diese Konstante wird während des Kalibrationsvorganges in WinFund bestimmt, basierend auf der gemessenen Nettopeakfläche von einer bis mehreren Röntgenfluoreszenzlinien in ein bis mehreren Standards und der bekannten Zusammensetzung dieser Standards.

In der *Datenbank (WaxLibManager)* befinden sich alle für die Berechnungen benötigten Informationen. Die Daten für die verwendeten Röntgenröhren (eine Definition für jede unterschiedliche Betriebsspannung ist nötig), Detektoren, Filter und die Röntgenfluoreszenzlinien werden hier gespeichert. Auch Standards können definiert werden, um die Eingabe in WinFund zu erleichtern.

Bei der Definition der Röhren ist es auch vorgesehen, das Anregungsspektrum aufgrund der angegebenen Parameter durch das Programm berechnen zu lassen. Dies ist aber bei dem μ -RFA-Gerät nicht so leicht möglich, da keine Korrektur des Spektrums für die verwendete Polykapillare möglich ist. Da das Anregungsspektrum aber, wie zuvor ausgeführt, in die Berechnung der Elementkonzentrationen eingeht, ist es von nicht geringer Bedeutung, das richtige Anregungsspektrum zu kennen. Aufgrund dieser Tatsache wurde in Zusammenarbeit mit Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. P. Wobrauschek und Dr. G. Pepponi vom Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Technische Universität Wien, der Versuch unternommen, durch Messungen und theoretische Berechnungen dieses Spektrum zu bestimmen (siehe Kap. 4.6).

4.3 Bestimmung der geeigneten Meßparameter für Glas

Die Bestimmung der geeigneten Meßparameter für Glas gestaltete sich insofern schwierig, da zu Beginn der Messungen noch kein Programm für die Quantifizierung der Proben vorhanden war und daher die Güte der Auswertung nicht überprüft werden konnte. Die Abschätzung der Güte der erzielten Spektren mußte daher rein visuell vorgenommen werden. Die wichtigsten Parameter hierbei waren die Meßzeit und der benötigte Röhrenstrom. Zwei Parameter, welche zu einer linearen Erhöhung der Spektrenintensität führen und daher zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses beitragen.

4.3.1 Bestimmung der optimalen Analysendauer für ein Spektrum von Glas

Für die ersten Analysen wurden die Anregungsbedingungen willkürlich auf 35 kV und 0,3 mA gesetzt. Die Analysendauer wurde in 50 Sekunden-Schritten von 50 s auf 250 s erhöht. Die Analysen wurden an der willkürlich gewählten Probe H1G43f durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Spektren werden in Abb. 13 gezeigt. Man sieht die Zunahme der Peakintensitäten mit zunehmender Meßzeit. Besonders wichtig ist dies für das Element Silicium, dessen K-Linien durch die Luft stark absorbiert werden. Auch für die Detektion von Strontium, das in den antiken Gläsern nur als Spurenelement vorliegt, ist dieser Intensitätszuwachs wichtig. Erst bei einer ausreichenden Intensität der Röntgenlinien ist eine quantitative Auswertung möglich. Aufgrund der in Abb. 13 gezeigten Spektren kann bei einer Meßzeit von 200 s eine ausreichende Peakintensität auch für Spurenelemente und für durch Luftabsorption abgeschwächte Röntgenlinien erhalten werden.

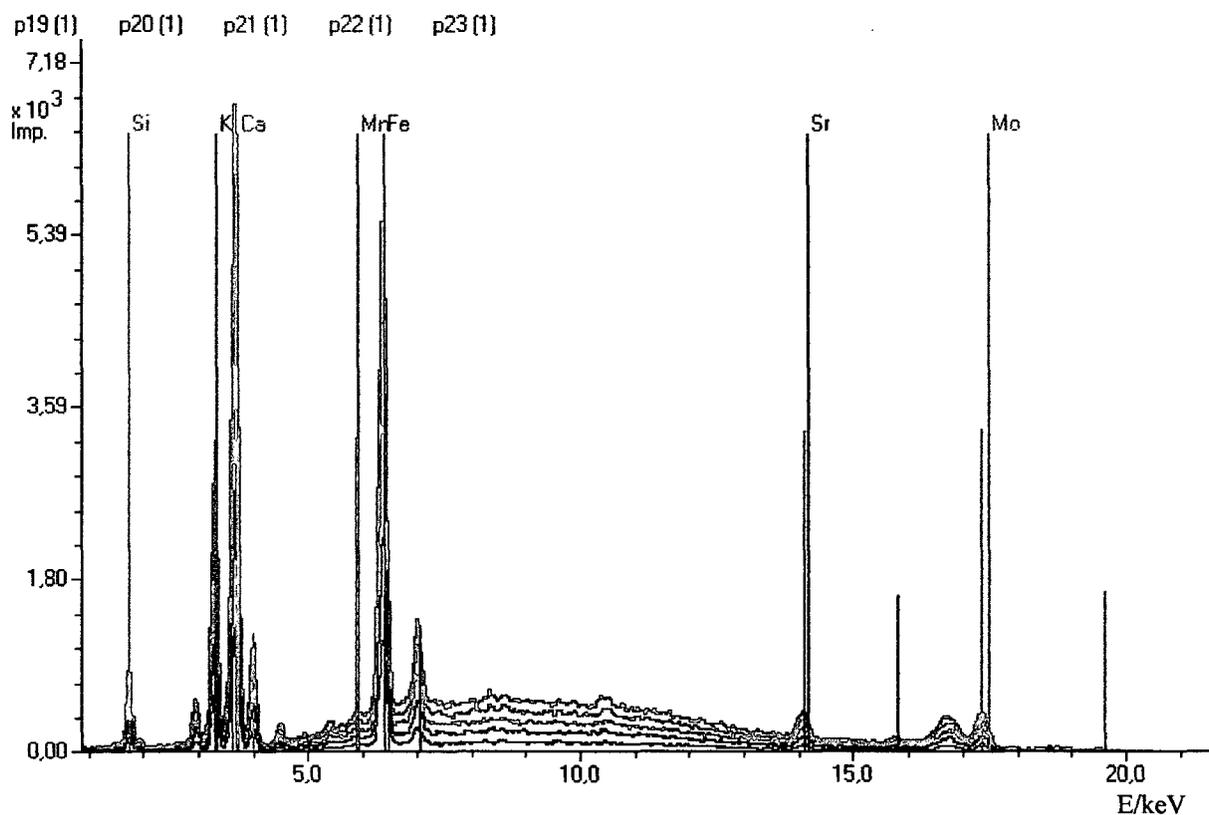


Abb. 13: Spektren, aufgenommen mit 35 kV, 0,3 mA und steigender Meßzeit an der Probe H1G43f (p19 - 50 s, p20 - 100 s, p21 - 150 s, p22 - 200 s, p23 - 250 s).

4.3.2 Bestimmung des optimalen Röhrenstroms bei der Analyse von Glas

Die selben Kriterien, welche in Kap. 4.3.1 genannt wurden, gelten auch bei der Bestimmung des optimalen Röhrenstroms. In Abb. 14 sind Spektren der Probe H1G43f gezeigt, aufgenommen mit 35 kV, 200 s und steigender Stromstärke von 0,1 mA bis 0,6 mA. Bei einer

Stromstärke von 0,5 mA können auch für Linien geringer Intensitäten optimale Bedingungen gefunden werden. Die korrespondierende relative Totzeit beträgt ca. 17%.

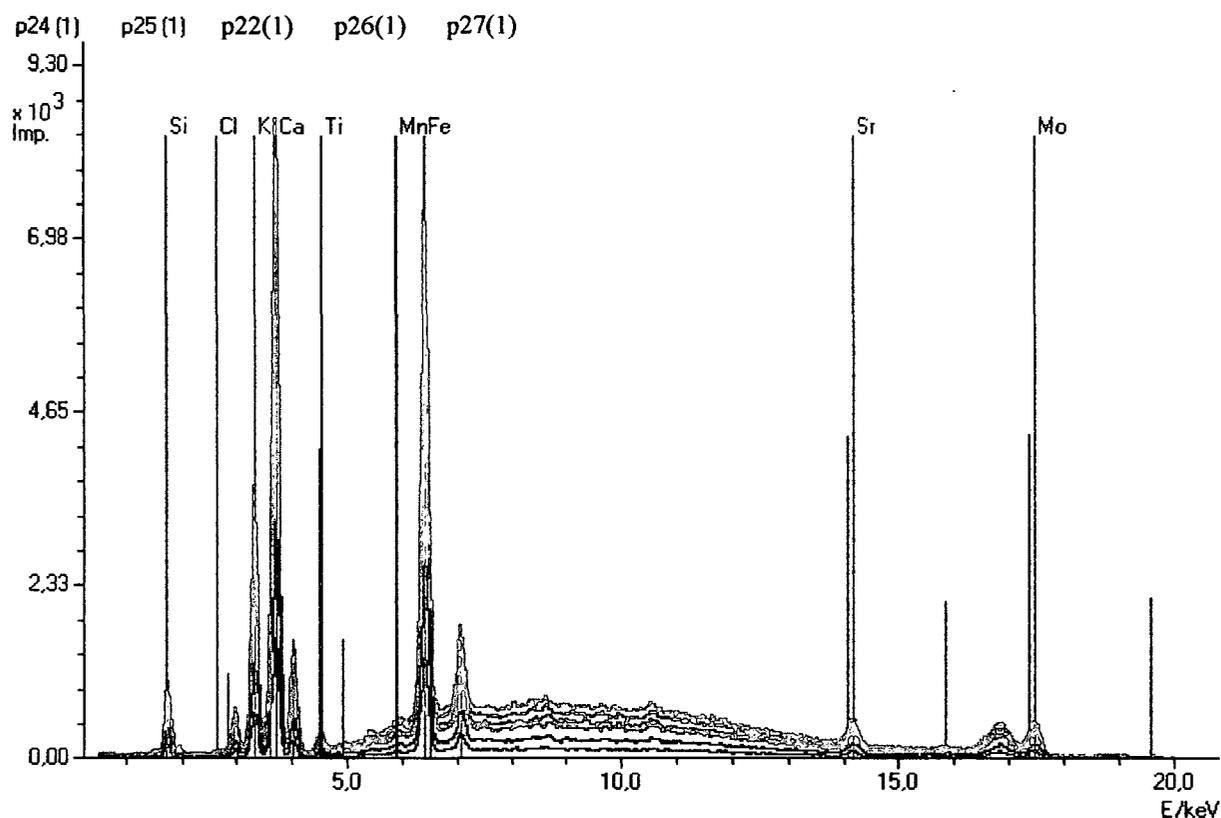


Abb. 14: Spektren, aufgenommen mit 35 kV für 200 s und mit steigender Stromstärke an der Probe H1G43f (p24 - 0,1 mA, p25 - 0,2 mA, p22 - 0,3 mA, p26 - 0,4 mA, p27 - 0,5 mA, p28 - 0,6 mA).

4.3.3 Meßparameter für die quantitative μ -RFA von Glas

Für die in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 durchgeführten Messungen wurde eine Röhrenspannung von 35 kV gewählt. Diese stellte sich auch bei der Durchführung der quantitativen Auswertungen als optimal heraus, da hier das gesamte detektierbare bzw. mit den zur Verfügung stehenden Standards auswertbare Spektrum der Glaselemente angeregt werden kann. Durch die Wahl der entsprechenden Einstellungen für den Röhrenstrom und die Meßdauer können, wie gezeigt wurde, auch Linien geringer Intensität großteils ausreichend angeregt werden.

Röhrenstrom	35 kV
Röhrenspannung	0.5 mA
Analysendauer	200 s
Kanalzahl	2048

Tab. 9: Zusammenstellung der Meßparameter für die quantitative Analyse von Gläsern mit dem μ -RFA-Gerät COPRA (Methode 35_05_20)

Die Analysenbedingungen sind in Tab. 9 zusammengestellt, die Methode wird mit 35_05_20 bezeichnet. Sie wurden im Folgenden für alle Messungen der Glasproben, so nicht anders erwähnt, verwendet.

4.4 Die Instrument-Charakteristika des μ -RFA-Geräts COPRA

Bei Durchsicht der, mit dem μ -RFA-Gerät COPRA aufgenommenen Spektren der Glasproben konnten Irregularitäten festgestellt werden. Diese beziehen sich in erster Linie auf den Untergrund in den Spektren. Es konnte einerseits bei einigen Einzelmessungen von Glasquerschliffen eine Erhöhung des Untergrunds im höherenergetischen Bereich (ca. ab 10 keV) im Vergleich zum Großteil der übrigen Spektren beobachtet werden. Andererseits mußten aber auch teilweise generelle Unterschiede in der Intensität der Röntgenlinien festgestellt werden.

Im Folgenden werden die beschriebenen Phänomene eingehend untersucht.

4.4.1 Zunahme des Untergrunds im höherenergetischen Teil der Glasspektren

Die Erhöhung des höherenergetischen Bereiches des Untergrunds in Glasspektren wurde bei der Analyse der Forensischen Gläser (Tab. 7) im Zuge des COPRA-Projekts erstmals näher untersucht. In Abb. 15 sind die Spektren, welche bei den Messungen an einer Probe des Glases RC erhalten wurden, gezeigt (Analysenparameter siehe Kap. 4.3.3). Bei den Spektren der Meßpunkte 4 und 5 ist eindeutig ein höherer Untergrund als bei den Spektren der übrigen Meßpunkte festzustellen. Wie aufgrund der im Pointscanmodus (Kap. 4.2.1) automatisch generierten Bilder der Meßpunkte gezeigt werden kann, dürfte dieser Effekt durch die Streuung von tiefer eindringender Strahlung an dem Einbettmedium (Harz) zustande kommen. Der Effekt tritt nur bei jenen Meßpunkten auf, bei denen die Positionierung am linken Rand der Probe erfolgte. Ein Vergleich der Spektren von Probe RC10 mit dem Spektrum von reinem Harz, gemessen unter den selben Anregungsbedingungen wie die Gläser, ist ebenfalls in Abb. 15 zu sehen. Die starke Streuung an der leichten Matrix führt zu einem Untergrund hoher Intensität. Die automatisch generierten Bilder der Meßpunkte 4 und 5 an einer Probe des Glases RC sind in der Abb. 16 gezeigt.

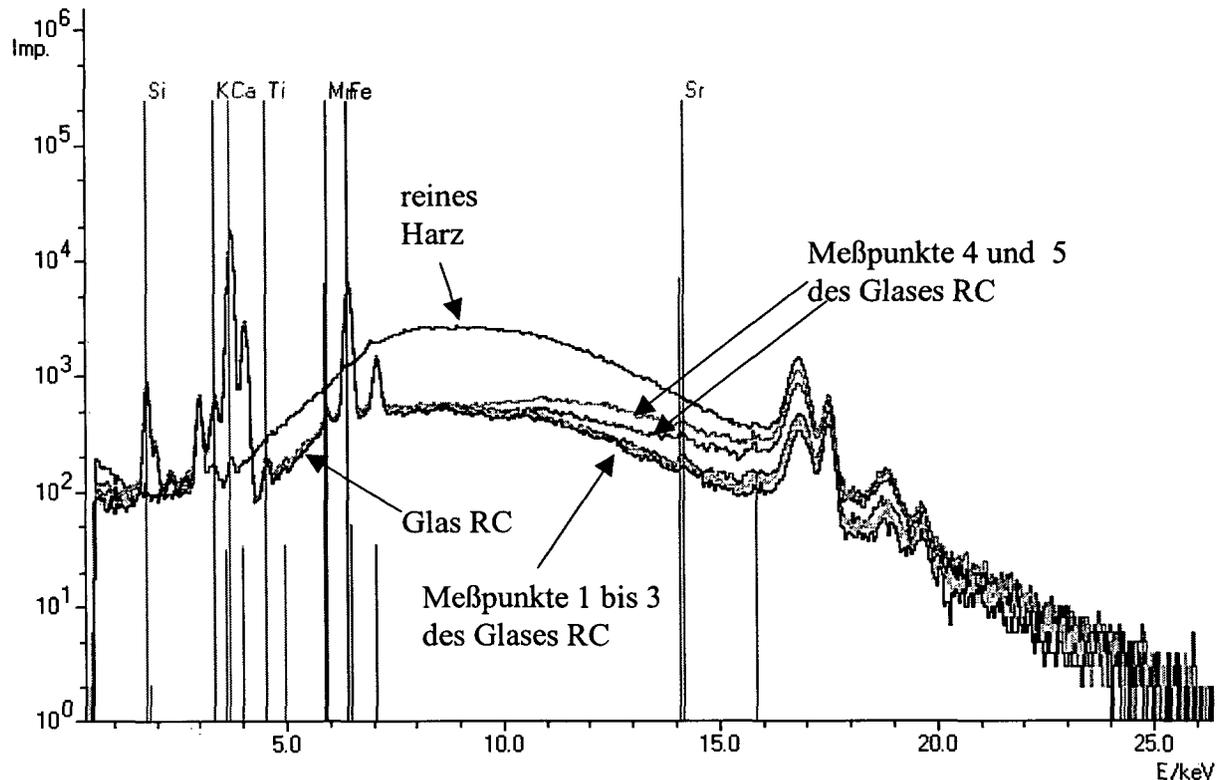


Abb. 15: Spektren des Glases RC. Bei den Meßpunkten 4 und 5 (siehe Abb. 16) weicht der Untergrund stark von den anderen Spektren dieses Glases (Meßpunkte 1-3) ab. Zum Vergleich werden weitere 3 Spektren des Einbettharzes gezeigt, welche aufgrund der starken Streueffekte einen sehr hohen Untergrund zeigen.



Abb. 16: Meßpunkte 4 und 5 auf der Probe RC10

Für den erhöhten Anteil des Untergrunds im Spektrum der Meßpunkte 4 und 5 sind 2 Ursachen denkbar:

- Dicke der Glasprobe: Die Röntgenprimärstrahlung durchdringt im höherenergetischen Bereich die Glasprobe und wird durch das Einbettharz (C,H-Verbindung) stark gestreut (Abb. 17).

- Kanteneffekt: Bei Meßpunkten, die nahe der Probenkante liegen, wird der Probenbereich - ähnlich wie im vorher genannten Fall - völlig durchstrahlt und die Primärstrahlung durch das Einbetttharz gestreut (Abb. 18).

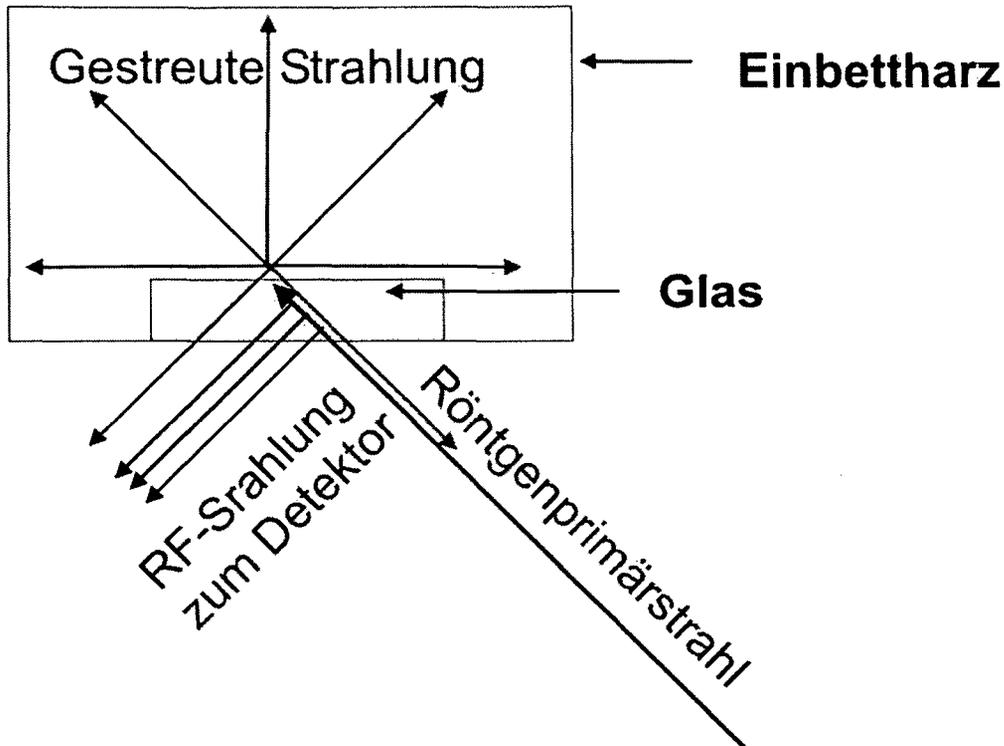


Abb. 17: Streuung der Röntgenprimärstrahlung am Einbettmedium beim Durchdringen der Glasprobe

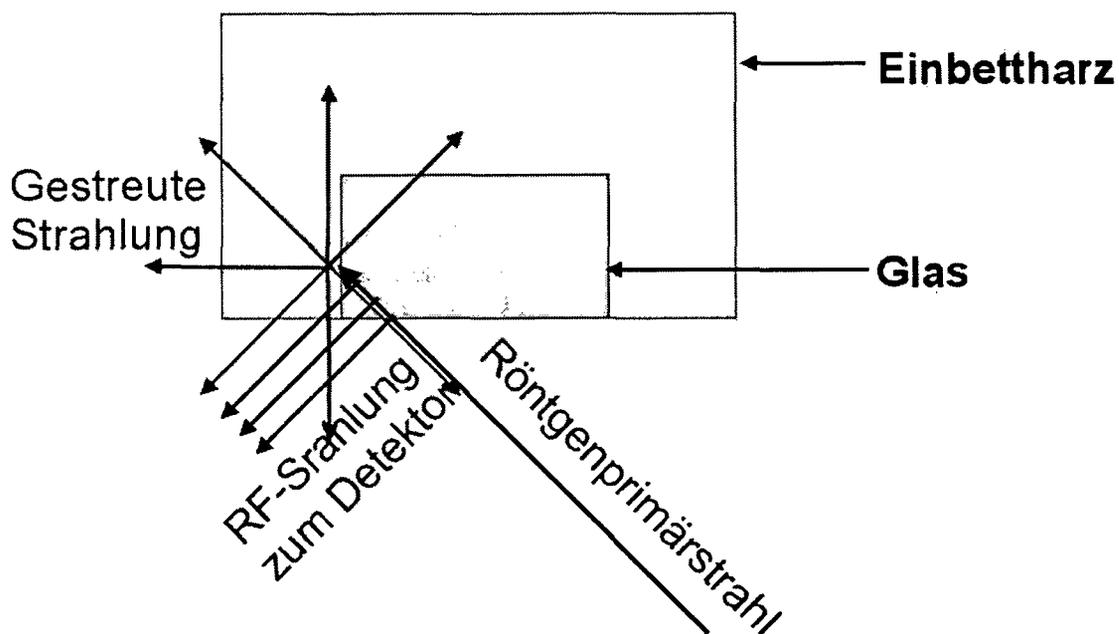


Abb. 18: Streuung der Röntgenprimärstrahlung am Einbettmedium beim Durchdringen der Probe bis zur linken Kante

Im Fall der untersuchten Gläser dürfte die zweite Möglichkeit überwiegend zutreffen, da das Phänomen des erhöhten Untergrunds nur bei Meßpunkten beobachtet werden konnte, welche nahe der linken Probenkante lagen. Eine Zunahme der Intensität im höherenergetischen Bereich des Untergrunds in einem Glasspektrum kann aufgrund von Streuung am Einbettmedium bei Proben mit ausreichender Dicke durch die geeignete Wahl der Meßposition (nicht zu nahe an der linken Kante der Probe) vermieden werden.

Um diesen Effekt genauer zu untersuchen und um festzustellen, in welchem Abstand zur linken Glasprobenkante der diskutierte Effekt vernachlässigbar wird, wurde ein Linescan über die gesamte Breite des Danone-Glasstandards N3 (Tab. 6) durchgeführt. Das rechteckig geformte Standardfragment konnte mit seinen Seitenkanten annähernd senkrecht zu der angeschliffenen Oberseite des Querschliffs eingebettet werden. Die Dicke des Glasfragments ist ausreichend, um eine Streuung der Primärstrahlung aufgrund der Durchdringung des Standardfragments (analog Abb. 17) zu vermeiden. Für den Linescan wurden 49 Punkte innerhalb des 2,4 mm breiten Stücks gemessen. Die Messungen erfolgten vom linken bis zum rechten Rand des eingebetteten Probenfragments (siehe Abb. 19). Die Abstände zwischen den Meßpunkten betragen etwa 0,05 mm. Die Anfangs- und Endpunkte der Messung, sowie die Meßpositionen 24 und 33, welche im Folgenden noch genauer diskutiert werden, sind ebenfalls in Abb. 19 eingezeichnet.

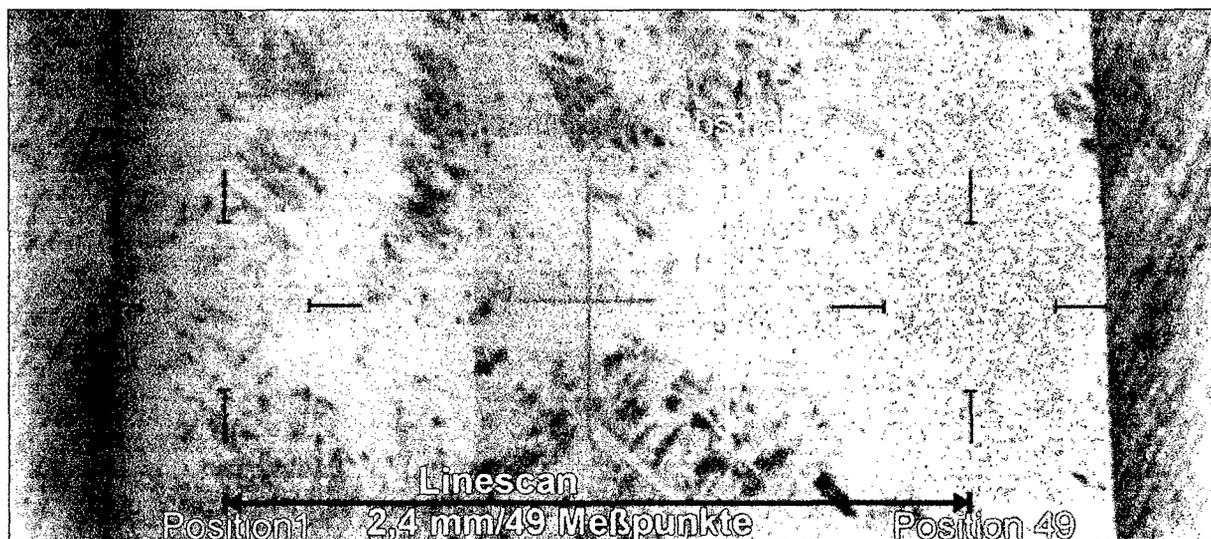


Abb. 19: Linescan über den Danone Standard N3

Für die Auswertung der aus dem Linescan erhaltenen Spektren wurden 2 verschiedene Regions of Interest (ROIs) definiert (siehe Tab. 10, Abb. 20). Beide ROIs wurden in Energiebereichen gesetzt, in denen keine Elementlinien auftreten, sodaß nur der Spektrenuntergrund zur Intensität der ROIs beiträgt. In Abb. 22 werden sowohl ausgewählte Spektren des Linscans, als auch die ROIs gezeigt.

Aus den Spektren in Abb. 20 ist ersichtlich, daß die Intensität des Untergrunds im hochenergetischen Teil der Spektren mit zunehmendem Abstand vom linken Probenrand abnimmt, bis sie ab einem bestimmten Meßpunkt konstant bleibt. Daß der Untergrund im niederenergetischen Teil des Spektrums nicht erhöht ist, liegt daran, daß Röntgenstrahlung niedriger Energie nicht so tief in die Glasprobe eindringt wie höherenergetische Strahlung, wodurch es zu weniger Streueffekten am Harz kommt.

ROI	Startkanal	Energie des Startkanals in keV	Endkanal	Energie des Endkanals in keV
1	407	9,07	460	10,42
2	508	11,64	598	13,92

Tab. 10: Regions of Interest (ROIs) für die Auswertung des Linescans

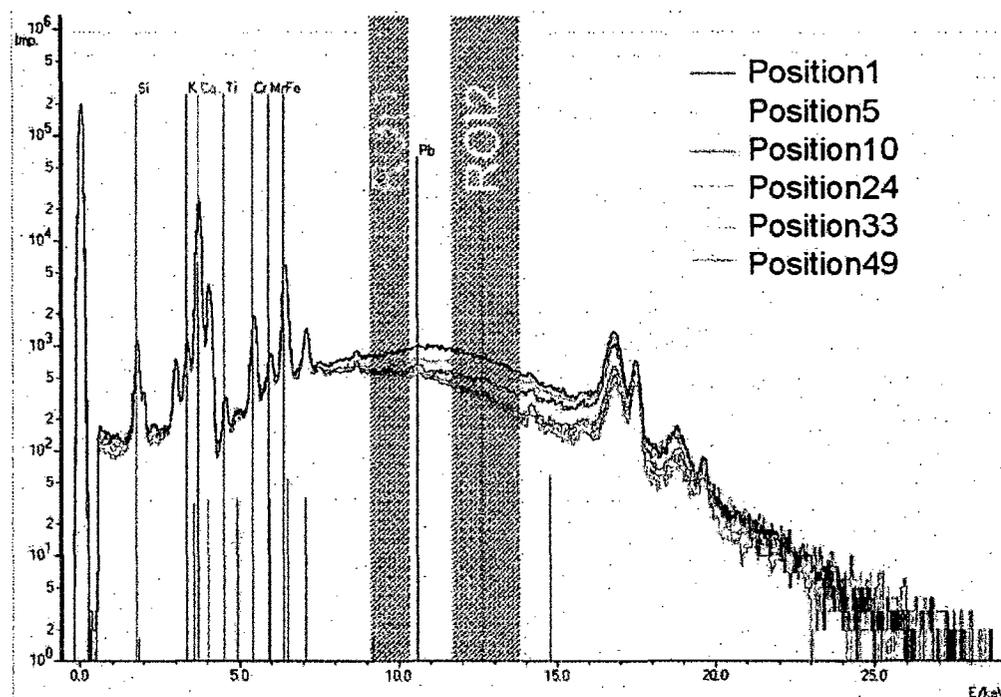


Abb. 20: Ausgewählte Spektren des Linescans über den Danone-Standard N3 mit den gewählten ROIs.

Durch die Streuung der Röntgenstrahlung im Einbetttharz sind manche schwache Element-Peaks (Sr, Pb) erst ca. ab dem Meßpunkt 24 detektierbar (Abb. 20), da hier der Untergrund gegenüber den Spektren der ersten Meßpunkte schon wesentlich niedriger ist.

Um den mindestens benötigten Abstand der Meßpunkte vom linken Rand einer Glasprobe genauer zu untersuchen wurden die Intensitäten der beiden ROIs gegen die Meßpositionen aufgetragen (Abb. 21). Man erkennt, daß der Untergrund für den ROI 1 mit Sicherheit ab Meßposition 24, für den ROI 2 aber erst ca. ab Punkt 33 relativ konstant bleibt. Dies liegt wieder daran, daß ROI 1 bei niedrigeren Energien gesetzt wurde als ROI 2.

Die Abstände, welche vom linken Rand einer Kalk-Natron-Silicatglasprobe in den untersuchten Energiebereichen eingehalten werden müssen, betragen aus Abb. 21 daher 1,15 für ROI 1 und 1,6 mm für ROI 2 in Bezug auf Meßposition 1. In der Praxis muß zu diesen Werten noch der halbe Strahldurchmesser gerechnet werden, da Position 1 schon vollständig in der Probe liegt (Abb. 19). Die Einhaltung dieses Abstands ist nötig um systematische Fehler bei den späteren Auswertungen zu vermeiden.

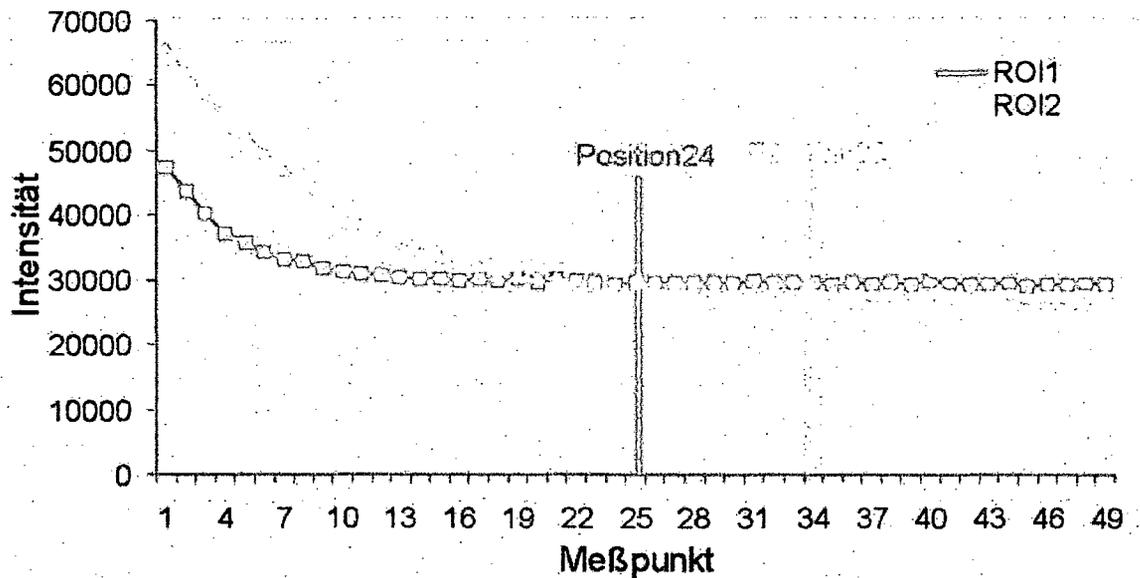


Abb. 21: Intensitäten der ROIs an den einzelnen Meßpunkten

4.4.2 Zeitliche Konstanz der Anregungsstrahlung

Bei dem Versuch, mit WinAxil eine gute Kalibrierung für die Quantifizierung von Glas mit dem Compare-Modus/WinAxil zu erhalten, fielen zwischen zwei Meßserien der Danone Glasstandards N1 – N4 größere Unterschiede in den Linienintensitäten auf. Dies führte bei der Arbeit mit WinFund zu sehr variierenden Kalibrationskonstanten, wodurch die Erstellung der Methode unmöglich wurde. Aus diesem Grund sollten die Ursachen für diesen Effekt untersucht werden.

Ein Vergleich der Spektren der beiden Meßserien, welche in einem Abstand von ca. drei Wochen aufgenommen wurden, zeigte, daß die Untergrundbereiche zwar innerhalb einer Meßserie eines Standards konstant, aber im Vergleich zu der zweiten Meßserie stark unterschiedlich waren. Diese Differenz ist in Abb. 22 anhand von Danone-Standard N4 gezeigt. Deutlich sind die verschiedenen Untergrundintensitäten zu sehen.

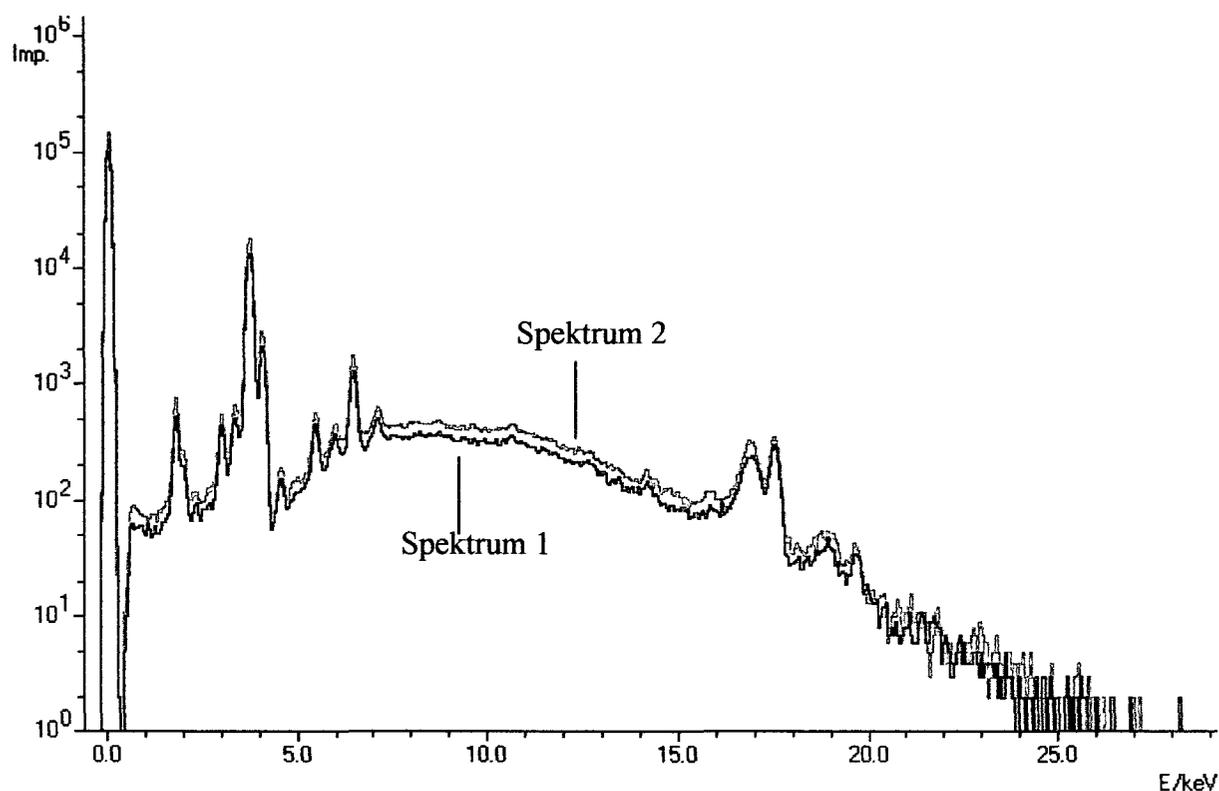


Abb. 22: Zwei Spektren von Danone Standard N4. Spektrum 1 wurde ca. 3 Wochen vor Spektrum 2 aufgenommen.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die durch Fitten mittels WinAxil erhaltenen Linienintensitäten der Spektren verglichen. Auch hier wurden innerhalb einer Meßserie eines Standards keine großen Abweichungen festgestellt, wohingegen die unterschiedlichen Meßserien stark voneinander abwichen. Die Linienintensitäten der verschiedenen Elemente von dem jeweils ersten Meßpunkt einer Serie sind in Tab. 11 gegenübergestellt. Die Messungen der ersten Meßserie werden mit a bezeichnet, jene der zweiten Meßserie (ca. 3 Wochen nach der 1. Meßserie) mit b.

Linie	N1a	N1b	N2a	N2b	N3a	N3b	N4a	N4b
Si K_{α}	3581	3703	3024	4546	3313	3663	2975	4184
K K_{α}	2997	3071	7175	9897	4109	4304	3447	4352
Ca K_{α}	97103	100066	92433	123053	90590	103069	93818	123624
Ti K_{α}	178	153	936	1225	637	518	481	599
Mn K_{α}	516	720	1404	1827	1496	1529	1165	1375
Fe K_{α}	3247	3284	9250	12064	22943	25534	8453	10932
Pb K_{α}	544	598	592	737	876	951	898	930

Tab. 11: Linienintensitäten im Vergleich zwischen zwei Meßserien

Auch wenn man in Betracht zieht, daß die Meßpunkte der Meßserien a und b in Tab. 11 in ihrer Position nicht übereinstimmen, ist klar ersichtlich, daß v.a. bei den Messungen der Standards N2 und N4 große Differenzen in den Linienintensitäten der Meßserien a und b zu finden sind, welche im Abstand von 3 Wochen aufgenommen wurden, während innerhalb

einer Meßserie nur geringe Schwankungen in der Intensität gefunden werden konnten. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde überprüft, ob sich bei den Intensitätsänderungen auch Änderungen der Verhältnisse der Linienintensitäten ergeben. Dazu wurden alle Intensitäten durch die Intensitäten der jeweiligen Si K_{α} -Linie dividiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengestellt.

Linie	N1a	N1b	N2a	N2b	N3a	N3b	N4a	N4b
Si K_{α}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
K K_{α}	0.84	0.83	2.37	2.18	1.24	1.17	1.16	1.04
Ca K_{α}	27.12	27.02	30.57	27.07	27.34	28.14	31.54	29.55
Ti K_{α}	0.05	0.04	0.31	0.27	0.19	0.14	0.16	0.14
Mn K_{α}	0.14	0.19	0.46	0.40	0.45	0.42	0.39	0.33
Fe K_{α}	0.91	0.89	3.06	2.65	6.93	6.97	2.84	2.61
Pb K_{α}	0.15	0.16	0.20	0.16	0.26	0.26	0.30	0.22

Tab. 12: Linienintensitäten im Vergleich zwischen zwei Meßserien

Die Unterschiede in den Intensitätsverteilungen, gezeigt in Tab. 12, sind im Allgemeinen nicht sehr groß. Am deutlichsten sind sie aber bei den unterschiedlichen Meßserien der Standards N2 und N4 zu sehen.

Da die Meßserie b ca. 3 Wochen nach den Meßserien a aufgenommen wurde, stellte sich die Frage nach der zeitlichen Konstanz der Anregungsstrahlung. Um dies zu klären, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Am Querschliff der Glasprobe H1G26 wurden 5 mal je 2 Messungen durchgeführt. Diese Doppelmessungen wurden in größeren zeitlichen Abständen über 3 Tage hindurch durchgeführt. Dabei wurde die Position der Probe nie verändert und die Messungen erfolgten im Single Measurement Modus, um jede Verschiebung des Meßpunkts zu vermeiden. Nach der 3. Doppelmessung wurde die Heizung im Meßraum aufgedreht, wodurch sich die Raumtemperatur ca. um 5°C erhöhte. Anschließend wurden noch 3 Pointscan-Messungen durchgeführt, um den Einfluß von kleinen Verschiebungen des Meßpunkts durch die elektronische Steuerung der Probephöhne zu ermitteln.

Für die gesamte Untersuchungsdauer wurden nur leicht variierende Ergebnisse erzielt, egal ob die Messungen im Single- oder Pointscan-Modus erfolgten. Es muß noch erwähnt werden, daß das COPRA-Gerät permanent eingeschaltet war. Zu diesem Zeitpunkt war bereits bekannt, daß nach dem Ausschalten des Geräts innerhalb der ersten Stunden nach dem Einschalten eine Energieverschiebung der Spektren auftritt, welche wiederholte Rekalibrierungen erfordert.

In Tab. 13 sind die Ergebnisse anhand der Intensitäten der Fe-Linien zusammengefaßt. Die Auswertung erfolgte mittels WinAxil.

Messung	Zeit	Bemerkungen	Intensität Fe K_{α}
Stabilitätstest1	1. Tag/17:00h	Single M.	35129
Stabilitätstest2	1. Tag/17:00h	Single M.	35688
Stabilitätstest3	2. Tag/9:00h	Single M.	35063
Stabilitätstest4	2. Tag/9:00h	Single M.	35387
Stabilitätstest5	2. Tag/11:00h	Single M.	36362
Stabilitätstest6	2. Tag/11:00h	Single M.	36771
Stabilitätstest7	2. Tag/15:00h	Single M./Heizung	35532
Stabilitätstest8	2. Tag/15:00h	Single M./Heizung	35714
Stabilitätstest9	3. Tag/10:00h	Single M./Heizung	35894
Stabilitätstest10	3. Tag/10:00h	Single M./Heizung	35593
Stab.Test1	3. Tag/10:10h	Pointscan Modus	35405
Stab.Test2	3. Tag/11:00h	Pointscan Modus	35727
Stab.Test3	3. Tag/12:30h	Pointscan Modus	35212

Tab. 13: Test der Stabilität der Röhrenstrahlung
Single M. Single Measurement Modus

Aufgrund der in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse kann weitgehend von einer zeitlich konstanten Anregungsstrahlung ausgegangen werden. Bei den analysierten Gläsern, welche eine relativ homogene Zusammensetzung aufweisen, spielen auch die geringen Abweichungen in den Meßpositionen, hervorgerufen durch geringe Fehler in der Reproduzierbarkeit der Meßstelle bei der Verwendung der elektronischen Probestühne, keine Rolle. Das bedeutet, daß die Unterschiede in den festgestellten Spektrenintensitäten anderen Ursprungs sein müssen. Es wurden daher im Anschluß an diese Untersuchungen die Winkelabhängigkeiten der Spektrenintensitäten (Abhängigkeit vom Winkel zwischen dem Anregungsstrahl und der Probenoberfläche) untersucht.

4.4.3 Winkelabhängigkeit der Röntgenintensität

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Fluoreszenzstrahlung vom Winkel des einfallenden Primärstrahls auf die polierte Probenoberfläche bzw. dem Austrittswinkel der Sekundärstrahlung wurde der Querschliff des Danone-Standards N2 (Tab. 6) verwendet. Ferner stand für diese Untersuchungen ein elektronisch steuerbarer Drehtisch der Fa. OWIS, Typ DMT65, zur Verfügung. Dieser wurde auf dem Positioniersystem über eine entsprechend angepaßte Plattform montiert und blieb während der gesamten systematischen Untersuchungen unverändert montiert. Da aber über die XLabPro-Software des μ -RFA-Geräts COPRA nur drei elektronische Positionierelemente angesteuert werden können, mußte zeitweise ein Anschluß für die y-Positioniereinheit am Elektronikteil des Geräts gegen den Anschluß des Drehtisches ersetzt werden. Der Drehtisch wurde dazu in der in Abb. 23 gezeigten Anordnung in die richtige Höhe (y-Achse) gebracht. Dann konnte der Anschluß des Verschiebetisches der y-Achse gegen den des Drehtisches getauscht werden. Geringe Änderungen in der y-Richtung wurden danach nur mehr manuell durchgeführt. Änderungen der Probenpositionen waren daher in x-Richtung (horizontal vor dem μ -RFA-Gerät), in z-Richtung (zu und vom Gerät) und um die Achse des Drehtisches mit Hilfe der elektronischen Steuerung des COPRA-Systems möglich (Abb. 23 und 24).

Bei der Konstruktion zur Befestigung des Drehtisches mußte einerseits darauf geachtet werden, daß die Probe nahe genug an die Röntgenröhre bzw. den Detektor herangeführt werden kann, und andererseits, daß die Probe im Drehpunkt des Tisches montierbar ist. Dies ist nur möglich, wenn das COPRA-Gerät mit geöffneter vorderer Tür der Instrumentenbox betrieben wird, und zusätzlich eine, in Bezug auf die Höhe der eigentlichen Drehbühne erhöhte Probenhalterung montiert wird. Auf der so entstandenen Plattform (Abb. 25) konnte dann der zu analysierende Querschliff aufgesetzt werden, wobei dieser mit Knetmasse stabilisiert wurde. Dies bietet den Vorteil, daß die Oberfläche des Schliffes schon vor der exakten Positionierung grob parallel zur x-Richtung des Positioniersystems ausgerichtet werden kann.

Bei der genauen Ausrichtung des Querschliffs mußte nun das Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, daß sich der zu analysierende Punkt sowohl im Fokus der CCD-Kamera, als auch im Drehpunkt des Drehtisches befand. Dafür mußte jene Position gesucht werden, aus der sich ein charakteristischer Punkt des Glasschliffes, welcher ca. im Mittelpunkt des Fadenkreuzes des Abbildungssystems liegen muß, bei der Drehung des Drehtisches nicht oder kaum mehr bewegt. Diese Position mußte größtenteils manuell gesucht bzw. gefunden werden.

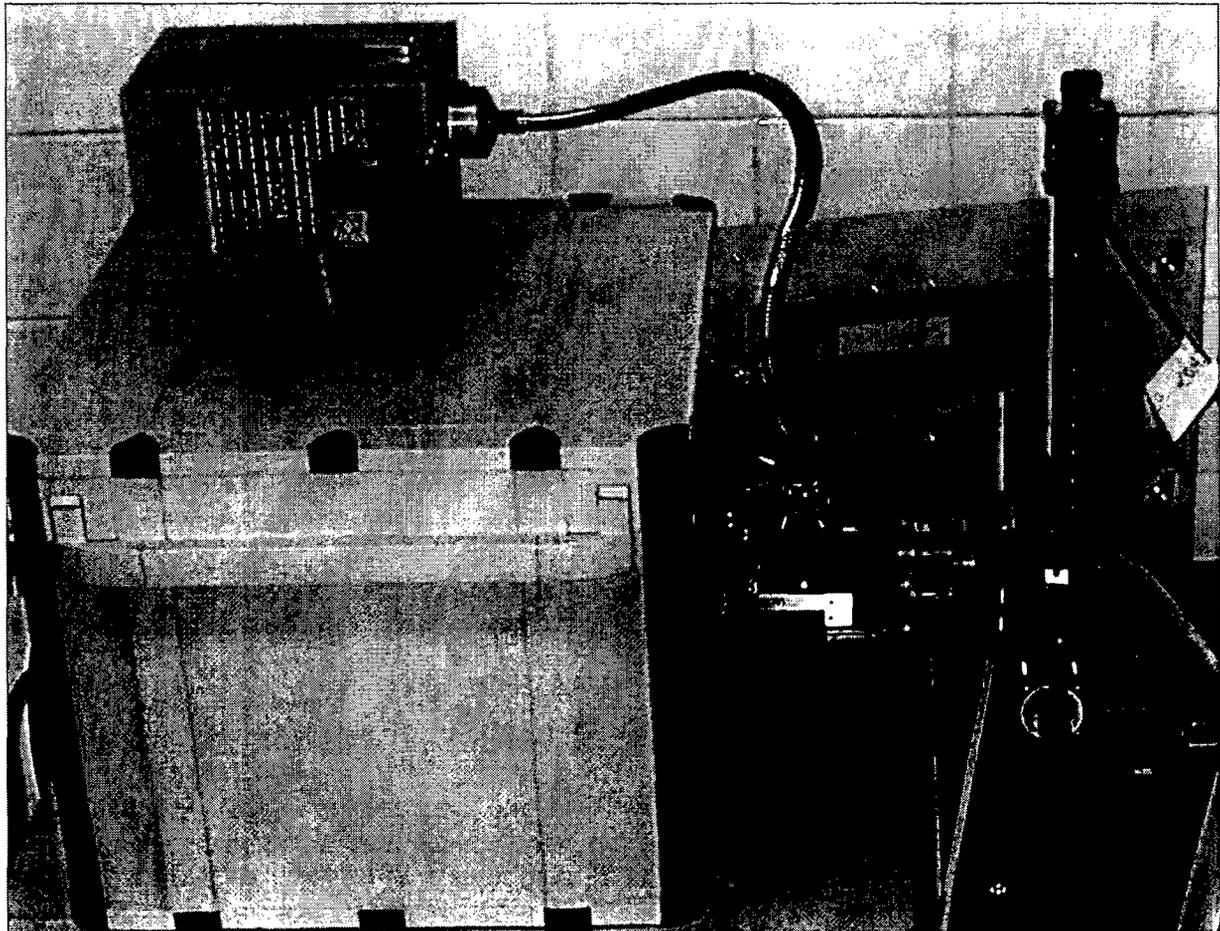


Abb. 23: Das μ -RFA-Gerät COPRA und die externe Positionierungseinheit. Der Drehtisch ist auf einer entsprechenden Plattform montiert.

Nach dem Positionieren des Meßpunkts wurde zuerst jene Position gesucht, bei welcher der Querschliff möglichst die 45° Geometrie zum Primärstrahl aufweist. Dies ist relativ leicht unter Verwendung der instrumentinternen Beleuchtung des Mikroskops zu erzielen, da in dieser Position die höchste (hellste) Reflektivität durch die CCD-Kamera zu beobachten ist. Diese Position wird, unter Annahme einer exakten Geometrie der instrumentellen Bestandteile untereinander, als die exakte Analysengeometrie angenommen, bzw. sollte dieser Prozeß zumindest bei der Betrachtung von unterschiedlichen Querschliffen zu reproduzierbaren Analysengeometrien führen. Diese Position wird im Folgenden als Ausgangsposition bezeichnet.

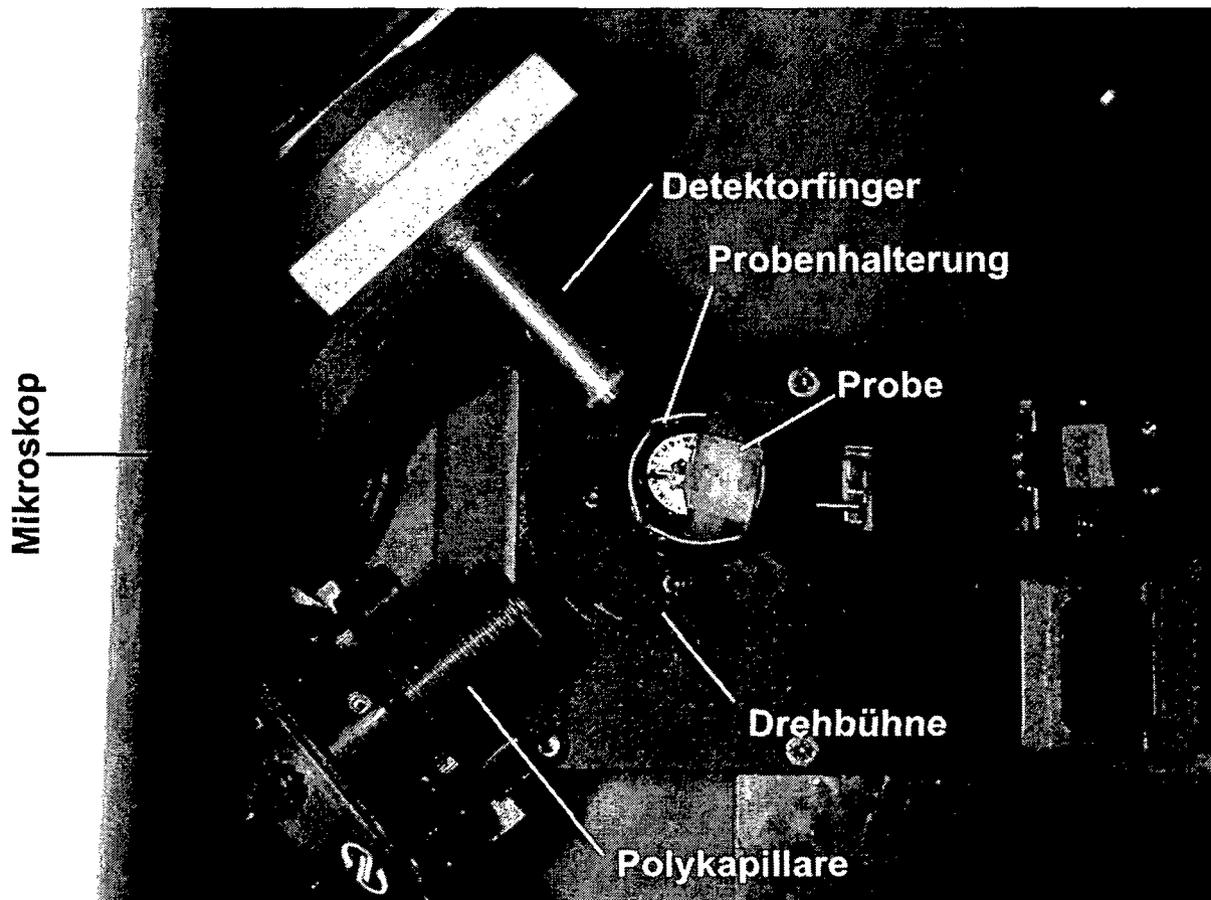


Abb. 24: Montage der verwendeten Probe auf dem Drehtisch und der Probenbühne (Positioniersystem) vor dem geöffneten COPRA-Gerät

Um noch die Korrelation von Millimetern Verschiebung in der Software zum Ausmaß der Winkeldrehung zu ermitteln, wurde die Probe mit Hilfe der Software um definierte mm-Beträge verschoben bzw. tatsächlich gedreht und die entsprechende Winkeldrehung pro Millimeter Verschiebung durch die Software berechnet. Dabei zeigte sich, daß eine Verschiebung von 1 mm einer Drehung um $0,5^\circ$ entspricht. Somit waren Drehungen um definierte Winkelbeträge leicht möglich.

Für die Messungen der Abhängigkeit der detektierten Strahlungsintensität vom Einfallswinkel auf die Querschliffoberfläche wurden, ausgehend von der Ausgangsposition, je maximal 5° Abweichungen in $0,5^\circ$ -Schritten vermessen. Der gesamte untersuchte Winkelbereich betrug daher 10° . Da eine 100%-ig exakte Positionierung des Analysenpunkts in der Drehachse des

Drehtisches nicht möglich ist, kam es während der Messungen zu geringfügigen Defokussierungen, welche aber über den gesamten Winkelbereich ein Ausmaß von 0,5 mm nicht überschritten. Vor jeder Messung wurde daher darauf geachtet, ob eine Nachfokussierung des Meßpunktes nötig ist und diese erforderlichenfalls durchgeführt. Der als Orientierungspunkt im Zentrum des Fadenkreuzes gelegene Fleck erfuhr während der Messungen eine maximale horizontale Gesamtverschiebung von 170 μm . Dies konnte durch die Ausmessung der Snapshots, welche vor jeder Messung genommen wurden, ermittelt werden.

Die so erhaltenen Spektren wurden mit WinAxil gefittet. Die Nettointensitäten, die so für die einzelnen charakteristischen Röntgenlinien in Abhängigkeit vom Drehwinkel erhalten wurden, sind in Tab. 14 zusammengefaßt. Dabei entspricht das Vorzeichen + einer Drehung des Querschliffs im Uhrzeigersinn (Verkleinerung des Winkels zwischen dem Primärstrahl und der Probenoberfläche bzw. Drehung der Probenoberfläche zum Detektor) und das Vorzeichen - einer Drehung gegen den Uhrzeigersinn (Vergrößerung des Winkels zwischen dem Primärstrahl und der Probenoberfläche bzw. Drehung vom Detektor weg). Die Drehrichtungen sind in Abb. 25 eingezeichnet. Die Ausgangsposition wurde zusätzlich noch vor und nach der durchgeführten Meßserie überprüft.

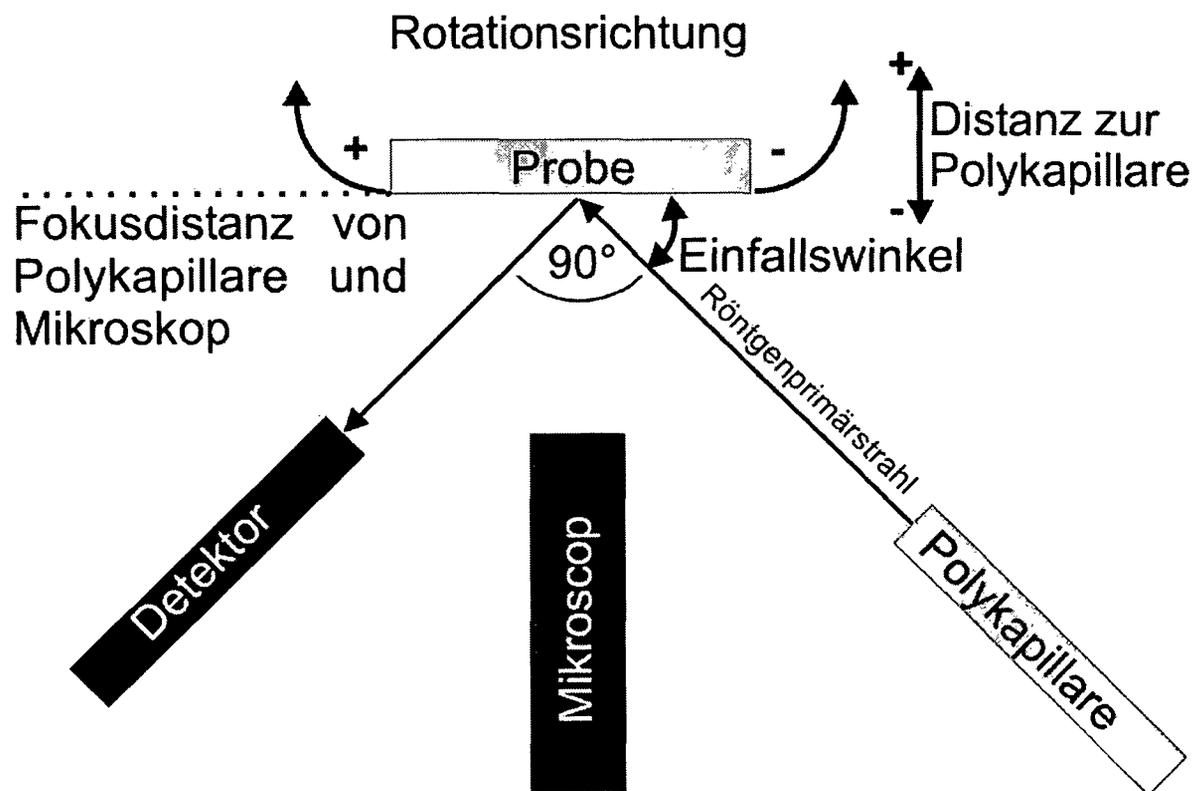


Abb. 25: Verschiebungsrichtungen im Zuge der Untersuchungen der Winkelabhängigkeit der Röntgenintensität mit Hilfe der Drehbühne

In den Abb. 26 bis 28 sind die Intensitätsverteilungen der Nettoelementlinien der einzelnen Elemente über den gesamten Winkelbereich gezeigt. Ganz klar kann eine Zunahme der Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien bei einer Verkleinerung des Winkels zwischen Primärstrahl und der Oberfläche des Querschliffs erkannt werden. Um das Ausmaß

dieser Abweichungen in den Linienintensitäten zu verdeutlichen sind in Tab. 15 die prozentuellen Abweichungen angeführt. Die Nettointensitäten der Peaks werden in Counts angegeben.

Drehung [°]	Si K α	K K α	Ca K α	Ti K α	Cr K α	Mn K α	Fe K α
0	4310	9883	124295	1197	824	1827	11799
+5	5826	12694	159688	1573	1034	2380	14869
+4,5	5668	12757	158399	1507	1199	2299	14687
+4	5397	12496	155119	1458	1117	2148	14348
+3,5	5516	12181	152068	1426	1044	2103	14347
+3	5337	12011	150077	1540	1084	2114	14326
+2,5	5163	11822	145450	1443	1047	2105	14129
+2	4934	11591	142776	1204	1140	2012	13691
+1,5	4841	11215	138283	1142	1013	1917	13332
+1	4642	10846	134675	1337	938	1958	13099
+0,5	4499	10398	132428	1292	842	2055	12702
0	4536	10148	128671	1227	908	1992	12534
-0,5	4276	10014	125442	1265	847	1996	12114
-1	4100	9788	122075	1209	848	1911	12104
-1,5	4052	9456	118463	1086	856	1691	11558
-2	3929	9068	114894	1217	916	1822	11422
-2,5	3816	9016	111262	1087	851	1719	10926
-3	3718	8410	109009	986	746	1594	10892
-3,5	3431	8351	104584	1086	771	1538	10479
-4	3449	8077	100755	871	717	1614	9911
-4,5	3304	7633	98079	915	692	1425	9783
-5	3150	7582	95614	865	757	1558	9493
0	4340	10016	126273	1375	946	2001	12535

Tab. 14: Nettointensitäten der einzelnen Elementlinien in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenprimärstrahls (Danone-Standard N2)

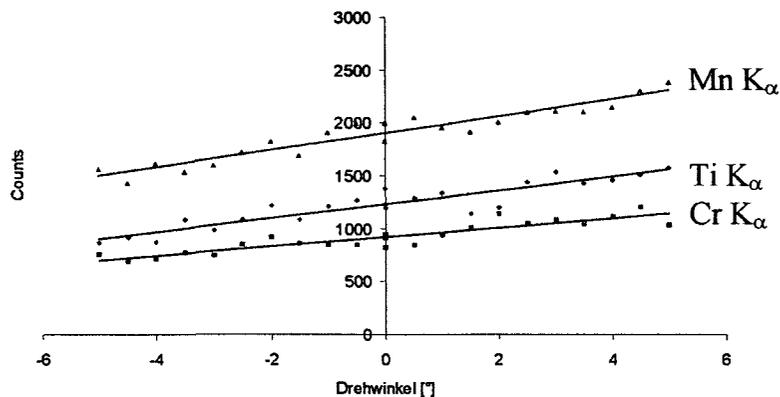


Abb. 26: Nettopeakflächen der Elemente Ti, Mn und Cr aufgetragen gegen den Drehwinkel gegenüber der Ausgangsposition

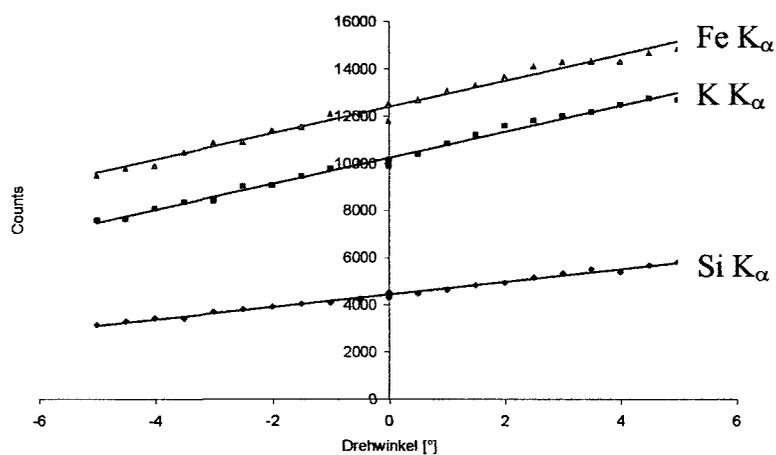


Abb. 27: Nettopeakflächen der Elemente Si, K und Fe aufgetragen gegen den Drehwinkel gegenüber der Ausgangsposition

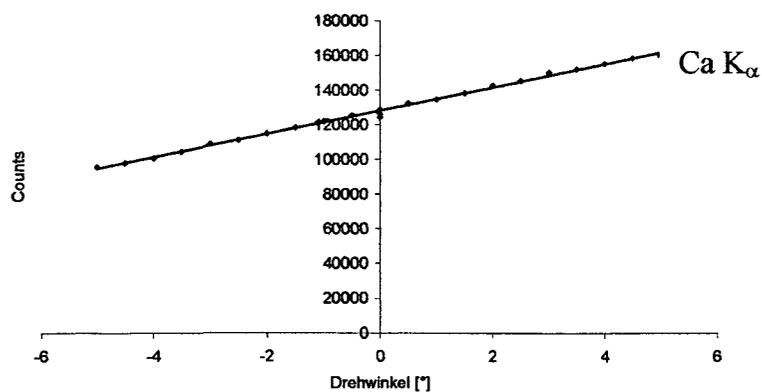


Abb. 28: Nettopeakflächen des Elements Ca aufgetragen gegen den Drehwinkel gegenüber der Ausgangsposition

Danone-Standard N2	Si K_{α}	K K_{α}	Ca K_{α}	Ti K_{α}	Cr K_{α}	Mn K_{α}	Fe K_{α}
Gesamtdifferenz der Counts bei $\pm 5^{\circ}$	2676	5112	64074	708	277	822	5376
Differenz der Counts (0 bis $+5^{\circ}$)	+1290	+2546	+31017	+346	+126	+388	+2335
Differenz der Counts (0 bis -5°)	-1386	-2566	-33057	-362	-151	-434	-3041
% Abweichung bei $+5^{\circ}$ von 0°	+28,4	+25,1	+24,1	+28,2	+13,9	+19,5	+18,6
% Abweichung bei -5° von 0°	-30,6	-25,3	-25,7	-29,5	-16,6	-21,8	-24,3
Gesamtdifferenz der Counts bei $\pm 2^{\circ}$	1005	2523	27882	-13	224	190	2269
Differenz der Counts (0 bis $+2^{\circ}$)	+398	+1443	+14105	-23	+232	+20	+1157
Differenz der Counts (0 bis -2°)	-607	-1080	-13777	-10	+8	-170	-1112
% Abweichung bei $+2^{\circ}$ von 0°	+8,8	+14,2	+11,0	-1,9	+25,6	+1,0	+9,2
% Abweichung bei -2° von 0°	-13,4	-10,6	-10,7	-0,8	+0,9	-8,5	-8,9

Tab. 15: Änderungen der Linienintensitäten [Counts] vom Wert der Ausgangsposition bei Verdrehung der Probe (Danone-Standard N2)

Aus Tab. 15 ist ersichtlich, daß bei einer Abweichung von $\pm 5^{\circ}$ von der Position mit optimaler Strahlengeometrie, Änderungen der Röntgenintensitäten der Elemente von bis zu $\pm 30\%$ auftreten können. Wird eine Probe allerdings mit einer dermaßen großen Abweichung von der Idealgeometrie montiert und gemessen, so ist dies meist schon mit freiem Auge als eine schlechte Positionierung zu erkennen. Anders ist dies bei einer Abweichung zur optimalen Position von nur $\pm 2\%$. Hier ist die falsche Montage mit freiem Auge kaum erkennbar. Aber alleine bei dieser geringen Fehlpositionierung sind Unterschiede in den Countraten von $\pm 10\%$ keine Seltenheit. Bei Linien mit geringen absoluten Countraten kann sich der Fehler im Extremfall sogar noch vergrößern, aber auch verschwindend gering sein, da hier die statistischen Schwankungen der Countraten von Haus aus relativ groß sind.

Dieses Ergebnis unterstreicht sehr eindrucksvoll die Wichtigkeit einer exakten Positionierung einer Probe vor dem μ -RFA-Gerät. Dies gilt vor allem für Materialien, deren gesamte elementare Zusammensetzungen mit diesem Gerät nicht erfaßbar sind, da hier eine Normierung auf 100 %, wie dies z.B. bei Metallen möglich ist, nicht durchführbar ist. Bei der Analyse von antikem Glas sind v.a. mit den Komponenten Na_2O , MgO , Al_2O_3 und P_2O_5 ca. 20 % der Matrix unbestimmt. Hiermit ist eine Quantifizierung einer Glasprobe nur sinnvoll, wenn:

- eine Probe vorhanden ist, mit der ein Querschliff angefertigt werden kann,
- dieser Querschliff in der Art vor dem Gerät positioniert werden kann, daß die 45° -Geometrie (Primärstrahl zur Querschliffoberfläche) exakt und/oder reproduzierbar eingehalten werden kann und
- die Größe der Probe ausreichend ist, um zusätzliche Streuungen aus dem Einbettharz zu vermeiden (siehe Kap. 4.4.1).

Die Schwierigkeit der reproduzierbaren Positionierung von Glasquerschliffen vor dem Instrument wird daher in Zukunft über die geräteinterne Mikroskopbeleuchtung geregelt werden können. Wie schon zuvor beschrieben, ist die Ausleuchtung der Analysenstelle bei maximalem Zoom nur über einen sehr geringen Winkelbereich gegeben, und in diesem Bereich kann die beste Ausleuchtung gesucht werden.

Danone Standard N3:

Um die Winkelabhängigkeit der Röntgenintensität bei Gläsern noch besser abschätzen zu können, wurde eine weitere Meßserie in gleicher Weise wie die vorher beschriebene an dem Danone-Standard N3 durchgeführt, wobei zur Verbesserung der Statistik insgesamt 4 Messungen pro Meßposition durchgeführt wurden. Dieser Standard weist im Vergleich mit den anderen Glasstandards in Tab. 6 mit 0.462% einen für Silicatgläser relativ hohen Eisenanteil auf. Die mittleren Countraten, welche bei den verschiedenen Winkelpositionen gemessen wurden, sind in Tab.16 zusammengefaßt.

Drehung [°]	Si K _α	K K _α	Ca K _α	Ti K _α	Cr K _α	Mn K _α	Fe K _α
+5	5890	7011	160032	1093	11350	2219	38426
+4,5	5863	7122	160267	1114	11329	2328	38558
+4	5755	6985	157551	1115	11304	2222	38060
+3,5	5627	6841	153605	1071	10932	2132	36915
+3	5483	6573	150358	1063	10760	2156	36428
+2,5	5329	6427	146722	1029	10539	2078	35763
+2	5167	6372	143944	1064	10218	2062	35082
+1,5	4733	5928	134221	942	9615	2040	32495
+1	4800	5847	132241	910	9539	1912	32311
+0,5	4580	5774	130377	923	9303	1913	32086
0	4501	5592	127746	889	9194	1879	31215
-0,5	4283	5357	120875	820	8758	1728	29545
-1	4216	5193	119224	777	8622	1827	29543
-1,5	4169	5045	117230	767	8471	173	28748
-2	3979	4947	114670	799	8271	1739	28267
-2,5	3952	4931	113171	740	8259	1725	28054
-3	3882	4782	109590	737	8034	1642	26972
-3,5	3783	4693	107210	732	7763	1694	26664
-4	3635	4647	105481	744	7732	1640	26359
-4,5	3652	4520	102068	664	7492	1654	25536
-5	3433	4359	98766	694	7191	1561	24948

Tab. 16: Mittelwerte der Nettointensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenprimärstrahls (Danone-Standard N3)

Die Intensitäten der Elemente in Abhängigkeit vom Winkel der Probe sind in Abb. 29 und 30 zu sehen. Auch bei diesen Messungen ist eine klare Abhängigkeit der detektierten Linienintensitäten von der Positionierung der Probe erkennbar.

Um einen genaueren Einblick in die Größe der Fehler bei wiederholten Messungen an ein und demselben Meßpunkt zu erhalten, sind in Tab. 17 Standardabweichungen in Bezug auf die Einzelwerte in Tab. 16 angegeben. Dabei ist auffallend, daß bei keinem der untersuchten Elemente eine tendenzielle Zu- oder Abnahme der Standardabweichung in Abhängig vom Drehwinkel zu erkennen ist.

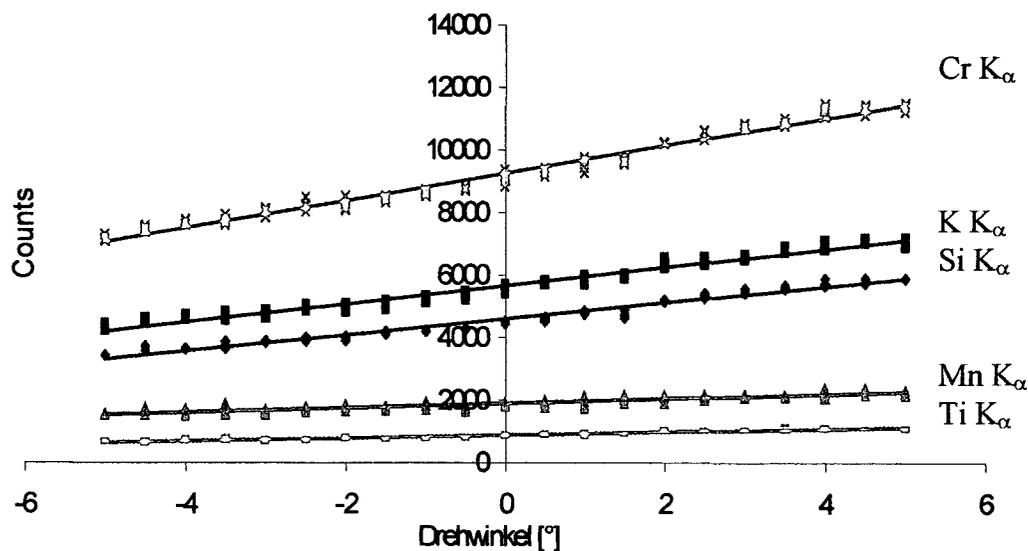


Abb. 29: Nettopeakflächen der Elemente Si, K, Ti, Cr und Mn aufgetragen gegen den Drehwinkel gegenüber der Ausgangsposition

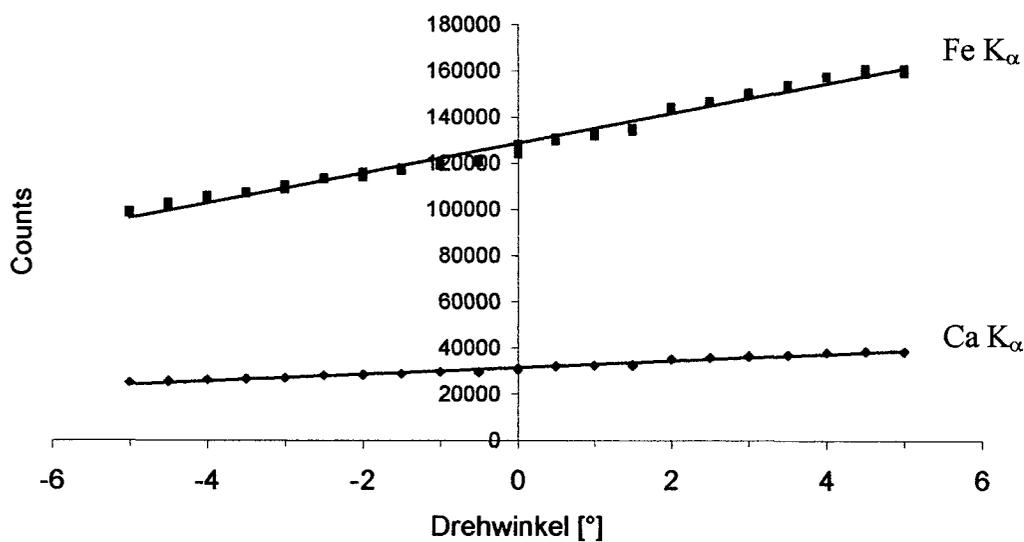


Abb. 30: Nettopeakflächen der Elemente Ca und Fe aufgetragen gegen den Drehwinkel gegenüber der Ausgangsposition

Drehung [°]	Si K α	K K α	Ca K α	Ti K α	Cr K α	Mn K α	Fe K α
+5	16,3	139,2	1089,1	42,6	132,1	70,5	263,3
+4,5	91,2	66,9	1038,8	21,4	140,1	104,2	204,0
+4	102,5	131,8	316,3	73,6	171,8	133,3	182,4
+3,5	57,1	95,2	560,6	104,9	118,3	36,1	275,6
+3	77,7	69,8	365,7	46,4	82,0	52,6	295,8
+2,5	74,6	117,3	346,7	42,7	141,8	81,1	229,8
+2	41,5	162,4	491,3	56,8	21,2	112,5	298,1
+1,5	108,1	75,3	714,3	42,8	68,0	111,7	339,9
+1	57,8	170,9	634,0	82,8	217,5	176,0	242,8
+0,5	70,4	62,2	609,5	76,1	104,0	94,1	268,2
0	29,2	36,0	608,5	63,9	141,7	23,9	237,6
-0,5	31,7	119,9	581,0	49,5	51,4	61,3	285,1
-1	20,1	92,0	276,8	43,4	94,6	103,8	200,7
-1,5	57,9	119,2	625,2	56,3	90,9	60,1	114,2
-2	74,0	111,8	1040,7	62,6	198,8	103,8	353,4
-2,5	59,4	93,2	293,7	61,4	183,9	83,7	142,4
-3	29,2	120,5	1015,2	80,4	127,7	67,7	162,3
-3,5	112,5	119,2	388,9	83,5	137,0	152,4	319,7
-4	27,4	63,1	442,8	78,2	77,5	118,8	153,3
-4,5	79,5	81,8	772,8	88,1	86,0	95,7	306,0
-5	10,5	118,4	379,3	57,1	93,0	18,3	51,5

Tab. 17: Standardabweichungen (\pm) der Einzelmessungen in Tab. 16 (Danone-Standard N3)

In Tab. 18 sind weitere statistische Auswertungen (analog zu Tab. 15) zu finden. Es sind die Änderungen bei Drehung der Analysenoberfläche aus der Ausgangsposition um 2° bzw. 5° angegeben. Die Angaben beruhen auf den Werten in Tab. 16. Vergleicht man die Abweichungen, welche sich aus den Einzelmessungen an Danone-Standard N2 und Danone-Standard N3 ergeben, so sind die Fehler vergleichbar. Bei den Spurenelementen steigt der Fehler sogar mit der Anzahl der Messungen.

Bei Messungen, die ohne Verwendung des Drehtisches durchgeführt werden, kann die Positionierung des Objektes nur mit dem freien Auge erfolgen. Daher ist, wie bereits angesprochen, eine Justierung der Objekte von $\pm 2^\circ$ zur Idealposition selbst bei Objekten mit planer Oberfläche durchaus ein methodeninhärenter Fehlerbereich. Wie man Tab. 18 entnehmen kann, liegen aber hier die relativen Abweichungen der Intensitäten der Elementlinien zwischen ca. 8,5 und 15%. Eine exakte Positionierung von Objekten aus Materialien, deren Matrix nicht vollständig detektierbar ist, und deren nicht analysierbare Bestandteile nicht stöchiometrisch berechenbar sind, kann daher als Voraussetzung für die Durchführung einer quantitativen Analyse mittels μ -RFA gesehen werden. Für Objekte, deren Matrix vollständig detektierbar oder stöchiometrisch berechenbar ist, sollte die quantitative Auswertung durch Normierung auf 100% möglich sein. Voraussetzung für eine Auswertung dieser Art mit WinFund muß aber trotzdem eine Messung der Standards unter idealer Geometrie sein, da sonst die Kalibrationskonstanten zu sehr streuen.

Danone Standard N3	Si K_{α}	K K_{α}	Ca K_{α}	Ti K_{α}	Cr K_{α}	Mn K_{α}	Fe K_{α}
Anteil der Oxide [Massen%]	72,1	0,54	10,98	0,046	0,212	0,024	0,462
Anteil der Elemente [Massen%]	33,71	0,45	7,85	0,028	0,162	0,0186	0,323
Gesamtdifferenz der Counts bei $\pm 5^{\circ}$	2457	2763	61501	451	4159	767	13609
Differenz der Counts (0 bis $+5^{\circ}$)	+1389	+1531	+32522	+226	+2156	+449	+7343
Differenz der Counts (0 bis -5°)	-1068	-1232	-28980	-225	-2003	-318	-6267
% Abweichung bei $+5^{\circ}$ von 0°	+30,9	+27,4	+25,5	+25,5	+23,5	+23,9	+23,5
% Abweichung bei -5° von 0°	-23,7	-22,0	-22,7	-25,3	-21,8	-16,9	-20,1
Gesamtdifferenz der Counts bei $\pm 2^{\circ}$	1188	1425	29274	265	1948	323	6815
Differenz der Counts (0 bis $+2^{\circ}$)	+665	+781	+16198	+175	+1024	+183	+3867
Differenz der Counts (0 bis -2°)	-522	-644	-13076	-91	-924	-140	-2948
% Abweichung bei $+2^{\circ}$ von 0°	+14,8	+14,0	+12,7	+19,6	+11,1	+9,7	+12,4
% Abweichung bei -2° von 0°	-11,6	-11,5	-10,2	-10,2	-10,0	-7,4	-9,4

Tab. 18: Abweichungen der Linienintensitäten [Counts] vom Wert der Ausgangsposition bei Verdrehen der Probe (Danone-Standard N3)

Ein Aspekt, der bei der Betrachtung des Winkeleffekts (Tab. 18) berücksichtigt werden muß ist die Änderung der Größe der Analysefläche bei der Drehung der Probe. Bei der Drehung im Uhrzeigersinn (+) nimmt die Fläche zu, während sie bei der Drehung in die entgegengesetzte Richtung (-) abnimmt. Zusätzlich trifft der Primärstrahl einmal unter einem flacheren und einmal unter einem steileren Winkel auf die Probe auf. Da z.B. die Fe K-Linien aus tieferen Probenbereichen stammen können als die Si-Linien kann dies zusätzlich zu den Intensitätsänderungen aufgrund der unterschiedlichen Analysenflächen und Anregungstiefen zu einer geringen Umverteilung der Linienintensitäten führen.

Aufgrund der prozentuellen Abweichungen bei einer Verdrehung der Probe um $\pm 2^{\circ}$ in Tab. 18 kann eine geringe Abhängigkeit von der Energie der Strahlung gefunden werden. Bei weicher Röntgenstrahlung ist der Effekt größer als bei harter. Zusätzlich müssen aber auch die Intensitäten der entsprechenden Röntgenlinien in Betracht gezogen werden. Linien hoher Intensität (Ca, Cr, Fe) zeigen geringere Abweichungen als Linien mit geringerer Intensität. Die geringste Intensität zeigt die Ti K_{α} -Linie, bei der auch die größte relative Abweichung gefunden wird. Auffällig in dieser Beziehung ist nur die Mn K_{α} -Linie, welche bei geringer Intensität trotzdem die kleinste relative Abweichung zeigt.

Bei der Analyse der Glasproben aus Ephesos trat das Problem auf, daß die Messungen ohne Drehbühne durchgeführt werden mußten. Zum Zeitpunkt der Analysen war noch kein Programm zur quantitativen Auswertung vorhanden und es konnte die Tragweite der Intensitätsabhängigkeiten vom Winkel zwischen dem Primärröntgenstrahl und der Probenoberfläche noch nicht abgeschätzt werden. Aus diesem Grund mußte versucht werden, eine Methode zu finden, mit der die Messungen trotzdem quantitativ ausgewertet werden konnten. Kap. 4.5 beschäftigt sich mit der Kreation einer solchen Methode.

4.4.4 Abhängigkeit der Spektren- und Linienintensitäten vom Abstand der Proben zum Fokus der Polykapillare

Um das Ausmaß der Auswirkungen von Defokussierungen genau zu untersuchen, wurde im Anschluß an die Winkelabhängigkeitsmessungen mit Danone-Standard N3 der Abstand der Probe in einem Bereich von $\pm 0,25$ mm von der Ausgangsposition variiert (Abb. 25). D.h., der Querschliff wurde 0,25 mm zum Gerät hin verschoben und in Schritten von 0,05 mm vom Gerät entfernt, bis die Probe wieder 0,25 mm aus dem Fokus der Polykapillare entfernt war. Es wurden pro Position wieder 4 Messungen durchgeführt. Die Meßstelle war die selbe wie bei den Winkelabhängigkeitsmessungen.

Abstand	Si K_{α}	K K_{α}	Ca K_{α}	Ti K_{α}	Cr K_{α}	Mn K_{α}	Fe K_{α}
-0,25	4477	5466	125138	921	8936	1836	30814
-0,2	4456	5450	126085	878	9005	1980	30918
-0,15	4477	5503	125637	862	9076	1816	31001
-0,1	4552	5631	127551	799	9282	2010	31114
-0,05	4713	5650	129526	907	9292	2010	31621
0	4734	5733	129916	892	9335	1912	32007
+0,05	4839	5810	131380	894	9591	1966	32273
+0,1	4734	5852	131530	864	9530	1990	32052
+0,15	4755	5803	131313	880	9390	1945	32159
+0,2	4734	5752	131435	911	9424	1949	32153
+0,25	4768	5816	131004	890	9448	1981	32133

Tab. 19: Mittelwerte der Nettointensitäten in Abhängigkeit vom Abstand der Probe zum Fokus der Polykapillarlinse (Danone-Standard N3)

Abstand	Si K_{α}	K K_{α}	Ca K_{α}	Ti K_{α}	Cr K_{α}	Mn K_{α}	Fe K_{α}
-0,25	3,3	0,8	0,8	3,5	1,2	5,9	0,9
-0,2	2,2	1,6	0,6	8,6	0,7	2,2	0,7
-0,15	1,7	2,1	0,5	5,4	1,4	3,0	0,6
-0,1	0,7	2,5	1,1	3,8	2,1	5,0	0,8
-0,05	1,7	1,2	0,6	3,6	0,4	3,4	0,5
0	1,3	1,6	0,7	12,2	0,9	2,8	1,0
+0,05	0,9	0,6	0,3	6,5	1,9	3,1	0,5
+0,1	1,4	1,5	0,5	1,3	1,3	6,9	1,4
+0,15	1,3	2,0	0,4	5,4	1,9	3,6	0,5
+0,2	2,0	0,7	0,3	6,5	1,3	5,6	0,2
+0,25	1,5	0,8	0,9	9,4	1,6	4,3	0,5

Tab. 20: Relative Standardabweichungen in % (\pm) der Meßwerte in Tab. 19 (Danone-Standard N3)

Die mittleren Meßwerte für jede Position und Linie sind in Tab. 19 zusammengefaßt. Die Standardabweichungen für die Werte in Tab. 19 sind in Tab. 20 aufgelistet. Auch diese Messungen wurden mit dem WinAxil Programm gefittet. Die graphischen Darstellungen dieser Ergebnisse sind in den Abb. 31 und 32 zu finden. Aus diesen Diagrammen ist

ersichtlich, daß innerhalb des untersuchten Abstandintervalls zum Großteil keine Zu- oder Abnahmen der Linienintensitäten festzustellen sind. Einzig für die sehr intensive Calcium-Linie kann ein leichter Anstieg der Geraden gefunden werden. Da aber das Mikroskop im μ -RFA-Gerät bei maximaler Vergrößerung eine Tiefenschärfe von 50 μm aufweist, sind Defokussierungen in einem Ausmaß von 0.25 mm im Normalfall nicht zu erwarten und dieser Effekt kann in dieser Größenordnung bei realen Messungen somit vernachlässigt werden.

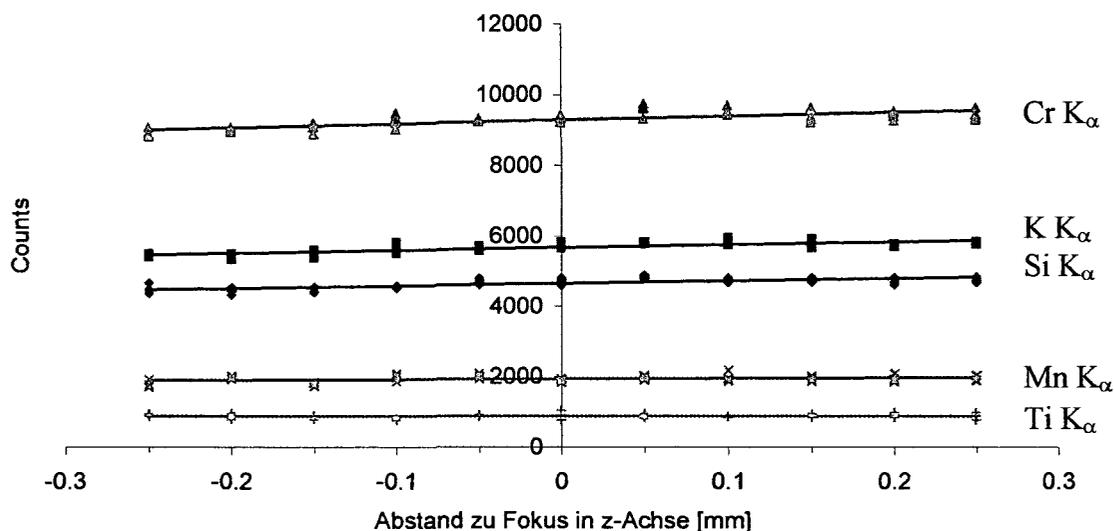


Abb. 31: Nettopeakflächen der Elemente Si, K, Ti, Cr und Mn aufgetragen gegen den Abstand zur Fokusdistanz der Polykapillare

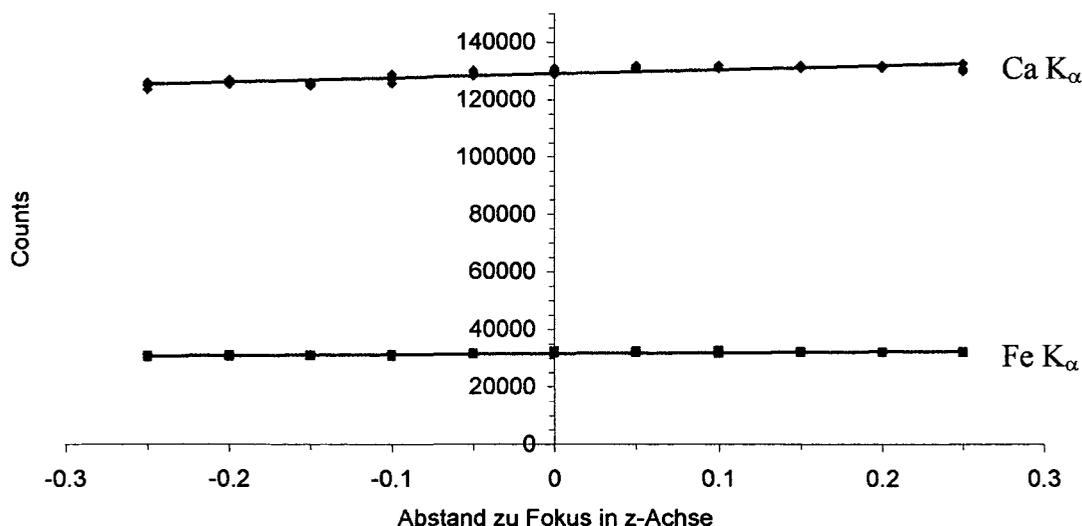


Abb. 32: Nettopeakflächen der Elemente Ca und Fe aufgetragen gegen den Abstand zur Fokusdistanz der Polykapillare

Bei der Betrachtung von Tab.20 kann genauso wie in Kap. 4.4.3 keine Abhängigkeit der Größe des Fehlers von der Positionierung der Probe gefunden werden, d.h. der Fehler ist nicht vom Abstand zum Fokus abhängig. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen zeigen einen rein statistischen Charakter.

Bei Betrachtung der Standardabweichungen in Tab. 20 in Relation zu den Mittelwerten in Tab. 19 können für wiederholte Einzelmessungen an ein und derselben Stelle für Elemente mit Konzentrationen im ppm-Bereich Abweichungen bis zu ca. 12% relativ gefunden werden, während schon für Elemente mit einem Anteil ab ca. 0,2% die relative Abweichung stark abnimmt und um 1% relativ liegt. Für die Linie mit der höchsten Intensität, nämlich Calcium, werden die kleinsten relativen Abweichungen gefunden. Auch Eisen zeigt noch eine sehr geringe relative Standardabweichung. Für Chrom mit ca. 10.000 Counts ist die relative Abweichung geringer als für Kalium mit ca. 5.000 Counts. Silicium ist das Element, welches in der höchsten Konzentration vorliegt, und sollte demnach eine sehr geringe Standardabweichung aufweisen. Aufgrund der starken Absorption der K-Linien an Luft ist die Intensität dieser Linie aber sehr gering und die Abweichung ist dementsprechend größer als der Konzentration entsprechen würde.

4.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Untersuchungen bezüglich der Intensitätsabhängigkeiten der μ -RFA-Spektren

Wie aus den Untersuchungen in den Kap. 4.4.1 bis 4.4.4 hervorgeht, ist die Positionierung der Proben für die Durchführbarkeit einer quantitativen Analyse mit dem μ -RFA-Gerät COPRA von größter Bedeutung. Die weitaus schwerwiegendsten Effekte sind in Bezug auf den Winkel zwischen Röntgenprimärstrahl und der Probenoberfläche zu beobachten. Schon geringe Abweichungen von der idealen Anregungsgeometrie können zu Unterschieden in den Linienintensitäten von bis zu 15% führen. Auch die richtige Positionierung der Meßposition auf der Probe, sowie eine Probe mit ausreichenden Dimensionen (mindestens $2 \times 1 \times 2 \text{ mm} = b \times h \times t$) und eingebettet in Kunstharz sind Voraussetzungen, um ein verwertbares, von Streueinflüssen des Einbettmediums unabhängiges Spektrum zu erhalten.

Um eine quantitative Auswertung vornehmen zu können, ist es nötig, plane Standards unter reproduzierbaren Bedingungen zu messen. Diese beinhalten neben der Wahl der selben Methode vor allem die Möglichkeit einer reproduzierbaren Anregungsgeometrie, welche mit einem elektronisch steuerbaren Drehtisch und der internen Mikroskopbeleuchtung eingestellt werden kann. Nur auf diese Weise erhält man Linienintensitäten mit einer Genauigkeit, die eine Eichung der quantitativen Auswertungsprogramme zuläßt und eine Analyse ohne weitere Normierungen erlaubt.

Die Quantifizierung der mit μ -RFA untersuchten Objekte hängt stark von deren Matrix ab. Sind alle Komponenten detektierbar oder stöchiometrisch berechenbar, so sollte nach entsprechender Eichung des quantitativen Auswerteprogramms eine Normierung der Ergebnisse auf 100% zu einem guten Ergebnis führen, auch wenn die Proben nicht unter der idealen Anregungsgeometrie gemessen werden konnten. Dies kann daher angenommen werden, da die Fehler, welche bei Winkeldrehungen von $\pm 2^\circ$ auftreten, zwar zwischen 7 und 20% schwanken, aber nicht alleine von den Energien der entsprechenden Linien abhängig sind, sondern auch von deren Intensität (Kap. 4.4.3). Um eine entsprechende Messung der

Standards in exakter Winkelgeometrie kommt man aber aufgrund der Notwendigkeit einer Kalibrierung unter Verwendung des WinFund-Programms nicht herum.

Anders ist dies allerdings, wenn nicht alle Komponenten in einer Probe detektierbar bzw. stöchiömertrisch berechenbar sind. Ergebnisse, die durch eine Messung mit falscher Anregungsgeometrie erhalten wurden, sind durch Normierung nicht korrigierbar. Dieses Problem stellt sich im Besonderen bei Glas. Die einzige Lösung in diesem Fall ist, die Konzentrationen der Elemente, welche mit dem μ -RFA-Gerät COPRA nicht detektiert werden konnten, mit einer anderen Methode zu quantifizieren. Da aufgrund der bekannten Tatsache, daß mit dem μ -RFA-Gerät nur ein Teil der Glaskomponenten analysiert werden können, weitere Analysen der Glasproben mittels REM/EDS geplant waren, bieten sich für die Normierung der μ -RFA-Ergebnisse diese Analysenergebnisse an. Dies im Besonderen, da mittels REM/EDS auch Elemente mit Ordnungszahlen $Z < 14$ quantitativ analysiert werden können. Wenn diese, in der μ -RFA nicht detektierbare Matrix bekannt ist, so kann sie leicht von den 100% Gesamtmassenanteil aller Komponenten abgezogen werden und der mit der μ -RFA detektierbare Rest auf den verbleibenden Anteil ($100\% - \sum_{\text{Elementoxide}} \text{REM}$) normiert werden. Ob diese Methode auch zu den erwarteten Ergebnissen führt, wird in Kap. 4.5 untersucht. An dieser Stelle sei aber erwähnt, daß für eine Analyse auf diese Art die Zerstörungsfreiheit, die ja einer der großen Vorteile der μ -RFA ist, nicht mehr gewährleistet ist. Speziell für die Analyse von Glas heißt das, daß nicht mehr nur Bruchstellen oder ev. zur Entfernung der korrodierten Schichten kleinste anpolierte Stellen analysiert werden können, sondern daß die Anfertigung eines Querschliffs und damit eine Probenahme unbedingte Voraussetzung ist. Da für die Untersuchungen der Gläser aus Ephesos aber Proben für die Analyse vorhanden waren, war dieser Umstand für diese Untersuchungen kein Hindernis.

4.5 Erstellung einer quantitativen Auswertungsmethode der μ -RFA-Spektren von Glas mittels WinAxil

Für die Erstellung der quantitativen Analysenmethode in WinAxil wurden sowohl Spektren der NIST-Standards SRM 1830, SRM 1831 und SRM 620 als auch der Danone Standards N1-N4 verwendet. Bei den Messungen der Standards wurden folgende Bedingungen erfüllt:

- Es wurden Bruchstücke der Standards in Harz eingebettet, geschliffen und poliert.
- Die eingebetteten Bruchstücke waren groß genug, um Messungen ohne Streuungen des Primärstrahls am Einbettharz (siehe Kap. 4.4.1) zu ermöglichen.
- Die Standards wurden unter der in Kap. 4.4.3 beschriebenen, reproduzierbaren Anregungsgeometrie mit Hilfe des Drehtisches DMT 65 der Fa. OWIS gemessen.
- Es wurden 6 verschiedene Meßpunkte pro Standard analysiert.

Die Messungen erfolgten mit dem μ -RFA-Gerät COPRA mit der Methode 35_06_20. Die so erhaltenen Spektren wurden mittels WinAxil gefittet, wobei hierfür die *Smooth Filter* Option mit einer *Number of Iterations (NI) = 24* gewählt wurde. Auch wurde das, durch die Untersuchungen am Atominstut (Kap. 4.6) ermittelte Anregungsspektrum verwendet. Für die Auswertungen wurde der *Compare Modus* des WinAxil Programms gewählt. Daher ist mit dieser Methode nur die Auswertung von Komponenten, welche auch im Standard in ausreichender Konzentration enthalten sind, möglich. Die so erhaltene Methode wurde getestet, indem die Spektren der Standards, welche auch für die Kalibrierung des Systems

eingesetzt wurden, in WinFund ausgewertet wurden. Die Ergebnisse (Mittelwerte über alle 6 Meßpunkte) sind in Tab. 21 den zertifizierten Werten gegenübergestellt.

	Si (K_{α})	K (K_{α})	Ca (K_{α})	Ti (K_{α})	Cr (K_{α})	Mn (K_{α})	Fe (K_{α})	As (K_{α})
SRM 1830								
gegeben	34,16%	332 ppm	6,12%	66 ppm			846 ppm	
berechnet	33,18%	722 ppm	6,07%	90 ppm			907 ppm	
SRM 1831								
gegeben	34,17%	0,27%	5,86%	114 ppm			846 ppm	
berechnet	34,95%	0,28%	5,98%	158 ppm			695 ppm	
SRM 620								
gegeben	33,70%	0,34%	5,08%	108 ppm			301 ppm	424 ppm
berechnet	33,20%	0,32%	5,22%	125 ppm			390 ppm	420 ppm
Danone N1								
gegeben	33,85%	0,24%	7,81%	60 ppm		23 ppm	329 ppm	
berechnet	33,73%	0,28%	7,67%	69 ppm		60 ppm	368 ppm	
Danone N2								
gegeben	33,24%	0,95%	7,94%	410 ppm	122 ppm	194 ppm	0,13%	
berechnet	32,75%	0,89%	7,77%	412 ppm	140 ppm	185 ppm	0,12%	
Danone N3								
gegeben	33,71%	0,45%	7,85%	280 ppm	0,16%	186 ppm	0,32%	
berechnet	34,23%	0,47%	7,87%	293 ppm	0,16%	180 ppm	0,31%	
Danone N4								
gegeben	33,57%	0,35%	8,41%	230 ppm	519 ppm	155 ppm	0,12%	
berechnet	34,58%	0,39%	8,45%	250 ppm	528 ppm	162 ppm	0,12%	

Tab. 21: Gegebene und berechnete Konzentrationen der Standardzusammensetzung

Die durch die Berechnung gefundenen prozentuellen Abweichungen von den Nominalkonzentrationen sind in Tab. 22 angeführt. Da die Konzentration von Kalium im Standard SRM 1830 sehr gering ist und die K K_{α} -Linien an Luft noch teilweise absorbiert werden, ist der Fehler bei der Auswertung dieser Linie recht groß (>100%). Die Mangankonzentration in Danone-Standard N1 liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Hier war zu erwarten, daß der Fehler sehr groß ist. Für die Hauptelemente (Si und Ca) reduziert sich der Fehler in den berechneten Konzentrationen aber auf $\pm 3\%$ (relativ). Bei Konzentrationen im ppm-Bereich sind Fehlerbereiche bis zu ca. $\pm 40\%$ (relativ) möglich. Dieses Ergebnis ist sehr zufriedenstellend und entspricht im Allgemeinen den Erwartungen für die Genauigkeit der RFA.

Nachdem, wie in Tab. 22 ersichtlich, mit den in definierter Meßgeometrie gemessenen Glasstandards eine sehr zufriedenstellende Quantifizierungsmethode mit WinAxil erarbeitet werden konnte, wurden nun die bei den Winkelabhängigkeitsmessungen in Kap. 4.4.3 erhaltenen Spektren des Danone-Standards N3 (entsprechend Tab. 16), quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Tab. 23 aufgelistet.

	Si (K_{α})	K (K_{α})	Ca (K_{α})	Ti (K_{α})	Cr (K_{α})	Mn (K_{α})	Fe (K_{α})	As (K_{α})
SRM 1830	-2,9	117,5	-0,8	36,4			7,2	
SRM 1831	2,3	3,7	2,0	38,6			-17,8	
SRM 620	-1,5	-5,9	2,8	15,7			29,6	-0,9
Danone N1	-0,4	16,7	-1,8	15,0		160,9	11,9	
Danone N2	-1,5	-6,3	-2,1	0,5	14,8	-4,6	-7,7	
Danone N3	1,5	4,4	0,3	4,6	0,0	-3,2	-3,1	
Danone N4	3,0	11,4	0,5	8,7	1,7	4,5	0,0	

Tab. 22: Berechnete relative Fehler (%) für die Auswertungen in Tab. 22

Nach der quantitativen Auswertung der Spektren der Winkelabhängigkeitsmessungen ist, wie erwartet, eine Konzentrationszunahme mit Abnahme des Anregungswinkels zu beobachten. Daher wurden die Konzentrationen der analysierten Elemente wie folgt normiert:

Es wurden die durch die Zertifizierungsunterlagen bekannten Konzentrationen der Elemente O, Na, Mg, P und S zusammengezählt und von 100% subtrahiert. Dann wurden die berechneten Konzentrationen auf den verbleibenden Restwert von 42,5745% normiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 24 zusammengestellt. Wie hier gezeigt werden kann, führt die beschriebene Methode zu sehr guten Ergebnissen. Die erhaltenen Fehler liegen für Elementkonzentrationen >1% bei maximal 2,4% relativ, bei geringeren Konzentrationen wurden Fehler bis zu ca. 6% relativ gefunden. Aufgrund dieser Auswertungen kann angenommen werden, daß auch Messungen von unbekanntem Glasproben, welche ohne Drehtisch und daher nicht in der optimalen Meßanordnung gemessen wurden, bei bekannter Konzentration der leichten Komponenten quantitativ ausgewertet werden können. Die Information über die leichten Elemente (Na, Mg, Al) in den Gläsern kann z.B. durch REM/EDX-Messungen erhalten werden.

Drehung [°]	Si K_{α}	K K_{α}	Ca K_{α}	Ti K_{α}	Cr K_{α}	Mn K_{α}	Fe K_{α}
+5	45,95	0,60	10,15	0,038	0,20	0,022	0,39
+4.5	45,70	0,62	10,13	0,039	0,20	0,023	0,40
+4	44,88	0,60	9,98	0,039	0,20	0,022	0,39
+3.5	43,88	0,59	9,73	0,037	0,19	0,021	0,38
+3	42,70	0,56	9,50	0,037	0,19	0,021	0,37
+2.5	41,48	0,56	9,30	0,036	0,19	0,020	0,37
+2	40,30	0,55	9,10	0,038	0,18	0,021	0,36
+1.5	31,34	0,44	7,20	0,028	0,14	0,017	0,28
+1	37,38	0,50	8,35	0,032	0,17	0,019	0,33
+0.5	35,73	0,50	8,23	0,032	0,16	0,018	0,33
0	35,13	0,48	8,05	0,031	0,16	0,018	0,32
-0.5	33,38	0,46	7,65	0,028	0,16	0,017	0,30
-1	32,88	0,44	7,53	0,027	0,15	0,018	0,30
-1.5	32,50	0,42	7,43	0,027	0,15	0,017	0,29
-2	31,08	0,42	7,23	0,028	0,15	0,017	0,29
-2.5	30,78	0,42	7,13	0,026	0,15	0,017	0,29
-3	30,25	0,41	6,95	0,026	0,14	0,016	0,28
-3.5	23,61	0,32	5,46	0,021	0,11	0,013	0,22
-4	28,30	0,40	6,68	0,026	0,14	0,016	0,27
-4.5	28,50	0,38	6,45	0,023	0,13	0,017	0,26
-5	27,67	0,38	6,38	0,023	0,13	0,017	0,26

Tab. 23: Mittelwerte der mit Hilfe von WinAxil berechneten Konzentrationen (Massen%) der Winkelabhängigkeitsmessungen in Tab. 16

Drehung [°]	Si K_{α}	K K_{α}	Ca K_{α}	Ti K_{α}	Cr K_{α}	Mn K_{α}	Fe K_{α}
+5	34,11	0,45	7,53	0,028	0,15	0,016	0,29
+4.5	34,08	0,46	7,55	0,029	0,15	0,017	0,29
+4	34,06	0,46	7,57	0,029	0,15	0,017	0,30
+3.5	34,08	0,46	7,55	0,029	0,15	0,016	0,29
+3	34,06	0,45	7,58	0,030	0,15	0,017	0,30
+2.5	34,00	0,45	7,62	0,029	0,15	0,017	0,30
+2	33,95	0,46	7,67	0,032	0,15	0,017	0,30
+1.5	33,83	0,47	7,77	0,030	0,16	0,019	0,30
+1	34,02	0,46	7,60	0,029	0,15	0,017	0,30
+0.5	33,81	0,47	7,78	0,030	0,16	0,017	0,31
0	33,85	0,46	7,76	0,029	0,16	0,018	0,31
-0.5	33,85	0,46	7,76	0,028	0,16	0,017	0,30
-1	33,86	0,46	7,75	0,028	0,16	0,019	0,31
-1.5	33,89	0,44	7,74	0,028	0,16	0,018	0,30
-2	33,75	0,46	7,85	0,030	0,16	0,018	0,31
-2.5	33,77	0,46	7,82	0,029	0,16	0,019	0,32
-3	33,83	0,45	7,77	0,029	0,16	0,018	0,31
-3.5	33,78	0,46	7,81	0,031	0,16	0,019	0,31
-4	33,64	0,47	7,93	0,031	0,16	0,019	0,32
-4.5	33,93	0,46	7,68	0,028	0,16	0,020	0,31
-5	33,79	0,46	7,80	0,028	0,16	0,020	0,31
MW	33.90	0.46	7.71	0.029	0.16	0.02	0.30
soll	33,71	0,45	7,85	0,028	0,16	0,019	0,32
rel. Abw.	0.57	1.90	-1.80	4.42	-2.38	-6.02	-4.91

Tab. 24: Die auf eine Gesamtkonzentration von 42.5745% normierten Konzentrationen (Massen%) aus Tab. 23

4.6 Bestimmung des Anregungsspektrums des μ -RFA-Gerätes

Wie in Kapitel 4.2.2 angeführt, ist das Anregungsspektrum, welches bei der Röntgenfluoreszenzanalyse vorliegt, ein wichtiger Bestandteil der für die Auswertung verwendeten Fundamentalparameter-Methode. Aus diesem Grund wurde versucht, das durch die Polykapillare modifizierte Anregungsspektrum des μ -RFA-Gerätes experimentell zu bestimmen bzw. aus den gemessenen Werten dieses modifizierte Anregungsspektrum zu berechnen.

Für diese Messungen wurde das μ -RFA-Gerät COPRA in das Atominstitut der Technischen Universität Wien transportiert, wo ein geeigneter, aus einer dort befindlichen Instrumentenanordnung ausbaubarer, Silicium Driftkammerdetektor mit Peltierkühlung zur Verfügung stand. Die Verwendung eines solchen Detektors für diese Untersuchungen ist insofern nötig, da damit sehr hohe Zählraten detektiert werden können. Dies war v.a. durch die Verwendung der Polykapillare, welche eine sehr hohe Primärstrahlintensität ermöglicht, wichtig. Außerdem ist er durch seine Größe und sein Gewicht (ca. 0,5 kg) auch leicht transportabel bzw. in diesem Fall leicht auf der elektronisch steuerbaren Probenbühne montierbar (Abb. 33).

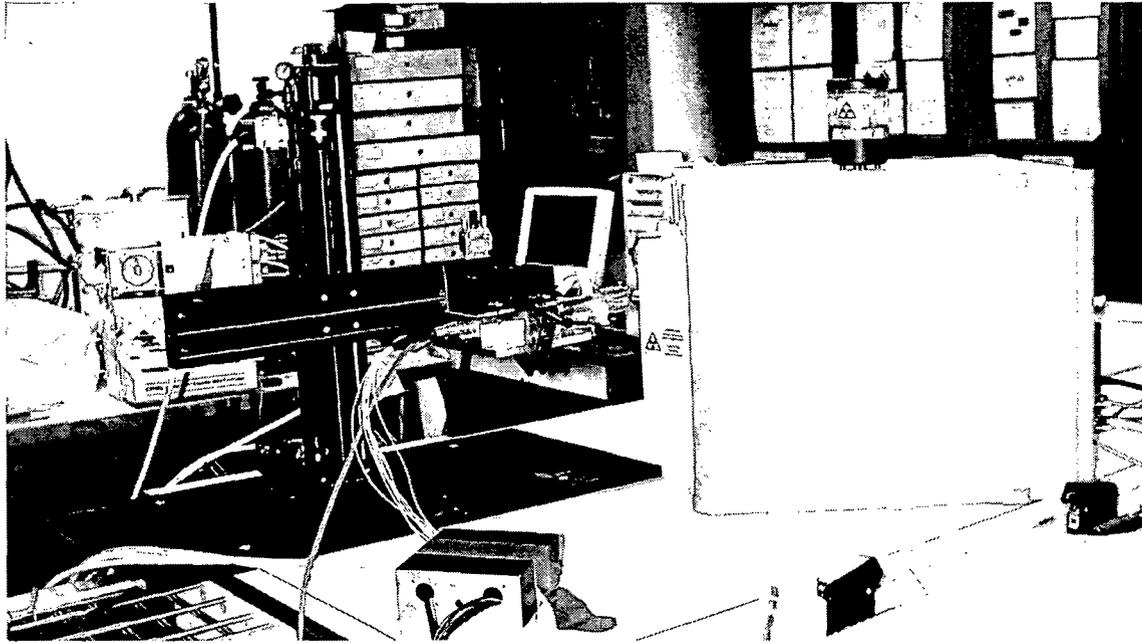


Abb. 33: Meßanordnung für die Bestimmung des Anregungsspektrums des COPRA-Geräts im Atominstitut der TU-Wien

Der Detektor wurde auf der Plattform der Probebühne (ca. $12 \times 12 \text{ cm}^2$) sicher mittels Muffen und Klemmen montiert, und die gesamte elektronisch steuerbare Positionierungseinheit in Richtung des primären Röntgenstrahls ausgerichtet. Die Suche nach der maximalen Intensität in der Mitte des Anregungsstrahls, welche während den Messungen öfters durchgeführt werden mußte, wurde durch die Aufnahme von Spektren mit einer Meßzeit von je 10 s bewerkstelligt. Der Detektor konnte mit Hilfe der Probebühne bewegt werden. Es wurde sowohl in der horizontalen (x-) als auch in der vertikalen (y-)Achse (Achsen radial zum Strahldurchmesser) jene Position gesucht, in der die gemessene Intensität an einer repräsentativen Region des Anregungsspektrums ein Maximum aufwies.

Nach einigen Voruntersuchungen wurden folgende Messungen durchgeführt um festzustellen, wie hoch die Intensität der Strahlung, welche in den Detektor trifft, ist und welche Hilfsmittel (Filter und Blenden) für die Messungen verwendet werden müssen:

- Da nach den Voruntersuchungen feststand, daß eine einfache Schlitzblende zur Reduktion der Primärstrahlintensität nicht ausreichte, wurden alle weiteren Messungen mit einer Kreuzschlitzblende vorgenommen. Die Dimensionen dieser Blende wurden unter dem Mikroskop ausgemessen und ergaben ein rechteckiges Loch von $63 \times 27 \mu\text{m}^2$. Die Kreuzblende wurde am Detektor mit Hilfe eines Aluminiumzylinders, der eine Haltevorrichtung für die Blende aufwies, montiert. Der Zylinder selbst konnte über den Detektorfinger geschoben werden (Abb. 34). Die erste Meßserie wurde in einem Abstand von 62 mm zwischen dem Austrittsfenster der Polykapillare und der Kreuzblende durchgeführt. Der Detektor wurde zentriert (Position mit der maximalen Intensität) und ausgehend von dieser Position die x- und die y-Achse von +0,6 bis -0,6 mm in 0,2 mm Abständen vermessen. Es entstanden die Meßserien pri14a-g (vertikal) und pri13a-h (horizontal). Die Messungen wurden mit 25 kV und 0,02 mA durchgeführt. Die Meßzeit betrug 100 s pro Spektrum. Wie in Abb. 35 gezeigt werden kann, konnte das Intensitätsmaximum der Meßserie pri13 bei der Messung f gefunden werden. Die Spektren aus Abb. 35 wurden zum Vergleich des Spektrenprofils auf Spektrum f normiert.

Dies ist in Abb. 36 dargestellt. Man sieht, daß im niederenergetischen Bereich der Spektren (ansteigende Seite) die Profile identisch sind, während der Anteil an der höherenergetischen Strahlung im Intensitätsmaximum des Strahls (Spektrum f) am größten ist. Diese ungleiche Verteilung der Strahlungsanteile im Analysenspot (bei diesen Messungen nicht im Fokus) kommt dadurch zustande, daß aufgrund des Einfallswinkels (siehe Kap. 4.1.2) die höherenergetische Strahlung in den inneren Kapillaren der Polykapillare besser transportiert wird. Entsprechende analoge Beobachtungen konnten auch für die Meßserie pri14 gemacht werden.

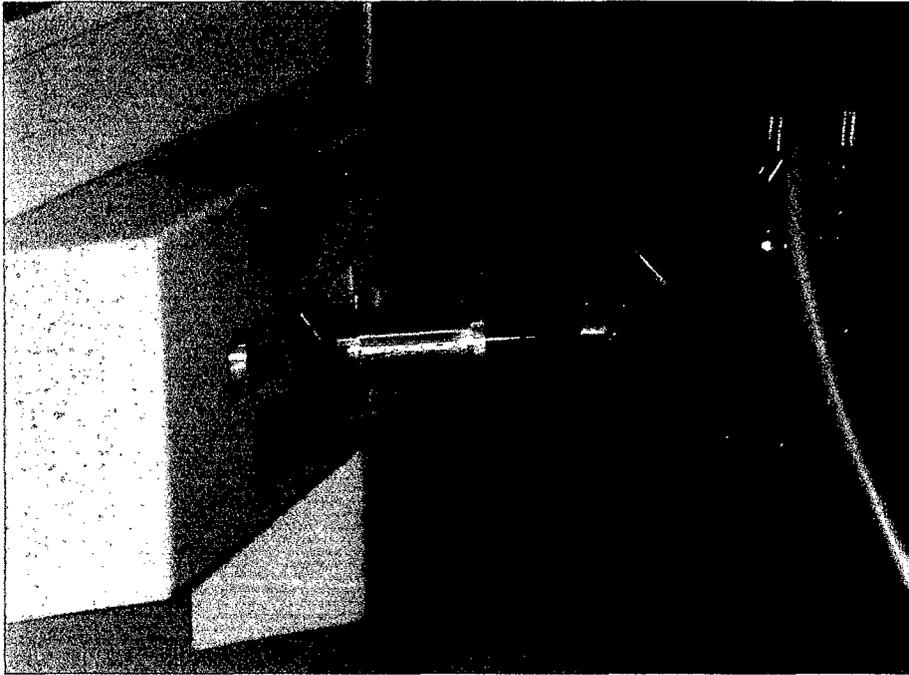


Abb. 34: Detektor mit Kreuzschlitzblende vor dem μ -RFA-Gerät COPRA

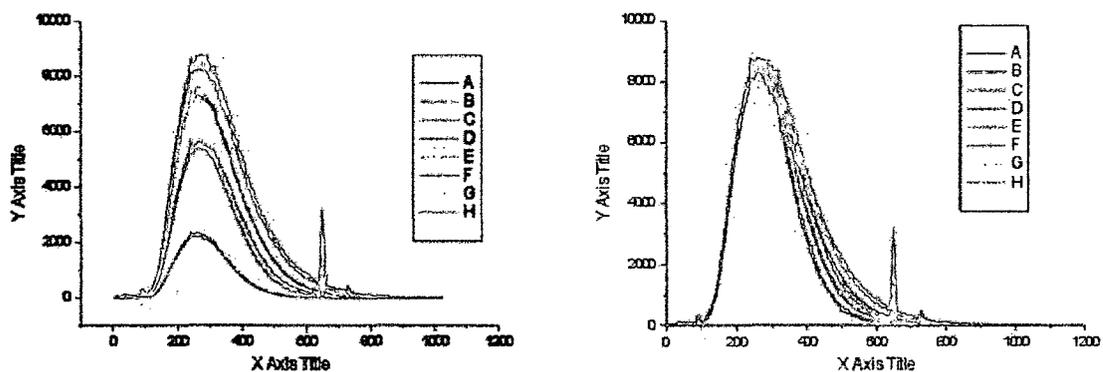


Abb. 35: Spektren der Meßserie pri13 (horizontal)

Abb. 36: Spektren der Meßserie pri13, normiert (horizontal)

Die Intensitätsverteilungen der Meßserien pri13 und 14 über die Abstände von der Position mit maximaler Intensität sind in den Abb. 37 und 38 gezeigt. Es wurden 3 Regions of Interest (ROIs) gesetzt:

- 1) über den gesamten Spektrenbereich,
- 2) im Bremsstrahlungsbereich und
- 3) über die Molybdän K_{α} -Linie.

Die Intensitäten wurden im Maximum aufeinander normiert. Da der Anteil der Bremsstrahlung überwiegt, zeigen die beiden ersten ROIs ein nahezu identisches Verhalten, wohingegen für die Mo K_{α} -Linie ein steiler Abfall der Intensität außerhalb der 0-Position gefunden werden kann. Dies ist gleichbedeutend mit der zuvor festgestellten Abnahme der höherenergetischen Anteile der Spektren bei Entfernung vom 0-Punkt.

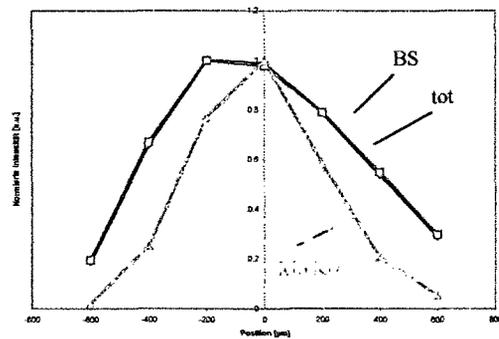
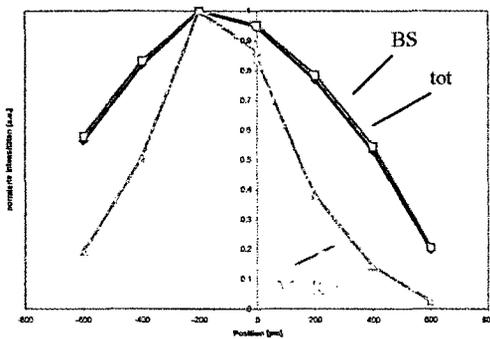


Abb. 37: ROIs der Meßserie pri13 gegen die Meßposition aufgetragen (horizontal) **Abb. 38:** ROIs der Meßserie pri14 gegen die Meßposition aufgetragen (vertikal)

Anschließend wurde die vordere Blende mittels der CCD-Kamera des COPRA-Gerätes in Focus gebracht (der Abstand Polykapillare zu Blende beträgt 39 mm + 8 mm bis zum Detektorfenster). Es folgten wieder Messungen mit einer Meßdauer von 100 s aber nur bei 10 kV und 0,02 mA, um aufgrund des geringen Abstands zum Detektor die Strahlintensität möglichst gering zu halten. Der Ausgangspunkt für die Messungen war wieder das Intensitätsmaximum. Diesmal wurde ein Bereich von $-200 \mu\text{m}$ bis $+200 \mu\text{m}$ in $20 \mu\text{m}$ Schritten sowohl horizontal, als auch vertikal abgescannt. Es entstanden die Meßserien 10pri1–24 für die vertikale Richtung, und 10pri1a–20a in die horizontale Richtung.

- Da weitere Messungen bei höheren Röhrensparnungen im Fokus und ohne Filter nicht möglich waren, mußte zusätzlich ein Si-Filter mit einer Dicke von $530 \mu\text{m}$ verwendet werden. Dieser konnte relativ einfach mit den bei dem μ -RFA-Gerät vorhandenen Filterhalteraufsätzen, welche direkt auf das Gehäuse der Polykapillare aufsteckbar sind, montiert werden.

Danach wurde der Detektor wieder ins Intensitätsmaximum justiert und es folgten die Meßserien 35pri1a–19a für die vertikalen Messungen von $+160 \mu\text{m}$ bis $-200 \mu\text{m}$ und 35pri1b–17b für die horizontalen Messungen von $+140 \mu\text{m}$ bis $-140 \mu\text{m}$. Beide wurden bei 35 kV, 0,02 mA und einer Meßzeit von je 100 s aufgenommen.

Nach dem gleichen Schema wurden auch die Meßserien 45pri2–21 (vertikal von $+160 \mu\text{m}$ bis $-200 \mu\text{m}$) und 45pri1a–18a (horizontal von $+160 \mu\text{m}$ bis $-160 \mu\text{m}$) durchgeführt. Lediglich die Röhrensparnung wurde auf 45 kV erhöht.

Auch bei 20 kV wurden nach dem obigen Schema ein vertikaler Scan ($+180 \mu\text{m}$ bis $-140 \mu\text{m}$) und ein horizontaler Scan ($+160 \mu\text{m}$ bis $-100 \mu\text{m}$) durchgeführt, wobei die Spektren 20pri2–19 bzw. 20pri1a–15a erhalten wurden.

Ein weiteres Spektrum wurde je bei 40 bzw. 50 kV aufgenommen.

Die erhaltenen Spektren im Intensitätsmaximum und mit den unterschiedlichen Anregungsspannungen sind in Abb. 39 zusammengestellt. Aufgrund der schlechten Durchlässigkeit der Polykapillare für höherenergetische Strahlung ändern sich die Spektren ab 35 kV Anregungsspannung nicht mehr sehr stark. Die Absorption der Strahlung durch den Si-Filter ist auch sehr gut zu sehen. Im niederenergetischen Bereich beträgt die Spektrenintensität ca. Null, lediglich das Rauschen kann beobachtet werden.

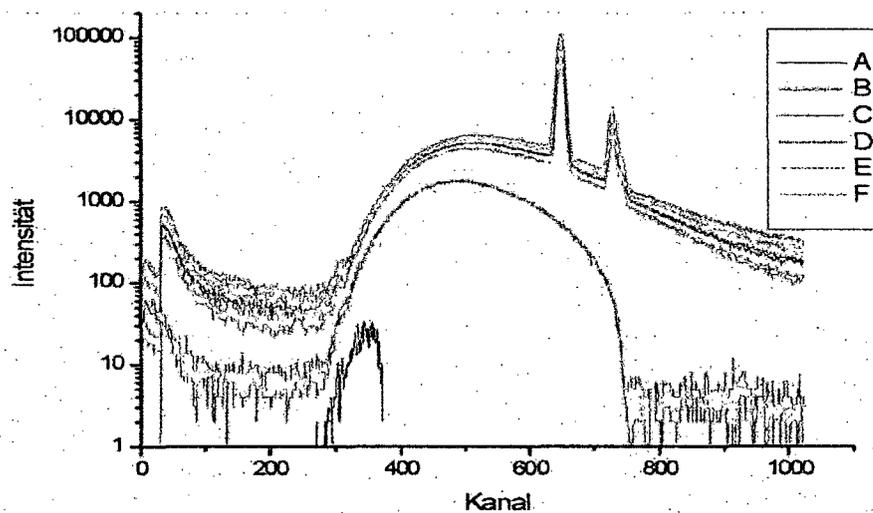


Abb. 39: Erhaltene Spektren bei der Messung im Fokus mit Kreuzblende und Si-Filter

- A 10 kV
- B 20 kV
- C 35 kV
- D 40 kV
- E 45 kV
- F 50 kV

- Danach wurden noch einzelne Spektren mit der Kreuzblende und dem Si-Filter in größerer Entfernung zum Detektor registriert. Diese Entfernung wurde genau ausgemessen und betrug exakt 60 mm vom Austrittsfenster der Polykapillare zum Eintrittsfenster des Detektors. Es wurden je 2 Spektren bei 20, 35 und 45 kV, 0,02 mA und einer Meßzeit von 100 s aufgenommen (20pri1b–2b, 35pri1c–2c und 45pri1b–2b).
- Anschließend wurden bei dem gleichen Abstand zum Vergleich die selben Spektren wie im oberen Punkt beschrieben, aber ohne Filter aufgenommen (20pri1c–2c, 35pri1d–2d und 45pri1c–2c). Diese Spektren waren für den Vergleich der Messungen mit und ohne Si-Filter bestimmt, da bei diesen der niederenergetische Bereich aufgrund der Absorption des Filtermaterials abgeschnitten ist.

4.6.1 Erstellung des Anregungsspektrums

Trotz der bereits diskutierten zahlreichen Messungen war die Erstellung des durch die Polykapillare modifizierten Anregungsspektrums mit erheblichen Problemen verbunden. Es mußten alle Effekte, die durch den Filter, die Luftabsorption, die Detektoreffizienz und durch Summenpeaks hervorgerufen wurden, berücksichtigt werden.

Sämtliche Berechnungen in dieser Hinsicht wurden von Dr. Giancarlo Pepponi durchgeführt. Es wurde versucht ein Anregungsspektrum für eine Röhrenspannung von 35 kV zu berechnen. Als erstes wurde eine radiale Verteilung des Spektrums implementiert, basierend auf den gemessenen horizontalen und vertikalen Achsen des Röntgenstrahls. Dann wurden die Korrekturen für die Absorptionen durch den Si-Filter und durch Luft durchgeführt. Diese basieren auf dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x)$$

$I(x)$	transmittierte Intensität
I_0	Anfangsintensität
μ	Massenabsorptionskoeffizient
x	Massenbelegung

Da außer I_0 alle Parameter bekannt sind, ist die Korrektur für beide Medien, Luft und Silicium, durch Einsetzen der entsprechenden Massenabsorptionskoeffizienten, welche der Literatur [43] entnommen wurden, in obige Gleichung möglich. Allerdings geht die Information über die Spektralverteilung im niederenergetischen Spektrenteil bei den Messungen mit Si-Filter durch die komplette Absorption dieser Strahlung verloren. Hier hilft auch keine Absorptionskorrektur. Dieser Teil des Spektrums wurde daher den filterlosen Messungen in 60 mm Entfernung von der Polykapillare entnommen. Der Spektrenteil wurde wieder auf Luftabsorption korrigiert, danach aber nur noch in der Intensität dem mit Filter im Fokus gemessenen modifizierten Spektrum angepaßt und an dieses im niederenergetischen Bereich angefügt. Diese Vorgehensweise erwies sich aber als zu sehr fehlerbehaftet und schlußendlich wurde für diesen Bereich das durch WinAxil berechnete Spektrum angefügt, indem es wieder in der Intensität an das restliche Spektrum angepaßt wurde. Dies konnte aufgrund der Tatsache durchgeführt werden, daß der niederenergetische Strahlungsanteil durch die Polykapillare kaum verändert wird.

Für die Korrektur der Summenpeaks wurde das inverse Verhältnis zwischen den Counts der Mo K_α -Linie und den Counts im zugehörigen Summenpeak verwendet. Dieser Wert wurde den Zählraten der Kanäle des gesamten Spektrums angepaßt. Wegen der geringen Zählwerte des Bremsspektrums müßte jedoch nochmals geprüft werden, ob eine konstante Reduktion um diesen Faktor zulässig ist. Durch die Durchführung dieser Korrektur könnte der steile Abfall der Zählrate im hochenergetischen Teil des berechneten Spektrums (Abb. 40) erklärbar sein. Ein Vergleich mit dem bei der EDXRS Konferenz in Alghero, Italien, Juni 2004, von Roman Padilla präsentierten MC Code wäre hier interessant. Hier werden für die Berechnung die an Streukörpern gemessenen Primärspektren verwendet.

Da die Detektoreffizienz für die unterschiedlichen Energien bekannt ist, konnte auch dieser Effekt korrigiert werden. Das in dieser Art berechnete Anregungsspektrum, aufbereitet für den Import in WinAxil (Mo K- und L-Linien separiert) befindet sich in Anhang 2.

4.6.2 Standardlose Analyse mit WinAxil unter Verwendung des experimentellen Anregungsspektrums

Für den Vergleich der Qualität der beiden Anregungsspektren, dem experimentellen und dem durch WinAxil berechneten, wurden Bronze- und Messingstandards unter Verwendung der standardlosen Fundamentalparametermethode mittels WinAxil ausgewertet. Die experimentellen Spektren wurden für eine Luftdistanz Probe – Röntgenröhre (entspricht in diesem Fall dem Austrittsfenster der Polykapillare) von 3,9 cm berechnet, wohingegen für das mit WinAxil berechnete Anregungsspektrum die Gesamtdistanz von 16,05 cm zur Berechnung verwendet werden muß. Die übrigen Parameter sind für beide Methoden die selben.

Die mit diesen Berechnungen erhaltenen Ergebnisse gemeinsam mit der bekannten Zusammensetzung der Standards befinden sich in Tab. 25. Für die Berechnungen wurde der standardlose Fundamental-Parameter-Modus gewählt. Es wurden Sekundärfluoreszenzeffekte berücksichtigt und die Ergebnisse wurden auf 100 % normiert. Die Ergebnisse in Tab. 25 zeigen, daß keine nennenswerten Verbesserungen der Werte durch die Verwendung von unterschiedlichen Anregungsspektren erzielt werden. Obwohl, wie in Abb. 40 gezeigt wird, der Verlauf der beiden zur Berechnung verwendeten Spektren unterschiedlich ist, kann der minimale Unterschied in den berechneten Konzentrationen durch die Normierung der Gesamtkonzentration auf 100% erklärt werden. Somit ist auch die Absolutkonzentration nicht von Bedeutung und es konnte das durch WinAxil berechnete Spektrum durch einen Faktor 10.000 dividiert werden um die Spektren vergleichen zu können (Abb. 40).

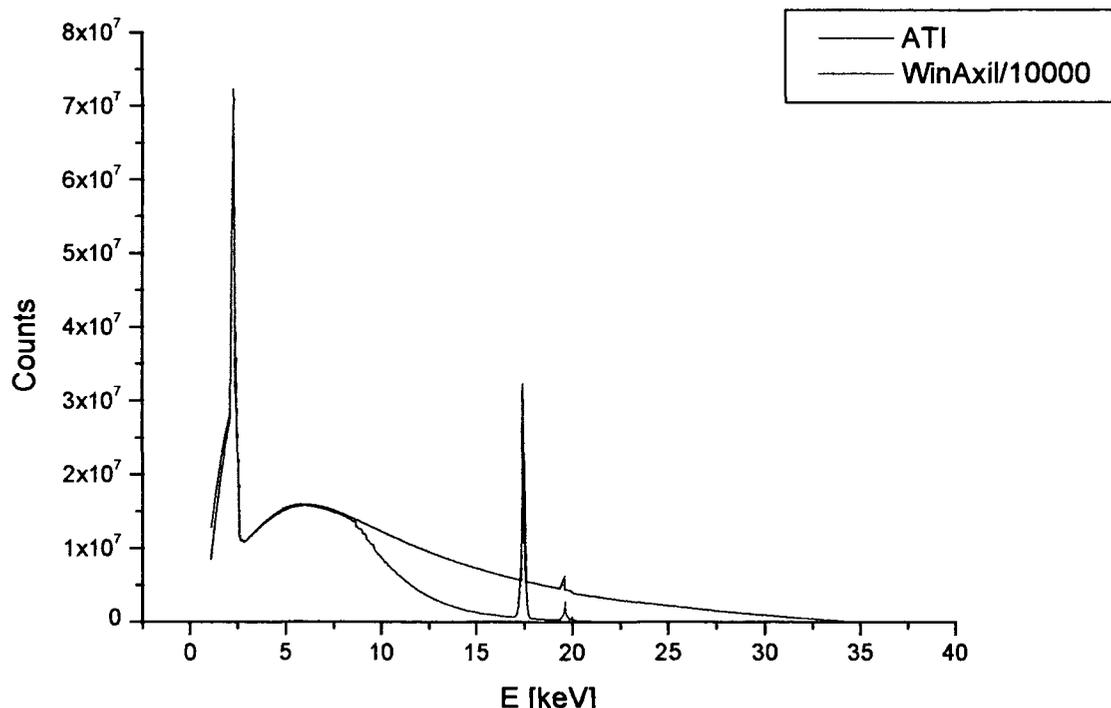


Abb. 40: Vergleich der unterschiedlichen Anregungsspektren

ATI	aufgrund der Messungen am Atominstitut berechnetes Spektrum
WinAxil/10000	das durch die Software WinAxil berechnete Spektrum dividiert durch 10.000, um es in seiner Intensität dem ATI-Spektrum anzupassen und einen direkten Vergleich zu ermöglichen

Linie	Soll- Werte	MW WinAxil	MW ATI	Std. Abw. WinAxil	Std. Abw. ATI
Cu/Sn-Referenz 293					
Pb L α	100ppm	363ppm	345ppm	34ppm	34ppm
Sn L α	4.96%	6.48%	6.24%	0.17%	0.17%
Cu K α	94.89%	93.03%	93.26%	0.06%	0.06%
Fe K α	260ppm	383ppm	370ppm	52ppm	50ppm
Zn K α	0.04%	0.20%	0.20%	0.00%	0.00%
Ni K α	0.12%	0.23%	0.22%	0.01%	0.01%
Cu/Sn-Referenz 304					
Pb L α	0.46%	0.19%	0.18%	0.01%	0.01%
Sn L α	9.67%	11.97%	11.58%	0.20%	0.20%
Cu K α	86.48%	85.12%	85.50%	0.07%	0.07%
Fe K α	350ppm	347ppm	337ppm	70ppm	65ppm
Zn K α	2.99%	2.48%	2.51%	0.01%	0.01%
Ni K α	0.12%	0.18%	0.18%	0.01%	0.01%
Cu/Sn Referenz 477					
Pb L α	530ppm	475ppm	457ppm	40ppm	40ppm
Sn L α	7.15%	8.87%	8.57%	0.20%	0.20%
Cu K α	91.24%	89.88%	90.18%	0.07%	0.07%
Fe K α	710ppm	782ppm	757ppm	63ppm	60ppm
Zn K α	0.75%	0.79%	0.80%	0.01%	0.01%
Ni K α	0.12%	0.34%	0.33%	0.01%	0.01%
Referenz DM					
Pb L α	600ppm	845ppm	808ppm	67ppm	52ppm
Sn L α	0.40%	0.70%	0.67%	0.20%	0.20%
Cu K α	83.40%	88.15%	88.10%	0.08%	0.08%
Zn K α	14.80%	10.71%	10.79%	0.02%	0.02%
Referenz MS63					
Cu K α	63.00%	68.79%	68.55%	0.07%	0.07%
Zn K α	37.00%	31.21%	31.45%	0.04%	0.04%
Tracor-Reinkupfer					
Cu K α	100.00%	100.00%	100.00%	0.06%	0.06%

Tab. 25: Elemente in verschiedenen Referenzproben. Die Werte wurden unter Verwendung der unterschiedlichen Anregungsspektren aus den Messungen mit Hilfe von WinAxil berechnet.

Die Analysenergebnisse in Tab. 25 zeigen, daß das Anregungsspektrum anscheinend keinen so großen Beitrag bei der quantitativen Auswertung mit WinAxil spielt wie angenommen wurde, oder bei der WinAxil Anpassung Veränderungen vorgenommen wurden, die nicht kontrolliert werden können.

Aufgrund der Spektren in Abb. 40 würde man annehmen, daß die selben Linienintensitäten im Bereich zwischen 10 und 35 keV mit dem experimentellen Spektrum stärker gewichtet werden sollten, da sie mit niedriger Intensität angeregt wurden. Dieser Effekt ist aber in Tab. 25 nicht beobachtbar. Die Auswertung v.a. der Sn L-Linien führt zu schlechten

Analysenergebnissen, aber auch Interelementeffekte, wie sie bei hohen Cu/Zn-Konzentrationen vorkommen, werden anscheinend nicht entsprechend berücksichtigt (Referenzen DM und MS63). Hier sollte mit einer anderen Software geprüft werden, ob die Spektralverteilung oder der Code schuld ist. Wie aufgrund der Analysenresultate in Tab. 25 ersichtlich ist, wirkt sich ein Fehler bei der Berechnung der Konzentration des Hauptelements durch die Normierung der Konzentrationen auf 100% auch entsprechend auf die berechneten Konzentrationen der restlichen Elemente aus.

Ein weiterer Faktor, der im Zusammenhang mit den Analysenergebnissen in Tab. 25 berücksichtigt werden muß, ist der Primärstrahlungsanteil der für die Anregung der einzelnen Linien verantwortlich ist. Die Pb L_3 -Linie mit ihrer Kante bei 13.044 keV wird fast ausschließlich durch die Mo K_α -Strahlung (17.440 keV) der Röhre angeregt werden, während die Anregung der Cu K-Linien sowohl durch den Bremsstrahlungsanteil, als auch die Mo K_α -Strahlung zu etwa gleichen Teilen erfolgen wird. Bei der Analyse von Gläsern allerdings, deren Hauptelemente Na, Al, Si und Ca sind, ist für die Anregung fast nur noch der Bremsstrahlungsanteil des Primärspektrums verantwortlich, wodurch für die quantitative Analyse die Wahl zwischen den beiden hier verwendeten Primärspektren nicht mehr so ins Gewicht fällt.

4.7 Vergleich zweier Geräte mit Mono- und Polykapillare

Ein Nachfolgemodell des im Zuge des COPRA-Projektes gebauten μ -RFA-Geräts wurde vom Cultural and Educational Technology Institute in Xanthi/Griechenland erworben. Dieses Gerät besitzt die gleichen Komponenten wie jenes am Institut für Wissenschaften und Technologien in der Kunst, Akademie der bildenden Künste in Wien. Während das Wiener Modell aber mit einer Polykapillare ausgestattet ist, besitzt das griechische Modell eine Monokapillare, mit der ein Durchmesser des Röntgenprimärstrahls $< 150 \mu\text{m}$ erzielt werden kann. In einer Kooperation der beiden Institute konnten die beiden Geräte mit den unterschiedlichen Röntgenoptiken verglichen werden. Die Untersuchungsergebnisse wurden im Rahmen der 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, 23.-27. September 2003 in Thessaloniki präsentiert und publiziert [39]. Die Publikation befindet sich in Anhang 3.

5 Das Rasterelektronenmikroskop JSM 6400

Bei dem für die Analysen an den antiken Gläsern verwendeten REM/EDS handelt es sich um das Gerät JSM 6400 der Firma JEOL, welches sich am Institut für chemische Technologien und Analytik der TU Wien befindet. Bei dem energiedispersiven System der Fa. EDAX, Mahwah, USA, ist ein Super-UTW-Sapphire Detektor in Kombination mit der Software EDAX Genesis 3.6 in Verwendung.

5.1 Das EDAX-ZAF-Quantifizierungsprogramm

Für die Auswertung der energiedispersiven Röntgenspektren wurde das EDAX-ZAF-Quantifizierungsprogramm verwendet [45]. Hierbei wird an einem Spektrum zuerst eine qualitative Analyse der vorhandene Elemente durchgeführt, daran anschließend der Untergrund generiert und dieser von den Bruttopeaks der detektierten Elemente abgezogen. Aus den Nettointensitäten werden die Elementkonzentrationen unter Berücksichtigung der Ordnungszahl der vorhandenen Elemente und der Absorptions- und Fluoreszenzphänomene berechnet [36]. Somit gilt für die Konzentration eines Elementes X in der Probe:

$$c_x = c_{x,st} \times I_x / I_{x,st} \times Z \times A \times F$$

c_x	Konzentration des Elements X in der Probe
$c_{x,st}$	Konzentration des Elements X im Standard
I_x	Intensität der charakteristischen Strahlung des Elements X in der Probe
$I_{x,st}$	Intensität der charakteristischen Strahlung des Elements X im Standard
Z	Ordnungszahlkorrektur bzw. „Z“-Korrektur
A	Absorptionskorrektur bzw. „A“-Korrektur
F	Fluoreszenzkorrektur bzw. „F“-Korrektur

Die Korrekturfaktoren Z, A und F hängen von der Konzentration aller Elemente in der Probe ab:

- Z beschreibt die in der Probe erzeugten Röntgenstrahlen
- A drückt aus, welcher Anteil davon die Probe verläßt
- F gibt an wieviel Strahlung durch Sekundärfluoreszenz zusätzlich erzeugt wird.

Für die *Ordnungszahl-Korrektur* müssen verschiedene Effekte in Betracht gezogen werden. Die Anzahl der in einem Wegstück in der Probe entstehenden Röntgenquanten ist abhängig von der Dichte der Matrix, der Konzentration des Elements x und seiner Massendichte, sowie von der Fluoreszenzausbeute und des Wirkungsquerschnittes. Der (energieabhängige)

Wirkungsquerschnitt gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Elektron das Atom in der entsprechenden Schale ionisiert. Die Fluoreszenzausbeute ω ist die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Röntgenquant (und damit kein Auger-Elektron) entsteht. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das Elektron entlang seines Weges durch die Probe kontinuierlich an Energie verliert. Dieser Energieverlust dE pro Wegstrecke ds kann näherungsweise durch folgende Formel beschrieben werden:

$$\frac{dE}{ds} = \text{const.} \times \frac{1}{E} \times \frac{Z}{A} \times \ln\left(\frac{E}{11,5 \times Z}\right)$$

Da zum Energieverlust jedes Element in der Probe beiträgt, muß noch über alle Elemente i (gewichtet nach ihren Konzentrationen) summiert werden.

$$\frac{dE}{ds} = \sum c_i \times \left(\frac{dE}{ds}\right)_i$$

Da der Energieverlust der Elektronen von der Ordnungszahl Z abhängt, ergibt sich die Bezeichnung „Ordnungszahl-Korrektur“ bzw. „Z-Korrektur“.

Die *Absorptionskorrektur* berücksichtigt, daß die in der Probe erzeugten Röntgenquanten durch die Matrix absorbiert werden können. Durchläuft der Röntgenstrahl einen Weg d , so nimmt die Intensität der einfallenden Strahlung (P_0) exponentiell ab, wie die nachfolgende Gleichung beschreibt:

$$P = P_0 \times e^{-\mu \times d}$$

μ Absorptionskoeffizient
 P Strahlungsintensität nach einer Wegstrecke d

Der Absorptionskoeffizient μ hängt vom Material und von der Energie E der Röntgenstrahlung ab. Im allgemeinen kann Röntgenstrahlung höherer Energie Materie besser durchdringen und μ nimmt ab. Im Bereich der Absorptionskante nimmt μ hingegen sprunghaft zu, da die Energie der Röntgenstrahlung gerade ausreicht, um eine entsprechende Atomschale zu ionisieren. Zur Absorption trägt jedes in der Probe vorhandene Element bei. Für den Absorptionskoeffizienten μ muß daher ein mittleres μ berechnet werden. Der Koeffizient für die Absorptionskorrektur ist im allgemeinen der wichtigste, da er den größten Beitrag liefert.

Die *Fluoreszenzkorrektur* muß durchgeführt werden, da die in der Probe erzeugte Röntgenstrahlung (charakteristische oder Bremsstrahlung) selbst wieder Atome ionisieren kann, die ihrerseits charakteristische Röntgenquanten aussenden. Dieser Sekundärvorgang trägt die Bezeichnung *Röntgenfluoreszenz*. Die anregende Strahlung muß mindestens die Ionisierungsenergie des anzuregenden Atoms besitzen. Die von diesem Atom in Folge emittierte Energie ist geringer als jene der anregenden Strahlung. Besonders hohe Sekundär-röntgenintensitäten einer bestimmten Linie werden dann erzeugt, wenn die Energie der anregenden Strahlung energetisch leicht oberhalb der Ionisierungsenergie der entsprechenden Schale eines Elements liegt.

Da die Zusammensetzung der Probe zu Beginn nicht bekannt ist, können auch sämtliche Korrekturfaktoren nicht berechnet werden. Die Bestimmung der Korrekturfaktoren startet mit Näherungswerten und erfolgt weiters durch Iteration bis sich die Konzentrationen nicht mehr ändern und die Lösung als konsistent angesehen werden kann. Im allgemeinen ist der Einfluß der Z- und F-Korrektur relativ gering. Ihre Korrekturkoeffizienten liegen somit nahe bei 1.

5.2 Erstellung einer geeigneten Methode zur quantitativen Auswertung der REM/EDS-Messungen von Glas

Für die quantitative Analyse mit dem EDAX-ZAF-Quantifizierungsprogramm ist eine ausreichende Intensität der gemessenen Spektren notwendig, welche durch Aufnahmezeiten von 200 s Livetime garantiert werden kann. Die Amplifiertime liegt hierbei bei 100 µs und die Deadtime bei 30%. Dies sind Einstellungen, welche von der Firma EDAX empfohlen werden und daher die Grundlage für die weitere Auswahl der Meßparameter bildeten. Die Stromstärke des Elektronenstrahls muß so eingestellt werden, daß eine Totzeit von 30% nicht überschritten wird. Dies entspricht in etwa einer Countrate (Zählrate) des Detektors von 1000 cps.

Für die quantitative Auswertung der Glasanalysen wurde die Güte der standardlosen Auswertung mit dem EDAX ZAF Quantifizierungsprogramm getestet. Hierfür wurde der Danone Standard N3 (Tab. 6, ein Kalk-Natron-Silikatglas) verwendet. Für die Bestimmung der optimalen Anregungsspannung wurden Messungen bei 10, 15 und 20 kV durchgeführt. Die Auswertung erfolgte unter Berechnung der Elementoxide und Normierung auf 100%. Die Ergebnisse sind in Tab. 26 zusammengefaßt. Das REM/EDS-Spektrum von Danone-Standard N3, gemessen bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV ist in Abb. 41 wiedergegeben.

Element	gegeben	10 kV	rel. Fehler	15 kV	rel. Fehler	20 kV	rel. Fehler
Na ₂ O	12,71	10,92	-14	11,51	-9	11,06	-13
MgO	1,14	1,36	+19	1,28	+12	1,3	+14
Al ₂ O ₃	1,57	1,74	+11	1,77	+13	1,91	+21
SiO ₂	72,1	72,93	+1,2	73,1	+1,4	73,4	1,8
K ₂ O	0,54	0,74	+37	0,62	+15	0,69	+28
CaO	10,98	9,82	-11	9,79	-11	10,13	-8
Cr ₂ O ₃	0,212	1,18		0,49	+131	0,62	+192
Fe ₂ O ₃	0,462	1,3		0,86	+86	0,9	+95

Tab. 26: Auswertung der REM/EDS-Messungen von Danone-Standard N3, erhalten bei unterschiedlicher Beschleunigungsspannung [Massen%].

Wie aus Tab. 26 hervorgeht, ist die Übereinstimmung der Analyseergebnisse mit der Nominalkonzentration für alle Beschleunigungsspannungen etwa gleich gut. Die Nachweisgrenze liegt aber für Chrom in allen 3 Fällen unterhalb der in der Probe tatsächlich vorhandenen Konzentration. Da für die Messungen bei 10 kV angenommen werden kann, daß

Elemente wie Chrom oder Eisen auch bei höheren Konzentrationen nicht optimal angeregt werden, ist diese Methode nicht besonders gut für die Analyse von Glas geeignet. Die Ergebnisse für die Messungen bei 15 und 20 kV sind vergleichbar. Es konnte jedoch auch hier bei der Auswertung der Elemente Fe und Mn, welche in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, keine Verbesserung der Ergebnisse für die Messungen bei 20 kV festgestellt werden. Da die, für die Messungen mit REM/EDS wichtigen Elemente (Na, Mg, Al und Si) aber schon bei 15 kV ausreichend angeregt werden, wurden alle weiteren Messungen bei dieser Spannung durchgeführt.

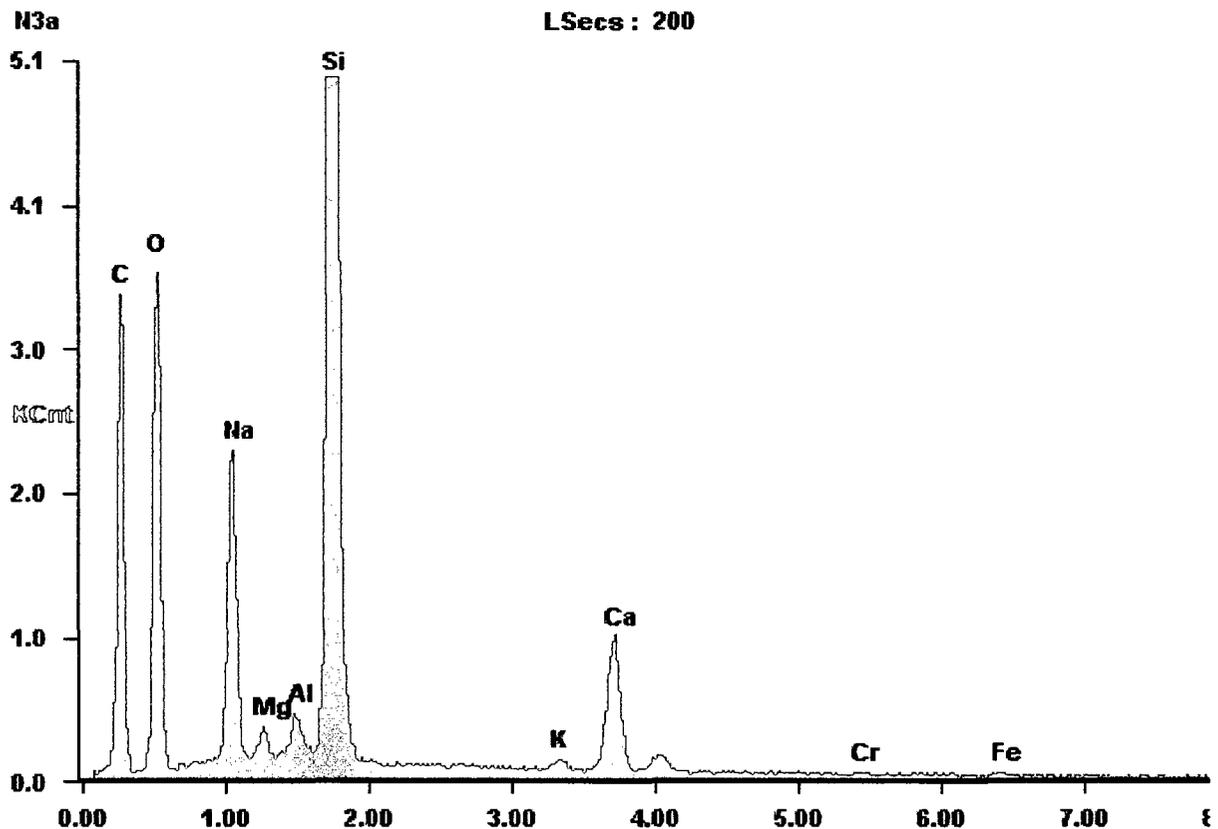


Abb. 41: REM/EDS-Spektrum von Danone-Standard N3 bei 15 kV Beschleunigungsspannung

Zur Untergrundkorrektur sind 3 unterschiedliche Methoden möglich, ein automatisch berechneter Untergrund, ein manuell gesetzter Untergrund und ein sogenannter Concentration Background. Diese dritte Untergrundart berücksichtigt die Absorptionskanten der Elemente und wurde speziell für Glasanalysen entwickelt. Das Spektrum von Danone-Standard N3 wurde mit allen 3 möglichen Untergrundmodellen gefittet, welche in den Abb. 42 - 44 dargestellt sind. Ein Vergleich der Abbildungen zeigt, daß die manuelle Anpassung des Untergrunds (Abb. 43) sowohl gegenüber dem automatisch generierten (Abb. 42) als auch dem Concentration Background (Abb. 44) bessere Resultate liefert. Da beim automatisch generierten Untergrund im vorderen Spektrenbereich eine lineare Anpassung erfolgt, ist beim Concentration Background ein besserer Fit festzustellen. Im hinteren (hochenergetischen) Teil des Spektrums können aber bei der manuellen Anpassung noch weitere Korrekturen vorgenommen werden, so daß für die nachfolgenden Quantifizierungen auch diese Methode verwendet wurde.

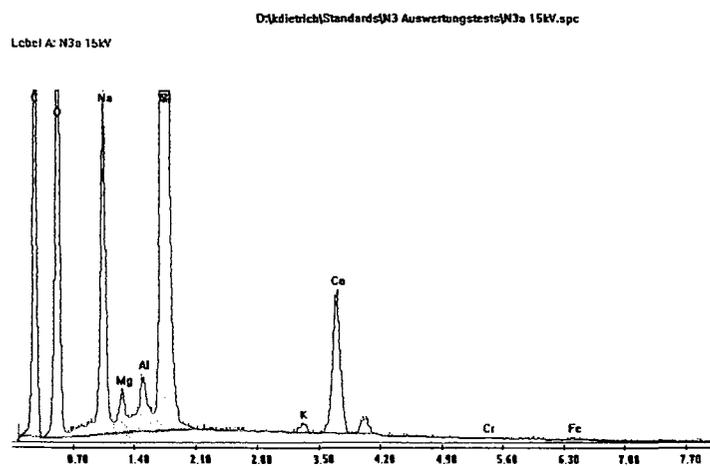


Abb. 42: Automatischer Background

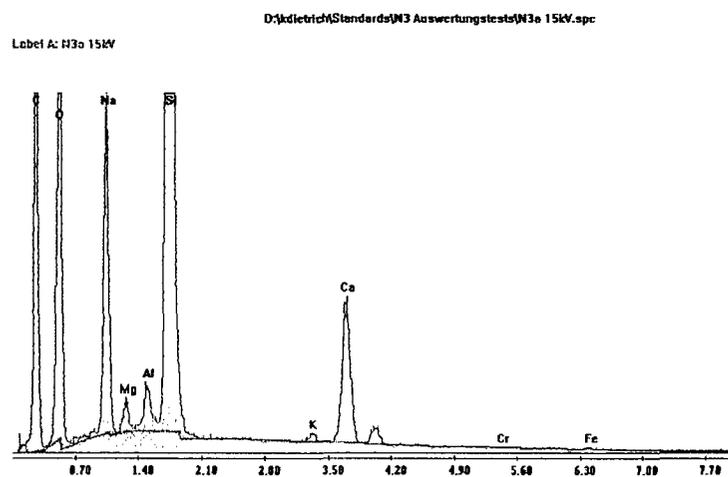


Abb. 43: Concentration Background

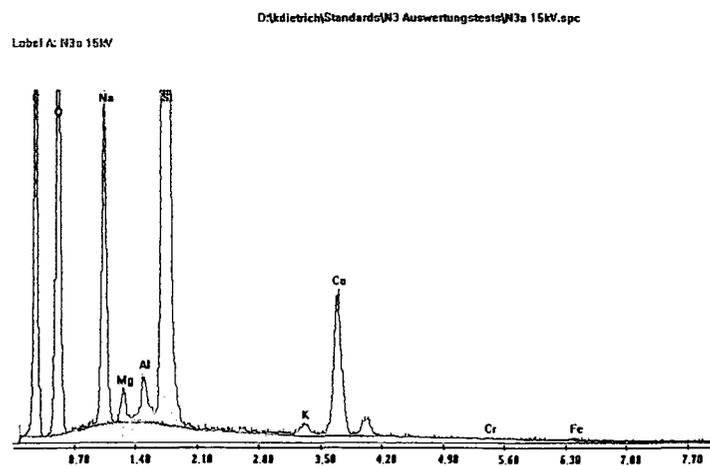


Abb. 44: Manueller Background

Bei der quantitativen Auswertung der Spektren stehen im EDAX-ZAF-Quantifizierungsprogramm 3 Möglichkeiten zur Verfügung:

- Standardlose Quantifizierung
- Quantifizierung mit einem Mehrkomponenten-Standard
- Quantifizierung mit einem Reinelement-Standard

Für die standardlose Auswertung gibt es wieder 3 unterschiedliche Methoden: die Berechnung als *Oxidkonzentrationen*, die Berechnung des Sauerstoffanteils *by difference* und die Berechnung der *Elementkonzentrationen*. Um hier die optimale Methode zu finden, wurden die Messungen von Standard N3 nach allen drei verschiedenen Arten berechnet. Die Ergebnisse befinden sich in Tab. 27.

Standard	gegeben		berechnet als					
	Oxide	Elemente	Oxide	Fehler	Elemente O by Diff.	Fehler	Elemente	Fehler
Danone N3								
O		46,29			47,00	+1,5	33,03	-28,7
Na	12,71	9,46	11,51	-9,4	8,61	-9,0	10,21	+7,9
Mg	1,14	0,688	1,28	+12	0,71	+3,2	0,88	+27,9
Al	1,57	0,83	1,77	+13	0,87	+4,8	1,09	+3,3
Si	72,1	33,71	73,1	+1,4	34,77	+3,1	44,26	+31,3
K	0,54	0,45	0,62	+15	0,43	-4,4	0,56	+3,7
Ca	10,98	7,85	9,79	-10,8	7	-10,8	9,16	+16,7
Fe	0,462	0,323	0,86	+86	0,46	+42,4	0,6	+85,8

Tab. 27: Auswertung der REM/EDS-Messungen von Danone-Standard N3 mit den 3 Auswertungs-modellen der standardlosen Quantifizierung [Massen%].

Aus Tab. 27 kann entnommen werden, daß die Auswertungen der Analyten als Elementoxide gute Übereinstimmungen mit den Nominalwerten liefern. Aber auch bei der Berechnung als Elementkonzentrationen unter Berücksichtigung des Sauerstoffs als *Matrix by Difference* werden gute Resultate erzielt. Eine ganz schlechte Übereinstimmung mit den gegebenen Werten erhält man, wenn man auch den Sauerstoffgehalt aus dem Spektrum berechnet. Diese Beobachtung ist aber nicht unerwartet, da die Querschliffe mit Kohlenstoff bedampft werden und daher die Sauerstoffstrahlung stark absorbiert wird.

Anregungsspannung	15 kV
Livetime	200 s
Amplifizierte	100 µs
Deadtime	30% (ca. 1000 cps)
Auswertung	Elementoxide (normiert auf 100 %)
Untergrundkorrektur	manuell
Arbeitsabstand	15 mm
Vergrößerung	250x
(Analysenfläche)	480 x 350 µm

Tab. 28: Zusammenstellung der Meß- und Auswertungsparameter für die REM/EDS-Messungen der Standard- und Ephesos-Gläser

Die verwendeten Meß- und Auswertungsparameter sind in Tab. 28 zusammengestellt. Für die Analyse wurde eine Analysenfläche von 480 x 350 µm gewählt, um einerseits Inhomogenitäten der Glaszusammensetzung auszugleichen und andererseits das bei Punktanalysen oft beobachtete "Verdampfen" der alkalischen Glasbestandteile unter dem Elektronenstrahl zu vermeiden.

Zur Bestimmung der Qualität der Auswertung mit den oben angeführten Parametern wurden an den Standards Danone N3 und N2, sowie NIST SRM 610, je 5 Messungen (a-e) durchgeführt. In Tab. 29 sind sowohl die für die Einzelauswertung erzielten Resultate, als auch die Mittelwerte den Nominalkonzentrationen gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, daß innerhalb einer Meßserie an einem Standard die berechneten Konzentrationen nur sehr geringe Schwankungen zeigen. Zusätzlich sind in Tab. 29 aber auch die prozentuellen relativen Fehler in Bezug auf die Nominalkonzentrationen angegeben.

Element	gegeben	a	b	c	d	e	MW	Fehler
Standard N2								
Na ₂ O	13,25	12,21	11,95	12,08	12,3	12,02	12,11	-8,6
MgO	0,75	0,87	0,91	0,92	0,85	0,93	0,90	+20,0
Al ₂ O ₃	2,15	2,37	2,32	2,43	2,43	2,35	2,38	+10,7
SiO ₂	71,1	72,54	72,82	72,66	72,6	72,8	72,68	+2,2
SO ₃	0,077	0,39	0,5	0,43	0,38	0,62	0,464	+502,6
K ₂ O	1,14	1,19	1,15	1,09	1,13	1,13	1,14	0,0
CaO	11,11	10,41	10,36	10,39	10,31	10,16	10,33	-7,0
Standard N3								
Na ₂ O	12,71	12,03	11,82	11,98	12,05	12,03	11,98	-5,7
MgO	1,14	1,29	1,33	1,19	1,2	1,35	1,27	+11,4
Al ₂ O ₃	1,57	2,03	1,83	1,78	1,88	1,84	1,87	+19,1
SiO ₂	72,1	73,87	74,3	74,49	74,27	74,04	74,20	+2,9
SO ₃	0,056	0,53	0,31	0,28	0,45	0,53	0,42	+650,0
K ₂ O	0,54	0,61	0,59	0,49	0,61	0,61	0,58	+7,4
CaO	10,98	9,64	9,82	9,8	9,54	9,6	9,68	-11,8
Standard SRM 610								
Na ₂ O	14	12,85	12,98	13	13,02	13,06	12,92	-7,7
Al ₂ O ₃	2	2,2	2,25	2,09	2,21	2,13	2,23	+11,5
SiO ₂	72	72,43	72,76	72,64	72,02	72,07	72,60	+0,8
K ₂ O	0,046	0,16	0,16	0,19	0,23	0,28	0,16	+247,8
CaO	12	10,4	10,56	10,54	10,57	10,49	10,48	-12,7
CoO	0,039	1,17	0,59	0,63	1,08	0,84	0,88	+2156,4
PbO ₂	0,043	0,16	0,17	0,29	0,26	0,38	0,165	+283,7

Tab. 29: Analysenergebnisse der Standardmessungen (Einzelmessungen a-e und Mittelwerte) in Massen% und zugehörige Fehler in % relativ zum Nominalwert

Die Abweichungen in Bezug auf die Natriumoxidwerte in Tab. 29 betragen maximal ca. 9% relativ. Für Aluminiumoxid beträgt der Fehler maximal 11,5% relativ, für Siliciumoxid wurde ein maximaler Fehler von ca. 3% relativ gefunden, ein Wert der mit dem Fehlerbereich der µ-RFA übereinstimmt (siehe Kap. 4.5). Auch der Fehler für die Kaliumoxidkonzentrationen ist

mit jenem der μ -RFA in etwa vergleichbar, wohingegen der Fehler für die berechneten Calciumoxidkonzentrationen bei den REM/EDS-Messungen schon viel höher ist und bis zu ca. 13% relativ betragen kann im Gegensatz zu 3% relativ bei der μ -RFA. Magnesiumoxid ist in Konzentrationen um 1% in den Glasstandards vorhanden und mittels REM/EDS mit einem Fehler von bis zu 20% detektierbar. Die Schwefelkonzentrationen liegen bei den analysierten Gläsern durchwegs unterhalb der Nachweisgrenze. Dies gilt auch für die Elemente Cobalt und Blei.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die standardlose Auswertung der Gläser zufriedenstellende Ergebnisse liefert, sofern die Konzentrationen der analysierten Elemente in der Probe mindestens 0,5% betragen. Da aber v.a. bei den Calciumkonzentrationen mit der μ -RFA bessere Ergebnisse erzielt werden können und für Silicium und Kalium die Fehlerbereiche der quantitativen Analysen der μ -RFA und der REM/EDS übereinstimmen, scheint die in Kap. 4.5 vorgestellte Quantifizierungsmethode der μ -RFA der Glasproben auch von dieser Seite her gerechtfertigt zu sein. Es können daher die Konzentrationen für die Elemente Na, Mg, Al, S, P und Cl aus den REM/EDS-Messungen genommen und mit den Analysenergebnissen der μ -RFA für die restlichen Elemente kombiniert bzw. normiert werden.

5.2.1 Kombination der Ergebnisse der REM/EDS- und μ -RFA-Messungen

Bezugnehmend auf Kap. 4.5 wurde überprüft, ob eine Normierung der Werte aus Tab.16 auch mit den aus den REM/EDS-Messungen erhaltenen Konzentrationswerten für Danone Standard N3 ähnlich gute Werte liefert wie Tab 24. Da die Bildung der Differenz $100 - c_{\text{Na}_2\text{O}} - c_{\text{MgO}} - c_{\text{SO}_3} - c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 84,454\%$ (experimentell) beträgt statt der aus den Nominalwerten berechneten 84,524%, kann davon ausgegangen werden, daß die erhaltenen Werte vergleichbar sind, sodaß auf die genaue Angabe der berechneten Konzentrationswerte verzichtet werden kann. Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß auch bei den Messungen an den unbekanntem Proben die in Kap. 4.5 vorgestellte Methode mit Erfolg eingesetzt werden kann. Für die Glasproben aus Ephesos heißt dies speziell:

- Analyse der Elementoxide von Na, Mg, Al, S und von Cl mittels REM/EDS.
- Bildung der Differenz $100 - \sum c_{\text{Na-Cl}}(\text{REM/EDS})$

Normierung der restlichen Elemente aus den μ -RFA-Messungen auf diesen Differenzbetrag.

5.3 Analyse der Korrosionsschichten von Gläsern mittels REM/EDS

Wie bereits in Kap. 2.4 ausgeführt werden konnte, weisen die Ephesos-Gläser zum Großteil eine Korrosionsschicht auf ihrer Oberfläche auf, die als Folge der mehrere Jahrhunderte andauernden Lagerung der Objekte im feuchten Boden entstanden ist. Um diese Oberflächenschicht zu charakterisieren, wurden bei den Querschliffen der Gläser H1G42 und 43 (f und k) sowohl das intakte Glasinnere als auch die Korrosionszonen untersucht. Diese Analysen wurden aber mit den früher am REM Jeol JSM 6400 verwendeten EDS der Fa. Link

(Typ eXL) durchgeführt und die Spektren mit Hilfe des Quantifizierungsprogramms ZAF4/FLS ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 30 zusammengefaßt und zeigen eine starke Verarmung von Natrium, Chlor, Mangan, Eisen und Calcium in der Korrosionszone gegenüber dem Grundmaterial, sodaß dadurch in Relation zum Bulkmaterial die Anteile von Aluminium (sehr stark), Magnesium und Kalium deutlich erhöht sind. Dieser Befund kann zusätzlich exemplarisch durch das BE-Bild (Abb. 45) und die Elementverteilungsbilder (Abb. 46) der Probe H1G42 bestätigt werden. Einzig für Silicium ist im Elementverteilungsbild eine geringere Intensität in der Korrosionsschicht festzustellen als im Grundmaterial. Dies kommt daher, daß sich die Gewichtsprozentage auf die in der Schicht vorhandenen Gesamtkonzentrationen beziehen, aber nicht auf die Relation zum Grundglas, in dem noch mehr unterschiedliche Komponenten vorhanden sind. Im Rückstreuелеlektronenbild in Abb. 45 wird die unterschiedliche Zusammensetzung des Grundglases und der oberflächennahen Bereiche des untersuchten Glasfragments aufgrund der unterschiedlichen Graustufen sichtbar.

H1G Nr.	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	CaO
42	12,57		1,01	34,0	1,25		4,3
42 ks1		0,87	7,14	36,3		2,60	2,1
42 ks2		0,83	7,5	36,1		2,67	2,2
42 ks3	0,89	0,92	6,85	36,2		2,79	2,1
43f	12,94		0,97	33,5	1,24		4,6
43f ks		0,84	6,75	36,7		1,85	2,7
43k	13,69		0,97	33,2	1,25		4,4
43k ks	0,82	0,92	6,86	36,5		2,13	2,2

Tab. 30: Quantitative Auswertung der REM/EDS-Messungen (Massen%)
ks Korrosionsschicht

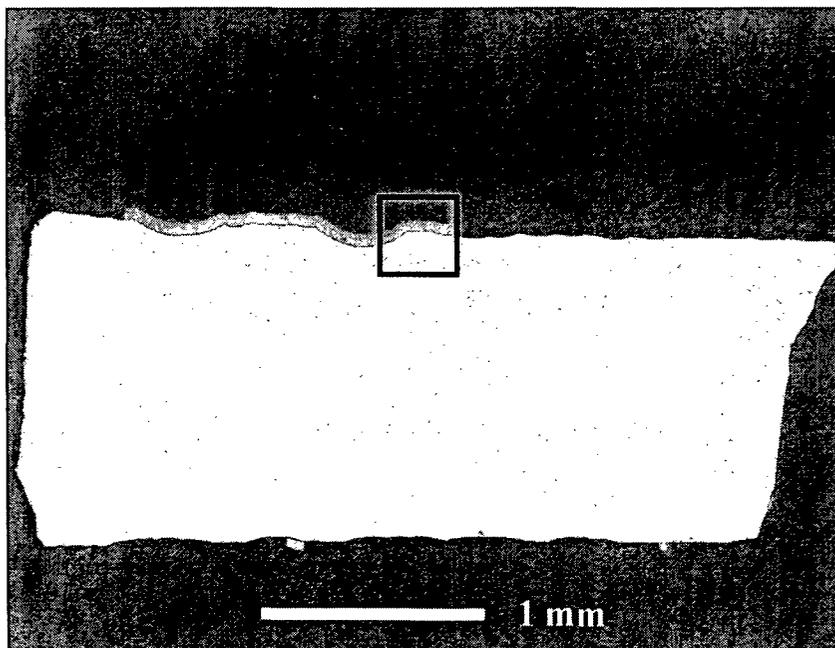


Abb. 45: BE-Bild der Probe H1G42. Die Korrosionsschicht ist deutlich auf der Glasoberfläche zu erkennen.

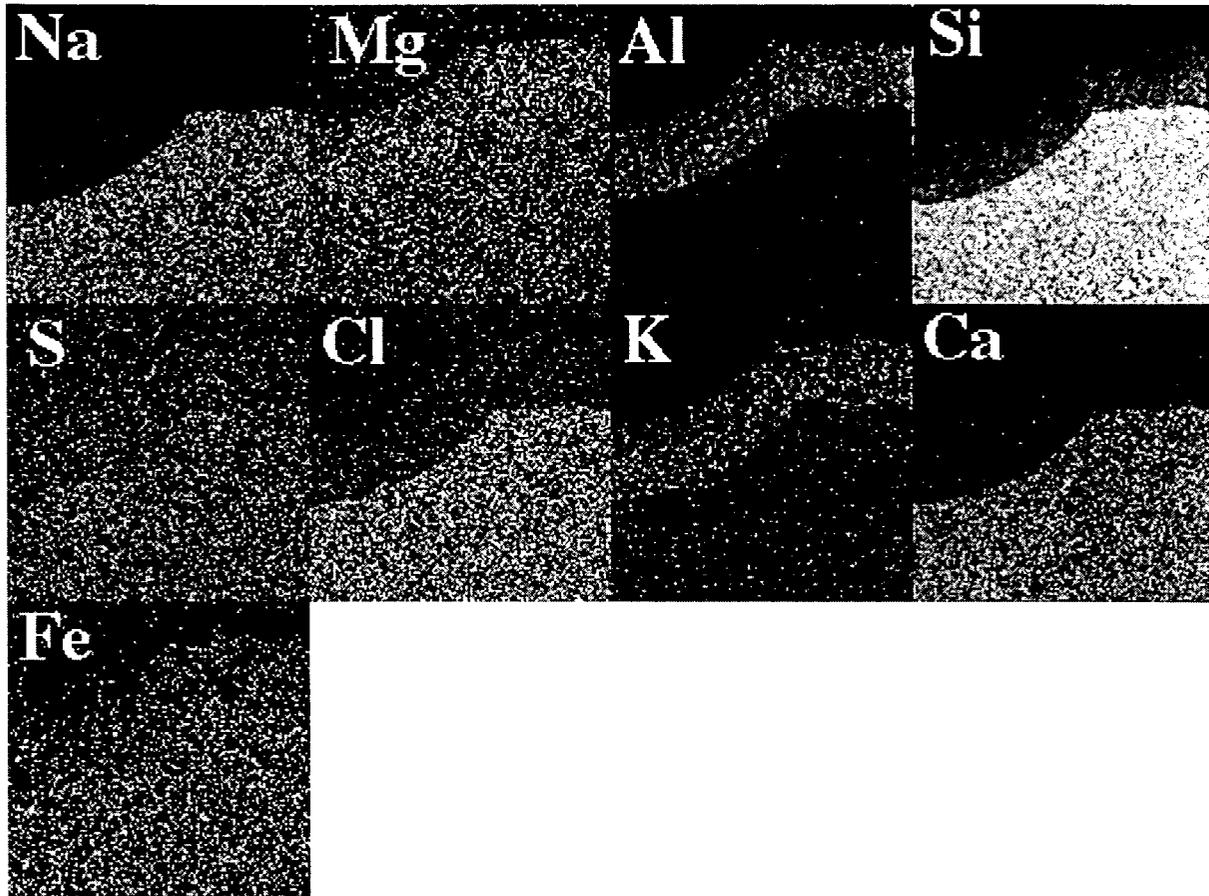


Abb. 46: Elementverteilungsbilder des Detailbereichs der Probe H1G42 in Abb. 45. Helle Bereiche kennzeichnen Regionen mit hohen Elementintensitäten.

Probe	REM/EDS					μ-RFA						
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G1	18,5	0,86	2,9	0,75	70,7	68,1	0,72	7,5	0,08	0,04	0,37	0,06
H1G2	17,5	0,90	2,7	0,87	67,9	66,6	0,60	9,2	0,08	0,22	0,44	0,07
H1G3	15,2	0,68	2,6	1,01	70,9	70,7	0,76	7,8	0,07	0,77	0,36	0,09
H1G4	17,9	0,70	2,5	0,79	69,5	67,9	0,77	9,0	0,06	0,02	0,29	0,07
H1G5	15,5	0,65	2,7	0,79	69,1	68,3	0,59	7,8	0,07	0,51	1,86	0,07
H1G6	15,1	0,73	2,5	1,11	71,8	71,5	0,69	7,9	0,07	0,02	0,32	0,08
H1G7	16,6	0,63	2,5	1,02	70,3	69,4	0,56	8,9	0,06	0,05	0,29	0,07
H1G8	16,8	0,82	2,6	1,20	69,9	68,9	0,46	8,8	0,06	0,03	0,30	0,08
H1G9	15,3	0,83	2,4	0,70	68,6	68,0	0,70	8,7	0,09	1,70	0,59	0,10
H1G10	16,3	1,13	2,8	0,84	67,6	66,9	0,82	9,6	0,08	0,89	0,54	0,10
H1G11	16,8	0,70	2,4	0,90	67,3	66,5	0,65	8,3	0,06	0,57	0,37	0,06
H1G12	15,4	0,77	2,5	1,14	68,1	67,9	0,75	8,0	0,07	0,91	2,31	0,08
H1G13	15,3	0,64	2,8	0,98	70,7	69,0	0,61	9,1	0,06	0,27	1,13	0,09
H1G14	16,2	0,91	2,7	0,91	68,6	68,0	0,63	8,9	0,08	0,99	0,54	0,09
H1G15	13,7	0,65	2,3	1,38	76,0	74,8	0,45	6,0	0,12	0,03	0,51	0,07
H1G16	16,2	0,90	2,6	0,80	67,7	67,4	0,57	9,2	0,08	0,12	1,16	0,07
H1G17	16,3	0,71	2,9	1,20	71,0	70,3	0,67	7,5	0,07	0,04	0,30	0,07
H1G18	16,6	0,76	2,6	0,95	70,0	68,6	0,59	7,7	0,07	0,57	0,36	0,08
H1G19	15,9	0,67	2,5	0,94	70,1	68,7	0,69	9,3	0,07	0,08	0,36	0,12
H1G20	17,9	1,54	2,9	0,92	66,6	64,6	0,57	9,7	0,12	0,03	0,67	0,08
H1G21	14,9	0,88	2,7	0,98	71,9	71,1	0,74	8,1	0,08	0,08	0,44	0,07
H1G22	15,7	0,79	2,6	0,92	69,9	69,0	0,63	9,0	0,07	0,06	0,38	0,07
H1G23	14,1	0,64	2,7	1,17	72,9	71,7	0,68	8,0	0,08	0,45	0,45	0,09
H1G24	14,9	0,60	2,7	1,09	73,5	72,2	0,49	7,2	0,07	0,38	0,32	0,07
H1G25	14,3	0,62	2,4	1,23	73,1	72,0	0,52	7,9	0,07	0,53	0,36	0,07
H1G26	15,0	0,71	2,7	1,03	72,2	70,4	0,71	7,9	0,07	0,51	0,78	0,07
H1G27	14,0	0,65	2,7	1,20	73,2	72,6	0,71	7,6	0,06	0,03	0,32	0,07
H1G28	15,0	1,75	2,4	1,08	65,3	64,9	1,80	7,7	0,16	0,51	1,53	0,06
H1G29	15,5	0,78	2,9	0,93	69,4	68,8	0,65	7,9	0,08	1,93	0,44	0,09
H1G30	15,1	0,71	2,7	1,27	70,5	70,0	0,56	7,9	0,07	0,63	0,37	0,07
H1G31	15,8	0,63	2,9	1,14	69,7	69,7	0,61	8,0	0,07	0,00	0,40	0,07
H1G32	14,2	0,56	2,7	1,17	73,2	72,2	0,51	7,3	0,07	0,39	0,32	0,07
H1G33	15,6	0,72	2,7	1,13	69,0	68,0	0,66	9,0	0,08	0,90	0,42	0,08
H1G34	14,3	0,53	2,6	1,26	72,8	72,0	0,46	7,8	0,07	0,02	0,29	0,07
H1G35	16,0	0,72	2,5	1,28	69,4	68,5	0,54	9,3	0,07	0,06	0,34	0,09
H1G36	14,1	0,45	2,1	1,29	75,9	75,6	0,36	4,9	0,06	0,02	0,33	0,04
H1G37	14,6	0,62	2,0	1,37	73,7	73,1	0,28	6,7	0,07	0,02	0,40	0,08
H1G38	13,8	0,65	2,1	1,44	75,4	74,8	0,35	5,6	0,08	0,02	0,37	0,08
H1G39	16,2	1,15	2,7	0,94	67,6	67,4	0,60	8,6	0,13	0,49	0,80	0,12
H1G40	13,4	0,71	2,2	1,49	75,6	74,9	0,34	5,7	0,09	0,02	0,44	0,07
H1G41	15,6	0,78	2,2	1,26	73,3	72,9	0,29	5,6	0,09	0,02	0,44	0,07
H1G42	15,8	0,76	2,2	1,29	73,8	73,2	0,30	5,8	0,09	0,02	0,45	0,07
H1G43f	15,0	0,71	2,3	1,27	74,0	73,4	0,31	6,4	0,09	0,02	0,47	0,07
H1G43k	16,9	0,78	2,2	1,13	71,0	71,3	0,31	6,1	0,09	0,02	0,45	0,06
H1G44	18,0	0,64	2,4	1,09	73,7	72,4	0,33	4,8	0,06	0,02	0,31	0,05

Probe	REM/EDS					μ-RFA						
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G45	14,7	0,66	1,9	1,12	73,4	73,7	0,47	5,3	0,12	0,07	0,62	0,07
H1G46	16,5	0,63	2,1	1,16	75,0	73,6	0,35	5,2	0,05	0,02	0,28	0,05
H1G47	18,7	1,37	3,0	1,06	67,7	64,9	0,38	6,3	0,58	1,23	1,59	0,07
H1G48	17,2	0,55	1,8	1,22	72,0	72,3	0,36	5,1	0,06	0,02	0,34	0,06
H1G49	16,3	0,52	1,9	1,12	73,3	73,1	0,40	6,0	0,08	0,02	0,40	0,07
H1G50	16,3	0,55	2,0	1,28	73,4	72,9	0,37	5,1	0,07	0,02	0,34	0,06
H1G51	15,1	1,12	2,9	1,11	68,7	68,1	0,36	6,1	0,51	2,31	1,87	0,08
H1G52	13,6	0,70	3,1	1,01	70,1	70,5	0,64	8,5	0,09	0,76	0,43	0,09
H1G53	13,7	0,94	2,4	1,17	72,0	71,6	0,36	6,2	0,22	1,55	1,01	0,06
H1G54	13,3	0,95	2,6	1,10	70,5	69,7	0,57	7,1	0,36	1,35	2,02	0,09
H1G55	15,8	0,69	2,8	1,15	68,9	68,4	0,71	7,9	0,07	0,55	0,96	0,07
H1G57	16,7	0,68	2,6	1,07	69,7	69,6	0,61	6,8	0,08	0,71	0,46	0,07
H1G58	14,9	0,67	2,6	1,13	70,9	71,1	0,61	7,0	0,09	0,75	0,49	0,08
H1G59	14,5	0,70	2,7	1,27	70,5	70,5	0,47	7,9	0,09	0,74	0,44	0,07
H1G60	11,7	0,48	2,2	1,40	78,0	77,8	0,37	5,0	0,07	0,02	0,33	0,06
H1G61	12,6	0,47	2,2	1,30	76,9	76,1	0,38	5,4	0,09	0,02	0,45	0,04
H1G62	15,5	0,85	2,4	1,12	68,0	68,3	0,53	9,5	0,12	0,02	0,61	0,11
H1G63	16,5	1,09	2,7	1,06	67,4	66,9	0,47	7,1	0,42	1,59	1,41	0,08
H1G64	16,0	1,09	2,6	1,10	67,6	67,9	0,46	6,8	0,41	1,57	1,39	0,08
H1G65	14,5	0,83	3,0	1,24	68,2	70,3	0,64	7,4	0,09	0,91	0,54	0,08
H1G66	14,1	0,52	1,8	1,37	75,8	75,2	0,35	5,5	0,07	0,02	0,30	0,06
H1G67	16,5	1,78	3,6	1,27	65,6	65,1	0,33	5,9	0,71	1,94	2,69	0,07
H1G68	15,3	0,72	2,7	1,16	70,7	70,0	0,62	7,2	0,09	0,85	0,49	0,07
H1G69	15,4	2,92	2,2	0,86	70,3	69,6	0,50	6,9	0,06	0,09	0,49	0,06
H1G70	13,5	0,57	2,2	1,31	77,0	76,3	0,42	5,1	0,08	0,02	0,37	0,06
H1G71	14,7	0,83	3,2	1,06	69,5	68,4	0,52	10,6	0,09	0,02	0,45	0,08
H1G72	13,1	0,69	3,0	0,99	72,7	71,8	0,54	9,2	0,09	0,03	0,47	0,07
H1G73	13,6	0,76	3,2	1,03	69,7	68,8	0,58	11,3	0,09	0,02	0,46	0,08
H1G74	11,8	0,76	3,4	1,05	71,5	70,9	0,66	10,8	0,09	0,02	0,47	0,08
H1G75	16,1	1,09	2,4	0,85	66,6	66,3	0,68	9,2	0,13	1,44	0,87	0,12
H1G76	15,2	1,39	2,7	0,91	67,5	67,1	0,95	7,8	0,20	1,68	1,06	0,13
H1G77	15,4	0,83	2,5	1,01	69,6	69,7	0,54	7,8	0,15	1,25	0,82	0,11
H1G78	15,3	1,18	2,7	0,90	67,9	67,9	0,76	7,4	0,19	1,65	1,07	0,12
H1G79	15,1	1,37	2,9	0,82	67,8	67,7	0,73	7,7	0,20	1,55	1,07	0,11
H1G80	15,0	0,80	2,5	0,92	70,6	70,6	0,53	6,5	0,18	1,38	0,83	0,08
H1G81	15,1	0,81	2,4	1,01	69,9	70,2	0,56	7,0	0,15	1,05	0,78	0,07
H1G82	15,8	1,38	2,9	0,91	65,9	65,4	0,83	7,94	0,20	1,11	2,58	0,09
H1G83	13,6	0,67	3,2	1,06	72,6	72,2	0,89	7,8	0,07	0,02	0,43	0,07
H1G84	15,5	1,10	2,3	1,05	68,4	68,4	0,53	7,8	0,16	1,34	0,82	0,10
H1G85	14,0	0,83	2,6	0,94	74,2	73,9	0,51	5,5	0,19	0,08	1,10	0,06
H1G86	14,2	1,19	2,7	0,58	66,8	67,1	0,97	10,1	0,18	0,89	1,03	0,08
H1G87	11,3	0,51	2,0	1,52	78,1	77,0	0,30	6,1	0,08	0,02	0,34	0,06
H1G88	15,7	1,13	2,3	0,92	67,7	67,8	0,54	8,2	0,17	1,34	0,92	0,11
H1G89	14,6	0,37	0,6	0,23	73,1	74,9	0,08	8,0		0,14	0,07	0,02
H1G90	14,4	1,26	3,0	1,14	68,4	68,9	0,39	5,9	0,76	2,24	1,98	0,07

Probe	REM/EDS					μ-RFA						
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G91	10,7	0,53	2,1	1,58	78,1	77,4	0,39	6,0	0,09	0,03	0,37	0,06
H1G92	14,9	0,79	3,3	0,89	71,6	69,9	0,88	8,5	0,12	0,07	0,59	0,06
H1G93	15,7	0,59	2,7	1,12	72,2	71,2	0,53	7,6	0,07	0,12	0,32	0,07
H1G94	12,1	0,82	3,0	0,89	71,9	72,1	0,73	9,7	0,11	0,02	0,50	0,07
H1G95	10,9	0,63	3,2	0,92	71,3	72,7	1,01	9,8	0,13	0,03	0,57	0,07
H1G96	12,5	0,00	1,9	1,54	75,7	76,5	0,38	6,7	0,09	0,02	0,38	0,06
H1G97	10,6	0,60	3,1	0,95	72,8	74,5	1,35	8,1	0,12	0,02	0,53	0,06
H1G98	10,5	0,65	3,2	0,95	70,9	72,5	0,68	10,8	0,11	0,02	0,56	0,07
H1G99	15,4	1,00	3,2	0,97	70,1	68,0	0,65	9,6	0,12	0,33	0,73	0,08
H1G100	15,7	0,83	2,7	1,22	71,9	70,0	0,56	7,5	0,10	0,69	0,53	0,07
H1G101a	17,0	0,77	2,9	1,03	70,6	68,1	0,78	8,2	0,11	0,39	0,53	0,07
H1G101b*	16,7	0,77	2,9	1,05	68,5		0,84	7,8		1,45		
H1G102*	16,8	1,02	2,8	1,59	69,1		0,53	5,1		1,55		
H1G103*	18,1	1,14	2,7	1,34	65,1		0,54	6,6	0,47	1,71	1,50	
H1G104*	15,2	1,23	2,8	1,24	67,8		0,50	5,8	0,56	2,16	2,07	
H1G105*	16,8	1,19	2,6	1,10	67,3		0,56	6,4		1,73	1,73	
H1G106*	18,1	1,12	3,0	1,26	65,8		0,51	4,6	0,62	2,07	2,13	
H1G107*	16,7	1,14	3,1	0,92	65,5		0,54	5,8	0,72	2,35	2,43	
H1G108*	16,4	0,68	2,2	1,00	71,6		0,61	5,7		1,17		
H1G109*	15,0	0,66	2,7	0,94	70,4		1,03	7,0		1,53		

Tab. 31: Quantitative Zusammensetzung der Glasproben aus Hanghaus 1 (Massen%), bestimmt mit REM/EDS und μ-RFA: Hauptkomponenten

* Ergebnisse basieren nur auf den REM/EDS-Resultaten

Probe	REM/EDS		μ-RFA						
	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	PbO
H1G2		0,85%							
H1G5	0,32%	0,42%		0,14%		0,11%	0,01%		
H1G9	0,30%	0,44%				0,01%	0,01%		0,02%
H1G11	0,33%	0,63%				1,43%			0,09%
H1G12						0,11%	0,02%		
H1G13						0,06%	0,02%		
H1G16	0,33%	0,42%		0,05%		0,07%			
H1G18		1,00%							
H1G19		0,83%							
H1G20		1,01%							
H1G22		0,88%							
H1G26				0,05%		0,07%	0,01%		
H1G28	0,86%					2,25%			0,05%
H1G30		0,62%							
H1G31		0,66%							
H1G32		0,52%							
H1G33		0,69%							
H1G34		0,62%							
H1G35		0,65%							
H1G36		0,73%						0,02%	
H1G37		0,73%						0,02%	
H1G38		0,73%							
H1G39		0,73%				0,01%		0,01%	
H1G40		0,69%					0,01%	0,02%	
H1G41		0,68%						0,01%	
H1G42								0,01%	
H1G43f								0,01%	
H1G43k	0,14%	0,45%							
H1G44									0,01%
H1G45	0,30%	0,61%							0,16%
H1G47		0,70%				0,01%			0,01%
H1G48	0,44%	0,37%							
H1G49	0,46%	0,37%							
H1G50	0,40%	0,71%							
H1G51		0,60%							
H1G52		0,69%							
H1G53		0,71%							
H1G54		0,80%				0,01%			0,02%
H1G55		0,68%		0,08%		0,11%	0,01%		
H1G57		0,59%							
H1G58		0,63%							
H1G59		0,65%							
H1G60		0,71%							
H1G61		0,87%							0,08%
H1G62		0,91%					0,01%		0,01%

Probe	REM/EDS		μ-RFA						
	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	PbO
H1G63		0,63%				0,02%	0,02%		0,02%
H1G64		0,61%				0,03%			
H1G65		0,55%							
H1G66		0,77%							
H1G67						0,01%	0,01%		
H1G68		0,68%							
H1G69		0,95%				0,02%	0,01%	0,02%	0,02%
H1G70							0,02%	0,02%	
H1G72									0,02%
H1G75		0,87%							
H1G76		0,77%				0,01%	0,01%		0,01%
H1G78		0,84%				0,01%			0,01%
H1G79		0,71%				0,01%	0,01%		
H1G80		0,76%				0,01%	0,01%		
H1G81		0,81%				0,00%	0,01%		
H1G82		0,76%				0,01%	0,01%		0,01%
H1G84		0,87%				0,01%	0,01%		
H1G85			0,005%	0,04%	0,01%	0,12%	0,00%		0,17%
H1G86		0,85%				0,02%	0,01%		0,06%
H1G87		0,85%							
H1G88		0,83%							
H1G89		0,73%					0,07%	0,11%	
H1G91		0,76%							
H1G97							0,01%		
H1G103*		0,77%							
H1G104*		0,61%							
H1G105*		0,63%							
H1G106*		0,76%							
H1G107*		0,76%							
H1G108*		0,63%							
H1G109*		0,75%							

Tab. 32: Quantitative Zusammensetzung der Glasproben aus Hanghaus 1 (Massen%): Neben- und Spurenbestandteile

* Ergebnisse basieren nur auf den REM/EDS Resultaten

Probe	REM/EDS					μ-RFA						
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
AGG1	14,6	0,77	2,2	1,05	74,4	73,4	0,60	6,8	0,08	0,04	0,41	0,06
AGG2	14,4	1,07	2,6	0,93	68,0	68,2	0,58	9,2	0,17	1,10	0,85	0,10
AGG3	13,0	0,85	3,2	1,05	71,2	70,1	0,63	10,5	0,10	0,03	0,51	0,11
AGG4	14,4	0,88	2,4	0,99	70,3	70,3	0,53	7,5	0,14	1,23	0,73	0,09
AGG5	15,6	1,26	2,6	1,13	69,6	68,1	0,75	7,8	0,18	1,60	0,91	0,12
AGG6	14,9	1,16	2,5	1,12	65,5	65,4	0,68	8,1	0,22	1,35	4,46	0,08
AGG7	13,7	1,00	2,6	0,85	69,2	69,0	0,70	8,8	0,17	1,38	0,92	0,10
AGG8	14,5	0,81	2,2	1,07	70,6	70,9	0,50	7,0	0,13	1,22	0,75	0,08
AGG9	13,7	1,22	2,7	0,85	70,5	69,7	0,74	8,5	0,18	0,53	1,64	0,10
AGG10	14,9	0,85	2,9	1,08	68,6	68,5	0,94	8,1	0,19	0,71	1,07	0,08
AGG11	13,6	0,65	2,2	1,23	73,0	73,4	0,34	6,1	0,11	0,81	0,63	0,08
AGG12	14,4	0,79	2,2	0,93	70,1	69,7	0,52	8,2	0,15	1,30	0,83	0,10
AGG13a	14,5	0,94	2,3	1,09	70,0	69,3	0,58	8,1	0,15	1,24	0,79	0,10
AGG13b	14,1	0,90	2,3	1,03	69,5	70,0	0,56	8,0	0,12	1,24	0,78	0,09
AGG14	15,4	1,29	2,7	0,87	67,3	66,7	0,66	8,9	0,20	1,00	1,30	0,11
AGG15	14,7	0,81	2,1	1,03	70,7	70,7	0,50	7,0	0,12	1,27	0,76	0,09
AGG16	16,0	1,35	2,9	0,95	66,5	64,7	0,75	10,8	0,21	1,13	1,08	0,12
AGG17	12,9	0,71	2,9	1,06	73,3	72,6	0,76	8,0	0,10	0,02	0,45	0,06
AGG18	14,2	0,82	2,7	1,11	70,2	70,5	0,61	7,1	0,23	0,78	1,17	0,08
AGG19	16,3	0,95	3,0	1,08	67,0	66,8	0,45	6,1	0,51	1,35	3,39	0,06
AGG20	15,3	1,34	3,0	0,75	66,8	66,8	0,81	8,2	0,19	1,58	1,05	0,11
AGG21a	14,8	1,04	3,5	0,97	66,9	67,3	0,91	8,5	0,21	0,62	1,39	0,06
AGG22b	14,9	0,68	3,1	0,87	70,1	69,3	0,90	9,0	0,08	0,06	0,37	0,08

Tab. 33: Quantitative Zusammensetzung der Glasproben aus den Kammern J und L der Agora (Massen%), bestimmt mit REM/EDS und μ-RFA: Hauptkomponenten

Probe	REM/EDS		μ -RFA						
	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	PbO
AGG2		0,75%							
AGG4		0,80%							
AGG7		0,71%							
AGG8		0,83%							
AGG9				0,05%		0,09%			0,02%
AGG10		0,67%							
AGG11		0,73%							
AGG12		0,87%				0,01%			
AGG13a		0,87%							
AGG13b		0,87%				0,01%	0,01%		
AGG14		0,78%				0,01%	0,01%		0,02%
AGG15		0,86%							
AGG17		0,51%	0,005%						0,01%
AGG18		0,65%							
AGG19						0,01%	0,01%		
AGG20		0,83%				0,01%	0,01%		0,01%
AGG21a		0,67%							
AGG21b	0,58%		0,030%		0,01%		0,02%		
AGG22b		0,71%							

Tab. 34: Quantitative Zusammensetzung der Glasproben aus den Kammern J und L der Agora (Massen%): Neben- und Spurenbestandteile

7 Statistische Auswertungen der Analysenergebnisse der Gläser aus Ephesos

Für die statistische Auswertung der Analysenergebnisse aus Kap. 6 konnten 2 Methoden angewendet werden. Die erste und einfachere Methode davon ist die Erstellung von zweidimensionalen Streudiagrammen, in denen die Konzentrationen zweier Elemente korreliert werden.

Form- gruppe	Glas-Nr.	Bezeichnung der Form
FG1	H1G 1-13	hellenistische Schale
FG2	H1G 14, 15, 109	geformte Schale mit horizontaler Lippe/breitem, geformtem Rand
FG3	H1G 16-18	Rippenschale tief
FG4	H1G 19-22	Rippenschale mit kurzen Rippen
FG5	H1G 23	Rippenschale Sonderform
FG6	H1G 25-32	halbkugelige Schale mit Schliffreifen
FG7	H1G 33, 34	konische Becher mit Schliffreifen
FG8	H1G 35	halbkugelige Schale mit Schliffdekor
FG9	H1G 36-44	halbkugelige Schalen mit Schliffdekor
FG10	H1G 45, 46	Platte geschliffen
FG11	H1G 47	in Form geblasenes Balsamar
FG12	H1G 48, 49	Schale mit gleichfarbig aufgelegtem Faden + Nuppe
FG13	H1G 50	Schale mit gleichfarbig aufgelegtem Faden + Zickzack
FG14	H1G 51-53	Becher/Fragment mit dunkelblau aufgesetzten Punkten
FG15	H1G 54	Schale mit dunkelblauer Auflage
FG16	H1G 55, (56)	Töpfchen mit Henkel
FG17	H1G 57, 58, 24	dickwandige Schale (mit Schliff)
FG18	H1G 59-70	Teller/Schale/Schälchen mit hohem Standing
FG19*	H1G 71-74	Kelchfuß ohne Knopf
FG20*	H1G 75-85	Kelchfuß mit Knopf
FG21*	H1G 86-91	Kelchfußvarianten/ohne hohlen Rand und mit Mittelstempel
FG22*	H1G 92, 94-102	Lampe mit Henkeln/ Lampenfuß/Lampenboden
FG23	H1G 93	Henkelgefäß
FG24*	H1G 103-108	Flasche quadratisch
FG25	AGG 1-8, 21a, 22b	Fragmente verschiedener Objekte aus Kammer J und L
FG26	AGG 44075	Rohglas aus Kammer J und L

Tab. 35: Einteilung der antiken Glasproben in Formgruppen

* Diese Gläser sind direkt mit jenen aus den Kammern J und L der Agora (FG25 und 26) zu vergleichen.

Die zweite Methode ist die Interpretation der Analysendaten aufgrund der Faktorenanalyse. Dabei werden Faktoren errechnet, welche z.B. die Konzentrationen der verschiedenen Elemente unterschiedlich stark gewichten und deren Verteilung dann z.B. in einem zweidimensionalen Diagramm (Streudiagramm) dargestellt werden kann. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sämtliche, für die Interpretation gewählten Elemente kombiniert werden, und die Darstellung nicht für jedes Elementenpaar separat erfolgen muß.

Als Ausgangspunkt für die Interpretation der Ergebnisse wurde eine Einteilung aufgrund der Form der analysierten Objekte verwendet (siehe auch Tab. 3 und 5). Die Proben konnten insgesamt 26 Formgruppen (FG) zugeordnet werden, welche in Tab. 35 aufgelistet sind. Die mit einem * gekennzeichneten Formgruppen sind jene Objekte, welche aufgrund ihrer zeitlichen Einordnung direkt mit den Proben der FG25 und FG26, d.h. mit den Gläsern aus den Kammern J und L der Agora verglichen werden sollen.

7.1 Streudiagramme

Die Konzentrationen der Elemente wurden in zweidimensionalen Streudiagrammen mit Hilfe des Programms WinSTAT, Version 3.1, einander gegenüber gestellt. Für diese Interpretation wurden nur jene Elemente verwendet, bei denen es sich um Komponenten handelt, die in jedem Glas zu finden sind, da sie durch die Rohstoffe eingebracht wurden, aber nicht direkt zur Farbgebung verwendet wurden. Zu den farbgebenden Komponenten sind z.B. auch Mangan und Eisen zu zählen, welche zwar durch die verwendeten Rohstoffe als Begleitelemente eingebracht werden können, andererseits aber auch bewußt zugesetzt wurden, um verschiedene Farbeffekte zu erhalten (siehe Kap. 1.3.2). Da es aber im Zuge dieser Interpretation um die Klassifizierung der Gläser geht und hier v.a. die Zuordnung zu Primärworkshops erfolgen soll, würde dies zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen, da die farbgebenden Komponenten möglicherweise erst in den Sekundärworkshops zugesetzt wurden. Farbgebende Komponenten können daher bei der Zuordnung der Gläser zu Glasgruppen nicht berücksichtigt werden. Auch Phosphor und Schwefel werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da hier die analysierten Konzentrationen zumeist sehr nahe an der Nachweisgrenze liegen. In den Korrelationsdiagrammen wurden aus diesem Grund die Elemente Al, Mg, Si, Cl, K, Ca und Sr verwendet und die Korrelationen SiO_2/CaO , $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$, SrO/Cl und TiO_2/MgO gebildet. Diese sind in den Abb. 47 bis 61 zu sehen. Es wurden die FG1-9, FG10-18 und FG19-26 in Diagrammen zusammengefaßt. Eine Diskussion der Ergebnisse wird gemeinsam mit den Resultaten der Faktorenanalyse (Kap. 7.2) in Kapitel 7.3 vorgenommen. Dabei wurde auch versucht, die Daten aus Kap. 6 in dreidimensionalen Diagrammen darzustellen. Da dadurch aber keine zusätzliche Information gewonnen werden konnte, sind diese hier nicht dargestellt, zumal sie erst durch Rotation im Raum die maximal mögliche Information liefern.

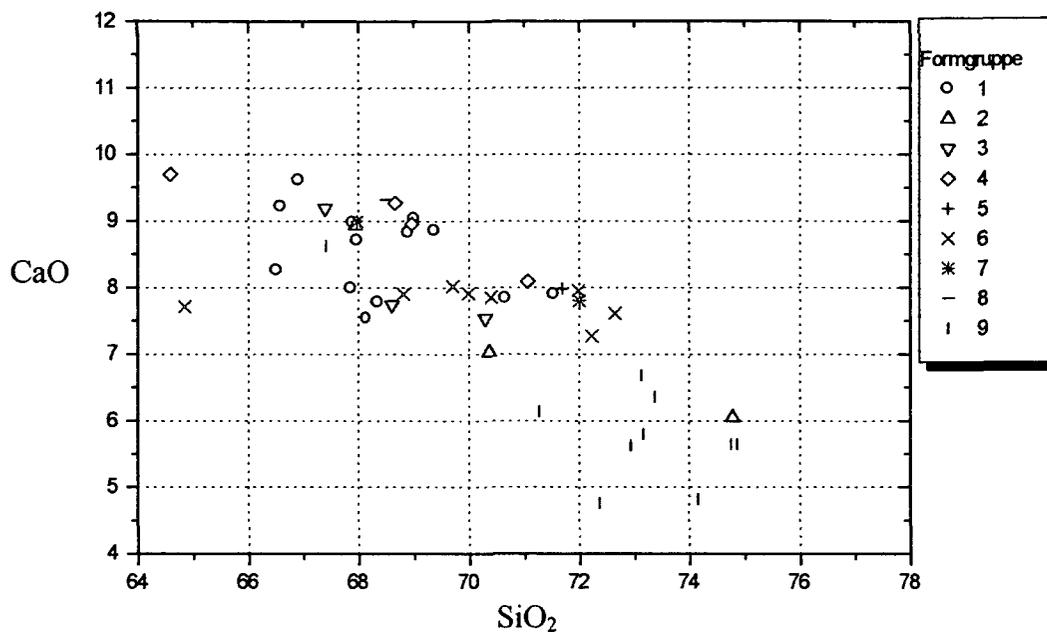


Abb. 47: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten SiO₂ und CaO für die FG1-9 (Massen%)

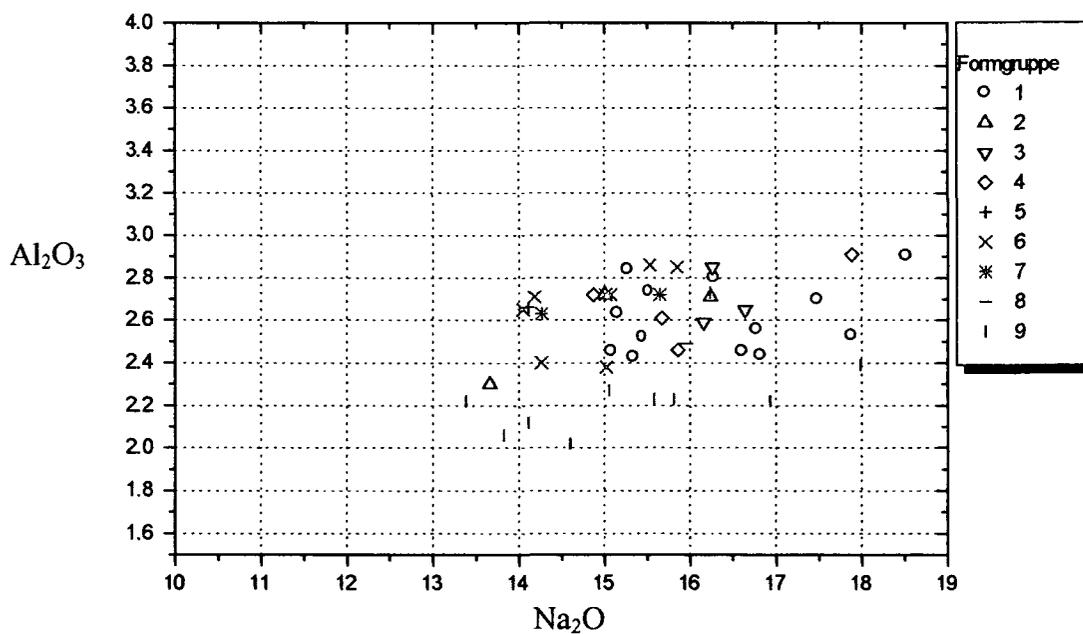


Abb. 48: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten Na₂O und Al₂O₃ für die FG1-9 (Massen%)

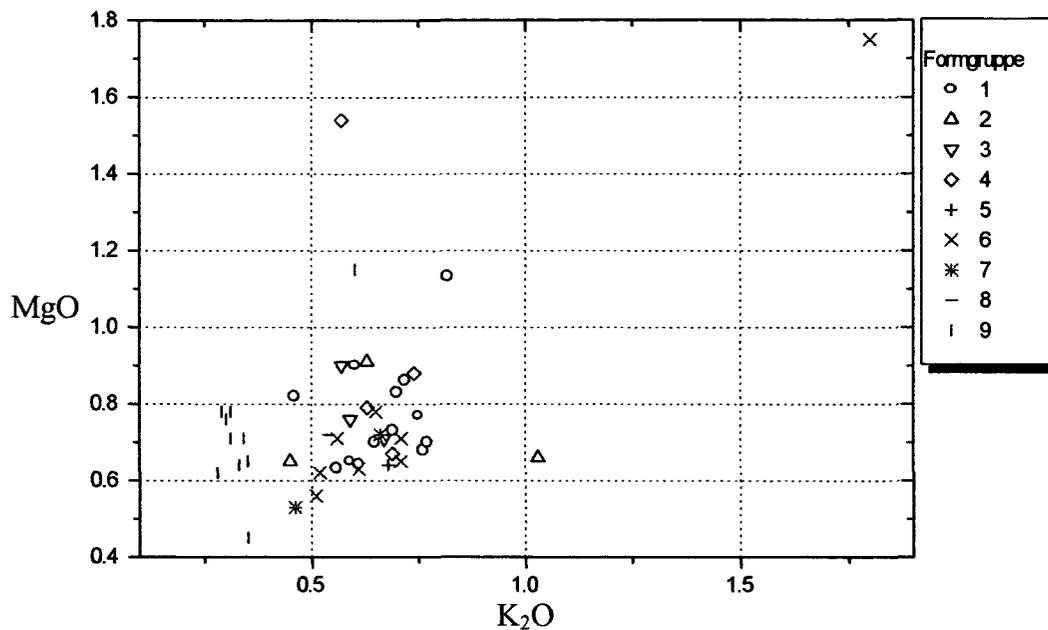


Abb. 49: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten K_2O und MgO für die FG1-9 (Massen%)

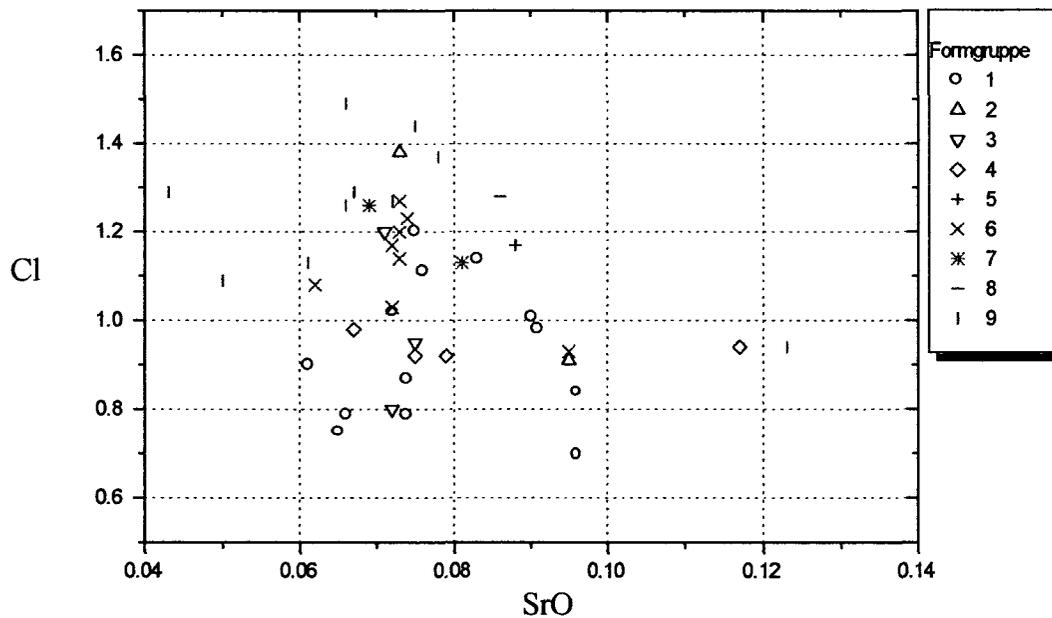


Abb. 50: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten Cl und SrO für die FG1-9 (Massen%)

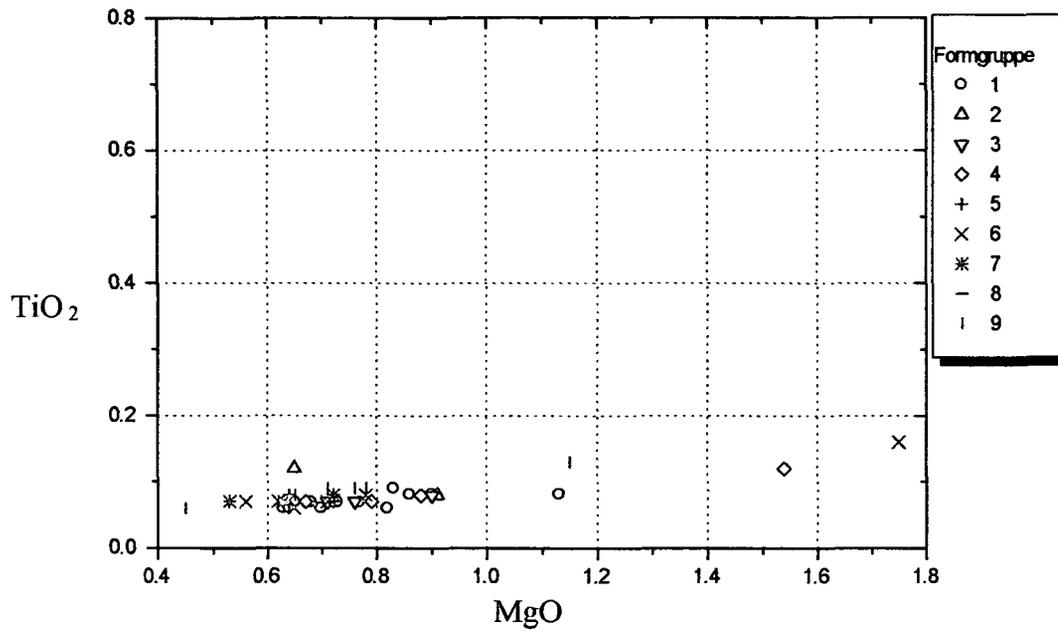


Abb. 51: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten TiO₂ und MgO für die FG1-9 (Massen%)

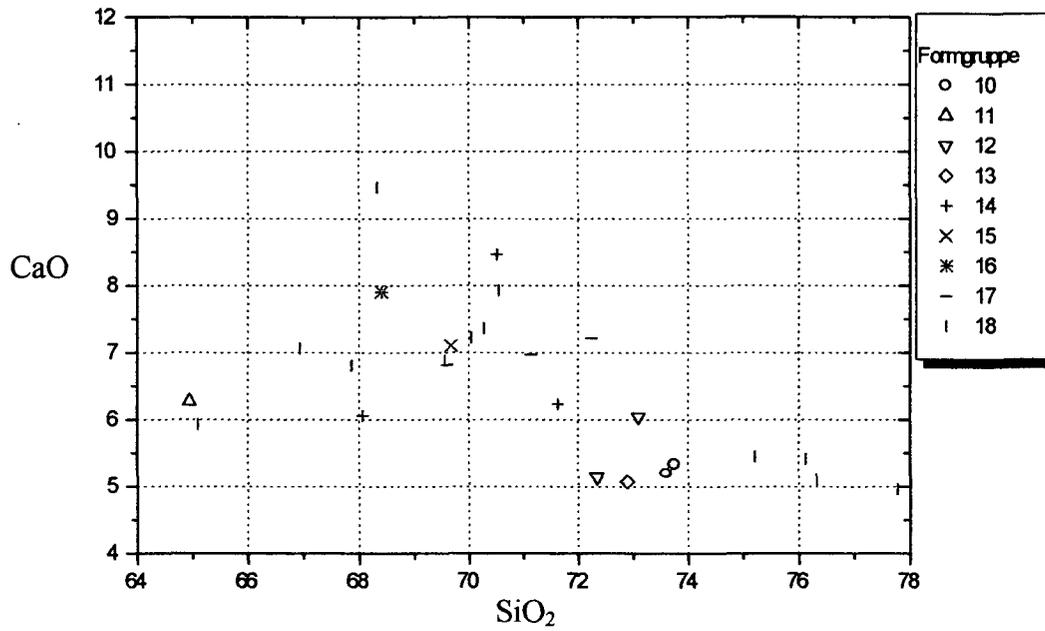


Abb. 52: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten SiO₂ und CaO für die FG10-18 (Massen%)

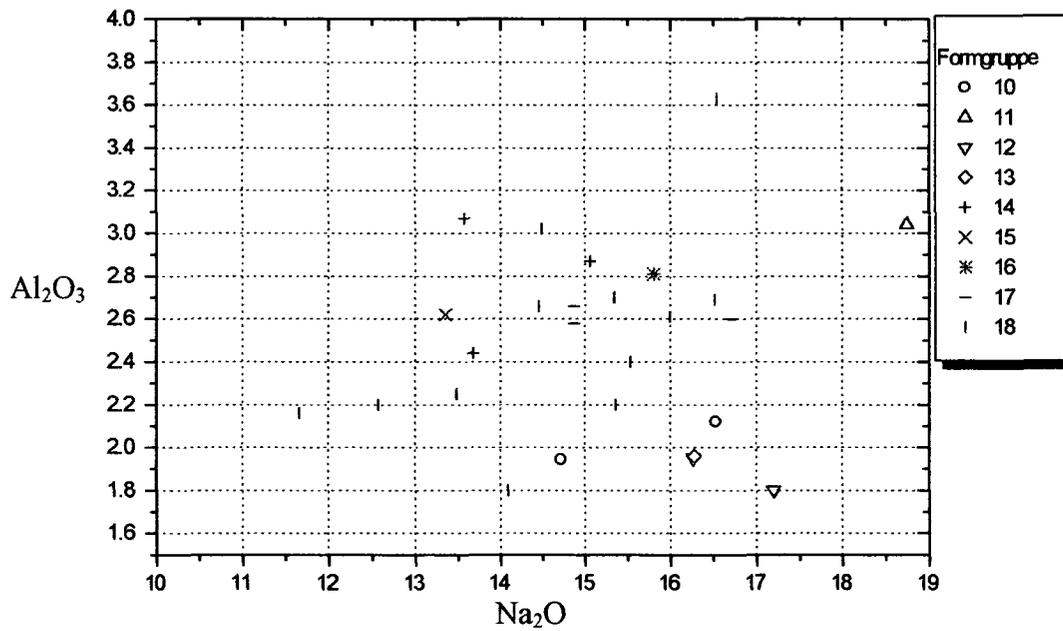


Abb. 53: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten Na₂O und Al₂O₃ für die FG10-18 (Massen%)

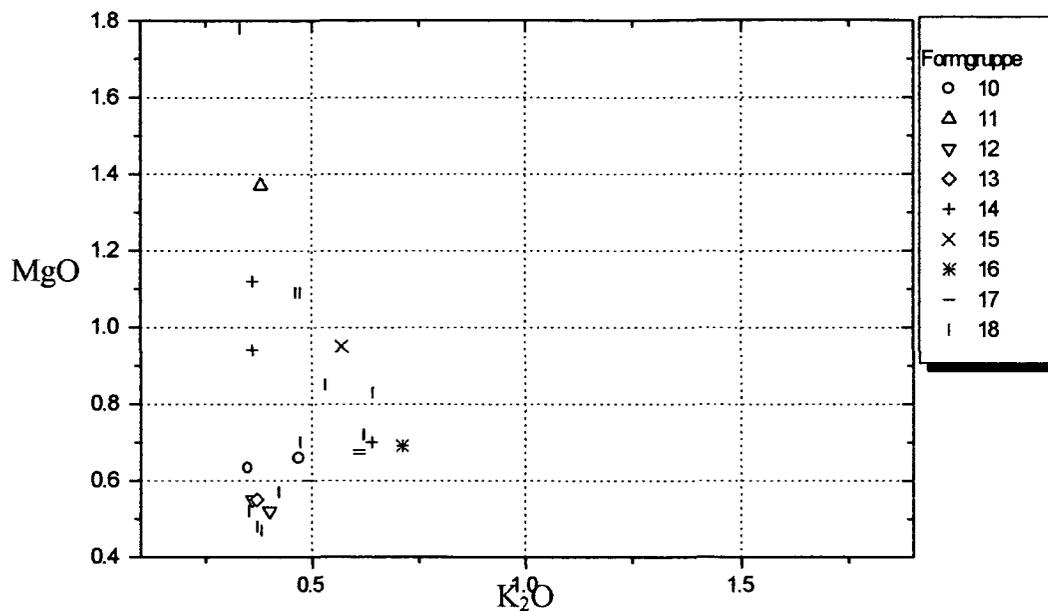


Abb. 54: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten K_2O und MgO für die FG10-18 (Massen%)

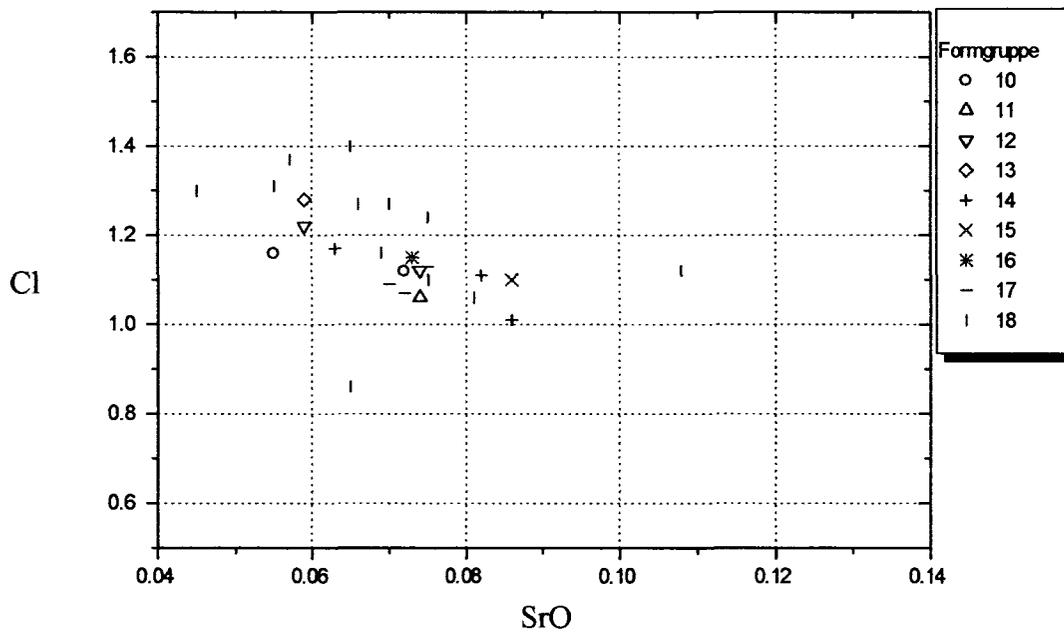


Abb. 55: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten Cl und SrO für die FG10-18 (Massen%)

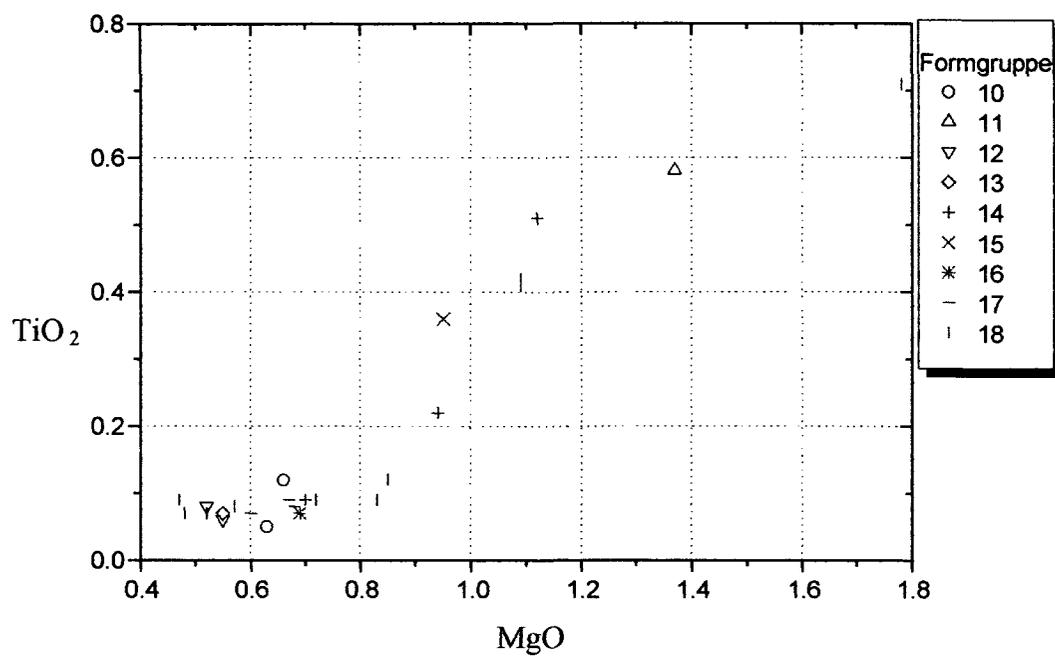


Abb. 56: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten TiO₂ und MgO für die FG10-18 (Massen%)

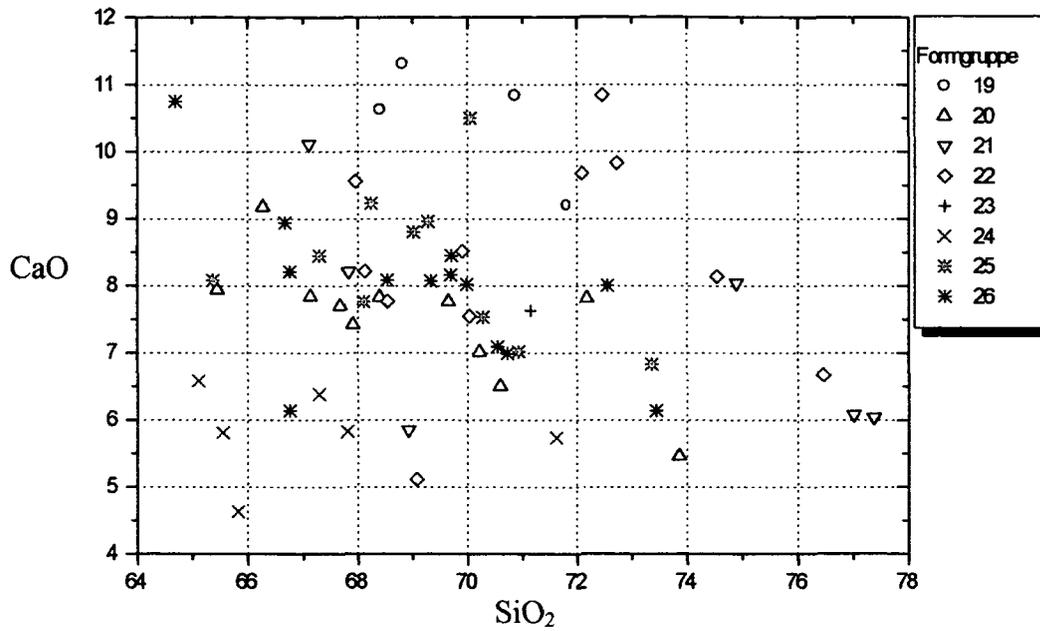


Abb. 57: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten SiO₂ und CaO für die FG19-26 (Massen%)

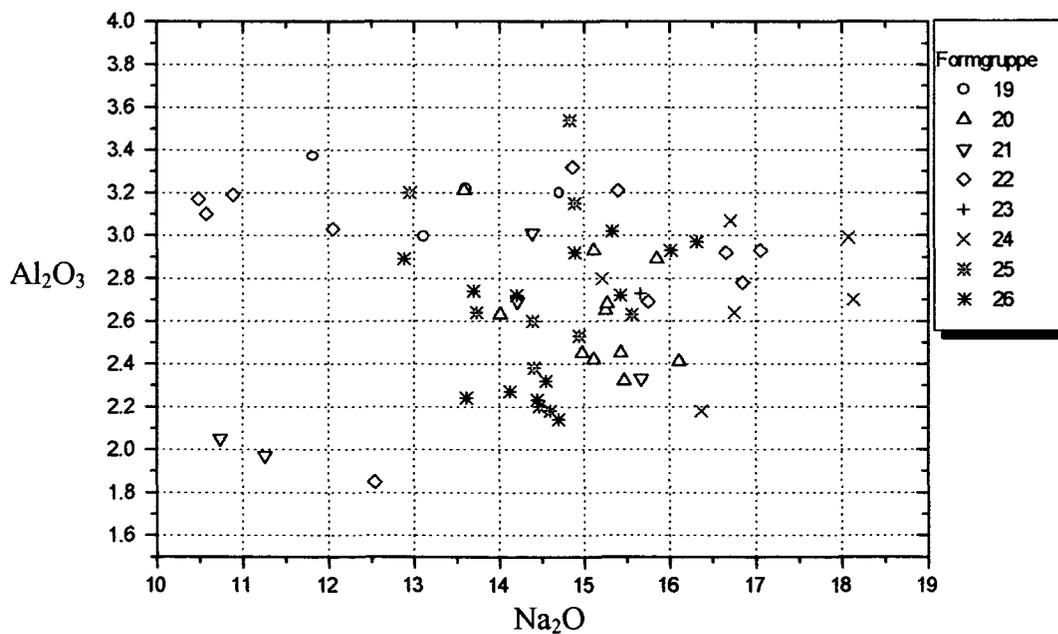


Abb. 58: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten Na₂O und Al₂O₃ für die FG19-26 (Massen%)

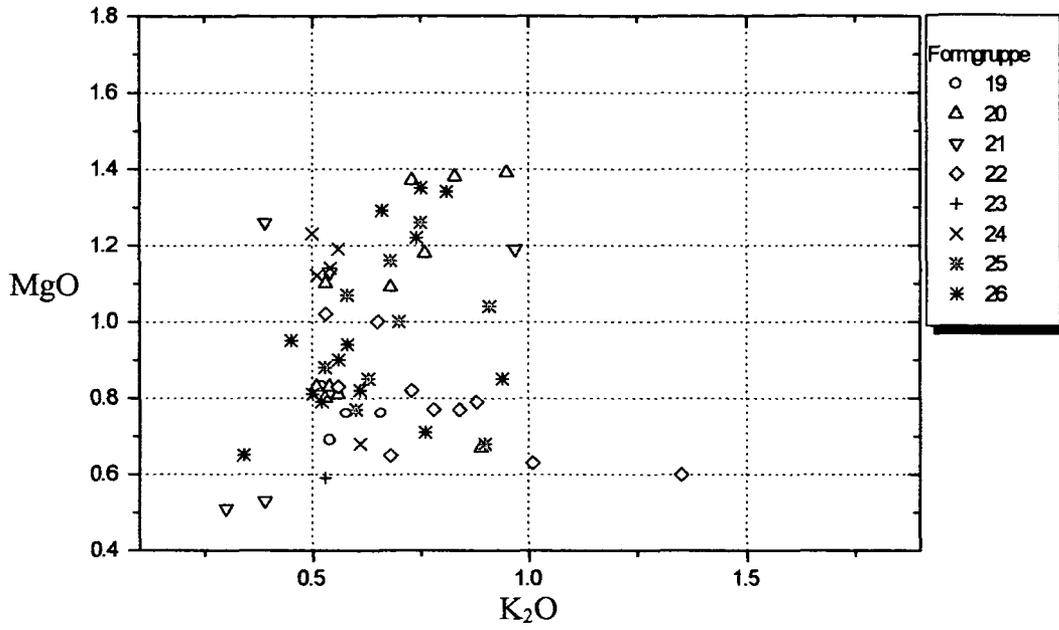


Abb. 59: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten K_2O und MgO für die FG19-26 (Massen%)

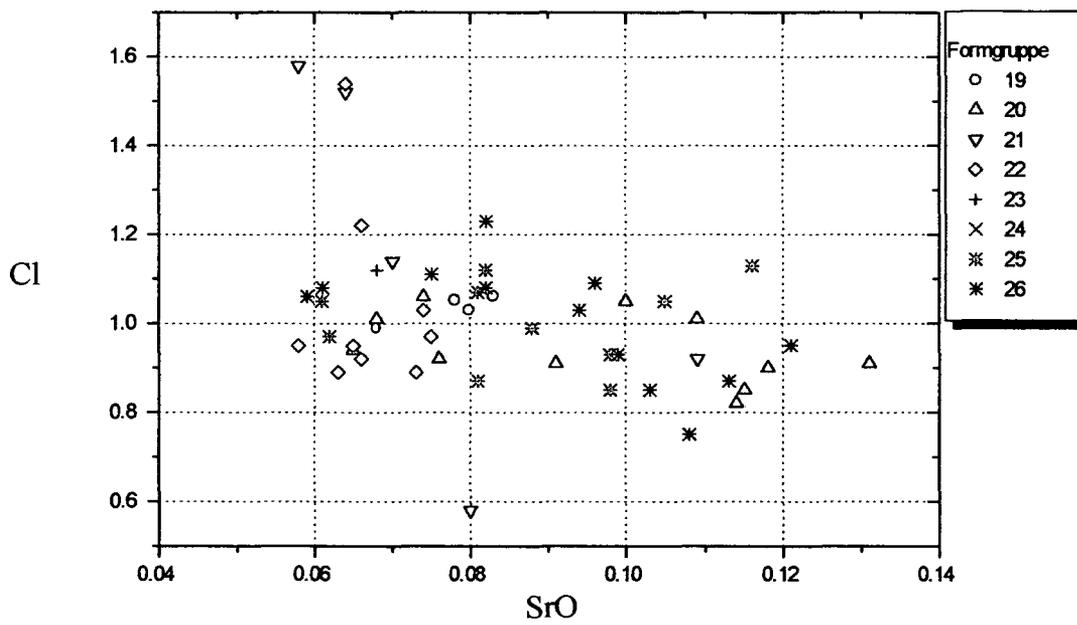


Abb. 60: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten Cl und SrO für die FG19-26 (Massen%)

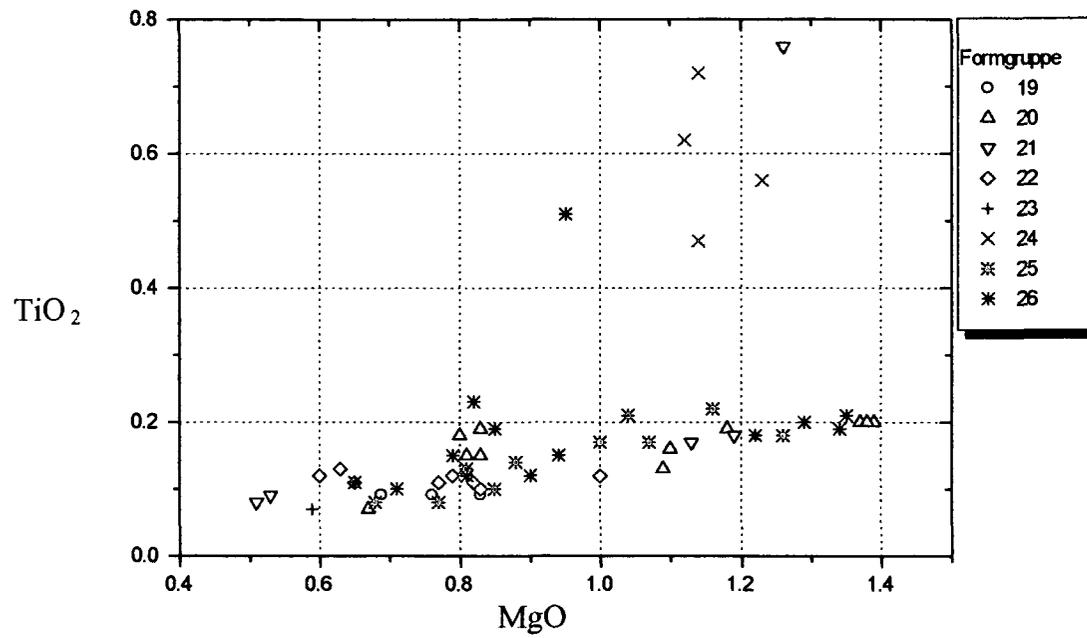


Abb. 61: Korrelationsdiagramm der Glaskomponenten TiO_2 und MgO für die FG19-26 (Massen%)

7.2 Faktorenanalyse

Durch die Interpretation einer großen Anzahl von Daten durch die Faktorenanalyse (FA) kann eine drastische Reduktion der Dimensionalität bei der graphischen Darstellung erfolgen. Die Diagramme werden dabei übersichtlicher, da z.B. in zweidimensionalen Darstellungen die Achsen durch 2 Faktoren beschrieben werden, welche die verschiedenen Datengruppen in unterschiedlichen Gewichtungen enthalten. Die Faktorenanalyse wurde mit der Software SPSS für Windows, Version 11.0 durchgeführt.

7.2.1. Theorie zur Faktorenanalyse

Die Faktorenanalyse [46-50] ist eine multivariate statistische Methode, deren Ziel es ist, eine große Anzahl an Variablen X_1, X_2, \dots, X_n in sogenannten *gemeinsamen Faktoren* auszudrücken.

Die *gemeinsamen Faktoren* sind hypothetische Variable, welche die Korrelation der Originaldaten untereinander beschreiben. Es wird angenommen, daß diese hypothetischen Variablen einen Faktor gemeinsam haben. Durch die Repräsentation der Originaldaten durch ein Set von gemeinsamen Faktoren wird nicht nur die Dimensionalität der Darstellung verringert, sondern es können auch Ansammlungen von Datenpunkten in Clustern leichter beobachtet werden als bei den in Kap. 7.1 zusammengestellten Korrelationen.

Ausgangspunkt für die Faktorenanalyse ist die Datenmatrix X , bestehend aus n Reihen = Objekte und p Spalten = Eigenschaften:

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdot & \cdot & x_{1p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{i1} & x_{i2} & \cdot & \cdot & x_{ip} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdot & \cdot & x_{np} \end{pmatrix}$$

Diese $n \times p$ Matrix X wird standardisiert, wodurch eine neue Matrix X^{st} entsteht, welche ein arithmetisches Mittel von 0 und eine empirische Standardabweichung von 1 für jede Spalte aufweist.

Es wird ferner die empirische Korrelation $r_{jj'}$ zwischen den beiden Eigenschaften X_j und $X_{j'}$ eingeführt:

$$r_{jj'} = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} x_{ij}^{st} \cdot x_{ij'}^{st}$$

Dadurch kann die empirische Korrelationsmatrix R der p beobachtbaren Eigenschaften X_1, \dots, X_n folgendermaßen definiert werden:

$$R = \frac{1}{n-1} \cdot (X^T)^{st} \cdot X^{st} = \begin{pmatrix} 1 & r_{12} & r_{13} & \cdot & r_{1p} \\ r_{12} & 1 & r_{23} & \cdot & r_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ r_{1p} & r_{2p} & r_{3p} & \cdot & 1 \end{pmatrix}$$

T transponiert

Mathematisch kann das Faktorenmodell als ein Set von Linearkombinationen von q' bisher unbekanntem Faktoren $F_1, \dots, F_{q'}$ dargestellt werden.

$$x_{ij}^{st} = l_{j1} \cdot f_{i1} + l_{j2} \cdot f_{i2} + \dots + l_{jq'} \cdot f_{iq'} \quad \text{für } i=1, \dots, n \text{ und } j=1, \dots, p,$$

Dies entspricht einer Matrixmultiplikation:

$$X^{st} = \tilde{F} \cdot \tilde{L}^T = \begin{pmatrix} f_{11} & \cdot & f_{1q'} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ f_{n1} & \cdot & f_{nq'} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_{11} & \cdot & l_{1q'} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ l_{p1} & \cdot & l_{pq'} \end{pmatrix}^T$$

l Ladungsmatrix
f Faktorenwertematrix

X^{st} beschreibt die Beziehung zwischen den Eigenschaften und den Objekten. Durch \tilde{F} wird die Beziehung zwischen den Faktoren und den Objekten angegeben und \tilde{L} , die sogenannte *Ladungsmatrix*, beschreibt die Beziehung zwischen den Eigenschaften und den Faktoren. Da \tilde{F} und \tilde{L} unbekannt sind, müssen sie berechnet werden. Das grundlegende Theorem der Faktorenanalyse besagt:

$$R = \frac{1}{n-1} \cdot (X^T)^{st} \cdot X^{st} = \frac{1}{n-1} \cdot (\tilde{F} \cdot \tilde{L}^T)^T \cdot (\tilde{F} \cdot \tilde{L}^T) = \tilde{L} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \tilde{F} \cdot F \cdot \tilde{L}^T$$

Für unkorrelierte Faktoren ($\frac{1}{n-1} \cdot \tilde{F} \cdot F = I$), vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$R = \frac{1}{n-1} \cdot (X^T)^{st} \cdot X^{st} = \tilde{L} \cdot \tilde{L}^T$$

F_k wird als *gemeinsamer Faktor* bezeichnet, wenn sich mindestens 2 seiner Gewichtungsfaktoren l_{1k}, \dots, l_{pk} signifikant von 0 unterscheiden. Wenn sich nur einer seiner Gewichtungsfaktoren von 0 unterscheidet wird F_k Einzelrestfaktor genannt. Für die Faktorenanalyse sind nur die $q < p$ gemeinsamen Faktoren interessant.

Für die Bestimmung der Gewichtungsfaktoren der Ladungsmatrix existieren verschiedene Möglichkeiten. Die gebräuchlichste Methode ist die *Hauptkomponentenanalyse* (oder PCA, Principal Component Analysis). Diese Methode unterscheidet sich von den anderen, wie z.B. der *Hauptachsenanalyse* oder der *Maximum likelihood Methode*, daß Einzelrestvarianzen (d.h. Varianzen der Einzelrestfaktoren) nicht berücksichtigt werden. Das Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist zumeist nicht die Konstruktion von sogenannten interpretierbaren latenten Variablen, sondern die Transformation von Beziehungen zwischen den Originaldaten in eine einfachere Form.

Oft werden nicht alle Hauptkomponenten ausgewählt, sondern nur die q ($q < p$) wichtigsten. Es existieren unterschiedliche Kriterien, wie viele Faktoren aus dem Datenset ausgewählt werden sollen:

- a) *Kaiser-Kriterium*: es werden alle Faktoren mit Eigenwerten >1 gezogen. Da jede Originalvariable nach der Standardisierung eine Varianz von 1 zeigt, besitzen Eigenwerte welche kleiner als 1 sind eine geringere Aussagekraft als die Originalvariablen. Daher werden alle Faktoren mit Eigenwerten <1 vernachlässigt.
- b) *Scree-plot*: der Wendepunkt in einem Scree-plot zeigt die Anzahl an Faktoren an, welche extrahiert werden sollen. In einem Scree-plot werden die Eigenwerte aller Faktoren, sortiert nach ihrer Größe, aufgetragen (gegen die Nummer des Faktors). In den meisten Fällen kann man einen schnellen Abfall der Eigenwerte innerhalb der ersten paar Faktoren beobachten, während die letzten Faktoren meist Eigenwerte besitzen, die nur knapp über 0 liegen.
- c) Es werden s Faktoren ausgewählt, so daß die gesamte Varianz $t\%$ übersteigt. Normalerweise wählt man t zwischen 60 und 90.

Um die Lage der Gewichtungswerte auf z.B. 2 Faktoren zu optimieren, d.h. ihre Anteile möglichst nur auf einen der beiden Faktoren zu verteilen, können diese im Raum rotiert werden. Durch diese Vorgehensweise werden die Daten leichter interpretierbar. Für die Rotation innerhalb dieser Arbeit wurde die „Varimax“-Methode verwendet.

7.2.2. Resultate der Faktorenanalyse

Es wurden alle antiken Glasproben aus Ephesos außer Probe H1G56 in die Faktorenanalyse miteinbezogen, da es sich bei dieser Glasprobe um ein opakweißes, mit den anderen Glasfragmenten nicht vergleichbares Objekt handelt. Die untersuchte Anzahl an Proben betrug daher 133. In Tab. 36 sind alle analysierten Elemente und die Anzahl der Proben, in denen sie nachgewiesen werden konnten, angegeben.

Da nicht alle Elemente in jedem Glas nachgewiesen werden konnten, wurden zunächst in der Berechnung der Korrelationsmatrix nur jene Elemente berücksichtigt, die in fast allen Proben vorhanden waren. Dies ist in Tab. 37 dargestellt. Es konnten die folgenden Beobachtungen gemacht werden:

- Die Korrelation von Silicium mit allen anderen Elementen zeigt eine Signifikanz von 0,01 oder weniger. Silicium würde daher in allen Faktoren in etwa gleichem Maße auftreten und daher wenig Relevanz bei der Interpretation der Daten haben.
- Strontium zeigt eine starke Kopplung mit Silicium und Calcium und würde großteils die selbe Information liefern. Zusätzlich konnte Strontium in den Gläsern H1G101b bis 109

nicht analysiert werden, da sie nur mittels REM/EDS untersucht wurden. Strontium wurde daher ebenfalls in der Faktorenanalyse nicht berücksichtigt.

- Da Eisen und Mangan farbgebende Komponenten sind und daher ihre, durch die Rohmaterialien eingebrachten Konzentrationen oft verändert wurden, konnten auch diese Elemente, wie schon im Fall der Streudiagramme (Kap. 7.1) nicht berücksichtigt werden. Da aber Titan primär Korrelationen mit Mangan und Eisen zeigt, mußte auch diese Komponente ausgeschlossen werden.

Die verbleibenden sechs Elemente Na, Mg, Al, Cl, K und Ca wurden in der Faktorenanalyse berücksichtigt. Ihre Korrelationswerte können ebenfalls Tab. 37 entnommen werden.

Element	Anzahl der Nachweise	Element	Anzahl der Nachweise	Element	Anzahl der Nachweise
Na	133	Mn	133	Pb	21
Mg	133	Fe	129	P	11
Al	133	Ti	127	As	10
Cl	133	Sr	124	Co	6
Si	133	S	80	Cr	3
K	133	Cu	31	Ni	3
Ca	133	Zn	26		

Tab. 36: Auflistung aller analysierten Elemente und der Anzahl der Proben, in denen sie nachgewiesen werden konnten.

Tab. 38 zeigt die Kommunalitäten der Grundvariablen (Hauptkomponentenanalyse). Diese geben an, wieviel % der Varianz der Variablen Na₂O, MgO etc. durch die extrahierten Faktoren erklärt werden. Die Erklärung für die Varianz von Al und Cl durch die beiden Faktoren ist recht gering, im Fall von Mg und K ist sie aber schon akzeptabel und für Na und Ca sogar schon sehr gut.

In Tab. 39 wird die Extraktion der Faktoren gezeigt. Es ist ersichtlich, daß nur die Eigenwerte der ersten beiden Komponenten über 1 liegen, wodurch diese extrahiert und zur Optimierung im Raum gedreht wurden. Ein dritter Faktor würde nur einen Eigenwert von 0,87 zeigen und wird daher nicht extrahiert. Die Eigenwerte der verschiedenen Faktoren werden in Abb. 62 in einem Scree-Plot dargestellt.

Die Komponenten-Matrix der Komponenten 1 und 2 ist in Tab. 40 zu finden. Ihre im Raum rotierten Werte befinden sich in Tab. 41. Die rotierten Werte sind in Abb. 63 dargestellt.

		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SrO	MnO	Fe ₂ O ₃
Na ₂ O	Pearson	1	0,304	0,030	-0,179	-0,623	-0,077	-0,116	0,214	0,141	0,209	0,121
	Korrelation											
	Signifikanz		0,000	0,735	0,039	0,000	0,380	0,185	0,016	0,117	0,016	0,173
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
MgO	Pearson	0,304	1	0,302	-0,289	-0,652	0,246	0,113	0,462	0,392	0,403	0,436
	Korrelation											
	Signifikanz	0,000		0,000	0,001	0,000	0,004	0,194	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
Al ₂ O ₃	Pearson	0,030	0,302	1	-0,177	-0,519	0,485	0,454	0,339	0,261	0,204	0,301
	Korrelation											
	Signifikanz	0,735	0,000		0,042	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,019	0,001
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
Cl	Pearson	-0,179	-0,289	-0,177	1	0,452	-0,394	-0,547	0,006	-0,263	-0,106	-0,064
	Korrelation											
	Signifikanz	0,039	0,001	0,042		0,000	0,000	0,000	0,945	0,003	0,226	0,473
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
SiO ₂	Pearson	-0,623	-0,652	-0,519	0,452	1	-0,392	-0,426	-0,441	-0,540	-0,495	-0,486
	Korrelation											
	Signifikanz	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
K ₂ O	Pearson	-0,077	0,246	0,485	-0,394	-0,392	1	0,484	-0,110	0,284	0,077	0,150
	Korrelation											
	Signifikanz	0,380	0,004	0,000	0,000	0,000		0,000	0,220	0,001	0,376	0,090
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
CaO	Pearson	-0,116	0,113	0,454	-0,547	-0,426	0,484	1	-0,272	0,445	-0,160	-0,081
	Korrelation											
	Signifikanz	0,185	0,194	0,000	0,000	0,000	0,000		0,002	0,000	0,066	0,359
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
TiO ₂	Pearson	0,214	0,462	0,339	0,006	-0,441	-0,110	-0,272	1	0,113	0,669	0,633
	Korrelation											
	Signifikanz	0,016	0,000	0,000	0,945	0,000	0,220	0,002		0,212	0,000	0,000
	N	127	127	127	127	127	127	127	127	123	127	127
SrO	Pearson	0,141	0,392	0,261	-0,263	-0,540	0,284	0,445	0,113	1	0,413	0,151
	Korrelation											
	Signifikanz	0,117	0,000	0,003	0,003	0,000	0,001	0,000	0,212		0,000	0,094
	N	124	124	124	124	124	124	124	123	124	124	124
MnO	Pearson	0,209	0,403	0,204	-0,106	-0,495	0,077	-0,160	0,669	0,413	1	0,613
	Korrelation											
	Signifikanz	0,016	0,000	0,019	0,226	0,000	0,376	0,066	0,000	0,000		0,000
	N	133	133	133	133	133	133	133	127	124	133	129
Fe ₂ O ₃	Pearson	0,121	0,436	0,301	-0,064	-0,486	0,150	-0,081	0,633	0,151	0,613	1
	Korrelation											
	Signifikanz	0,173	0,000	0,001	0,473	0,000	0,090	0,359	0,000	0,094	0,000	
	N	129	129	129	129	129	129	129	127	124	129	129

Tab. 37: Bivariate Korrelationen von allen Variablenpaaren und ihre statistische Signifikanz
N - Anzahl der Proben, in denen das Element nachgewiesen wurde

Extraktion	
Na ₂ O	0,758
MgO	0,619
Al ₂ O ₃	0,495
Cl	0,516
K ₂ O	0,640
CaO	0,716

Tab. 38: Kommunalitäten für die verschiedenen Elementoxide

Komponente	anfänglicher Eigenwert			% der Varianz, die durch die extrahierten Faktoren erklärt werden			% der Varianz, die durch die rotierten Faktoren erklärt werden		
	Total	% der Varianz	Kumulativ%	Total	% der Varianz	Kumulativ%	Total	% der Varianz	Kumulativ%
1	2,441	40,684	40,684	2,441	40,684	40,684	2,344	39,070	39,070
2	1,304	21,734	62,418	1,304	21,734	62,418	1,401	23,348	62,418
3	0,873	14,550	76,969						
4	0,606	10,094	87,062						
5	0,491	8,188	95,250						
6	0,285	4,750	100,000						

Tab. 39: Varianz nach der Extraktion von 2 Faktoren (nach dem Kaiser-Kriterium). 62% der Gesamtvarianz werden erklärt.

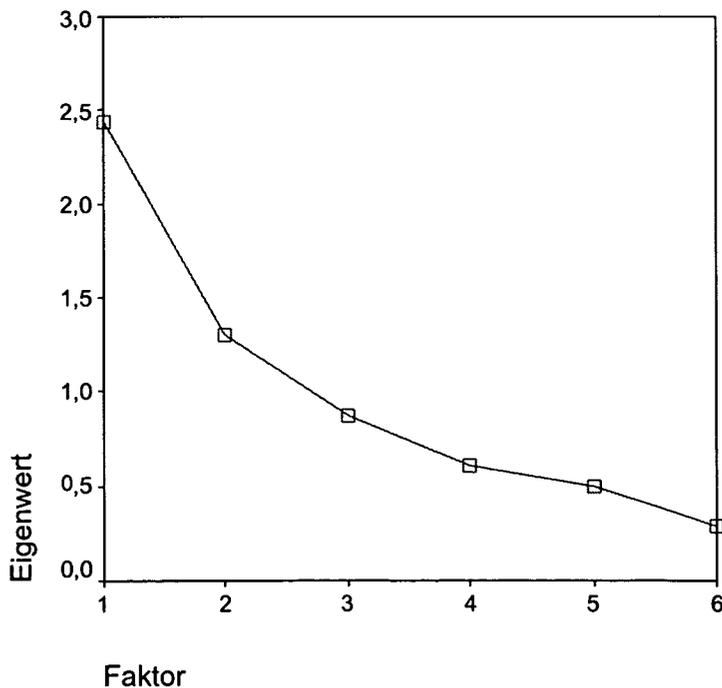


Abb. 62: Scree-Plot der Eigenwerte der 6 möglichen Faktoren

	Komponente 1	Komponente 2
Na ₂ O	0,105	0,864
MgO	0,503	0,606
Al ₂ O ₃	0,698	-8,873E-02
Cl	-0,705	-0,140
K ₂ O	0,769	-0,222
CaO	0,777	-0,336

Tab. 40: Komponentenmatrix der Komponenten 1 und 2

	Komponente 1	Komponente 2
Na ₂ O	-0,152	0,857
MgO	0,304	0,726
Al ₂ O ₃	0,693	0,119
Cl	-0,633	-0,340
K ₂ O	0,800	1,178E-02
CaO	0,841	-9,506E-02

Tab. 41: Rotierte Komponentenmatrix der Komponenten 1 und 2

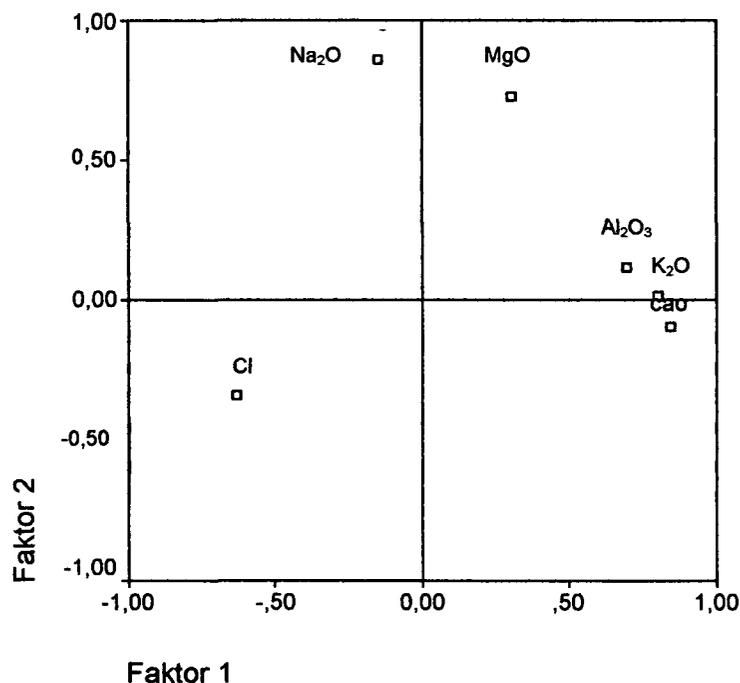


Abb. 63: Die verschiedenen Komponenten im rotierten Raum

Die in Tab. 40 und 41 gezeigten unrotierten und rotierten Lösungen der Faktorenanalyse nach der Extraktion von 2 Faktoren zeigen, daß Faktor 1 vor allem die Kalium- und

Calciumkonzentrationen, aber auch Aluminium und Chlor berücksichtigt, während Faktor 2 fast ausschließlich nur mit Natrium und Magnesium starke Korrelationen zeigt. Durch den Ausschluß von Silicium konnten große Einflüsse von ein und dem selben Element auf beide Faktoren vermieden werden.

Die einzelnen Komponenten im rotierten Raum sind in Abb. 63 gezeigt. Hier wird ihr Anteil an den Faktoren 1 und 2 graphisch dargestellt. Komponenten, die nahe einer Faktorenachse liegen, sind primär in diesem Faktor inkludiert. Es ist ersichtlich, daß Ca, K, Al und Cl am stärksten zu Faktor 1 beitragen und Na und Mg zu Faktor 2.

Die für die Glasproben aus Ephesos (Hanghaus und Agora) berechneten Faktorenwerte sind in Tab. 42 aufgelistet. Diese Tabelle bildet die Grundlage für die Streudiagramme der Faktorenwerte in den Abb. 64 bis 89.

Probe	Fakt. 1	Fakt. 2	Probe	Fakt. 1	Fakt. 2	Probe	Fakt. 1	Fakt. 2
H1G1	0,4750	1,7031	H1G46	-1,6638	0,4816	H1G93	-0,1696	-0,1844
H1G2	0,5244	1,0841	H1G47	-0,6315	2,5423	H1G94	1,5839	-1,3574
H1G3	0,3815	-0,2563	H1G48	-2,0507	0,5690	H1G95	2,2404	-2,2603
H1G4	0,6391	0,9662	H1G49	-1,4388	0,1363	H1G96	-1,6445	-2,6663
H1G5	0,4014	0,1206	H1G50	-1,9239	0,1459	H1G97	2,2790	-2,4120
H1G6	0,0668	-0,2853	H1G51	-0,5964	0,6133	H1G98	1,9442	-2,4064
H1G7	0,0438	0,1992	H1G52	0,8269	-0,8771	H1G99	1,1587	0,2592
H1G8	-0,2672	0,4418	H1G53	-0,8214	-0,3155	H1G100	-0,2722	0,1142
H1G9	0,7662	0,2649	H1G54	-0,0156	-0,5298	H1G101a	0,5450	0,6046
H1G10	1,2628	0,8639	H1G55	0,2234	-0,0954	H1G101b	0,5353	0,4530
H1G11	0,1544	0,5401	H1G57	-0,3778	0,4716	H1G102	-1,4033	0,7736
H1G12	0,1586	-0,1402	H1G58	-0,2432	-0,3584	H1G103	-0,8560	1,5723
H1G13	0,6256	-0,3147	H1G59	-0,2986	-0,6620	H1G104	-0,6229	0,7112
H1G14	0,5756	0,5645	H1G60	-1,5289	-1,9648	H1G105	-0,4766	1,3220
H1G15	-1,1382	-0,9771	H1G61	-1,3205	-1,5520	H1G106	-1,0997	1,8157
H1G16	0,5967	0,6154	H1G62	0,1186	-0,0554	H1G107	-0,1227	1,4871
H1G17	-0,0181	0,1322	H1G63	-0,3745	1,0551	H1G108	-0,8269	0,4992
H1G18	0,0498	0,6029	H1G64	-0,5058	0,8383	H1G109	0,7855	-0,2755
H1G19	0,5354	-0,0508	H1G65	0,1591	-0,4109	AGG1	-0,4389	-0,2411
H1G20	0,7653	2,1551	H1G66	-1,8865	-0,9320	AGG2	0,6747	0,0243
H1G21	0,5953	-0,0522	H1G67	-0,3414	2,1495	AGG3	1,4664	-1,1280
H1G22	0,5377	0,1418	H1G68	-0,1462	-0,1448	AGG4	-0,1030	-0,1297
H1G23	0,2205	-0,8839	H1G69	-0,0117	3,5992	AGG5	0,2664	0,7065
H1G24	-0,2738	-0,4173	H1G70	-1,3871	-1,0175	AGG6	0,2298	0,2935
H1G25	-0,3436	-0,8579	H1G71	1,1373	-0,4297	AGG7	0,9322	-0,2840
H1G26	0,3631	-0,2707	H1G72	0,8606	-1,1037	AGG8	-0,5560	-0,2479
H1G27	0,1350	-0,8927	H1G73	1,5492	-1,0622	AGG21a	1,6139	0,1389
H1G28	2,0175	0,9215	H1G74	1,8155	-1,7796	AGG22b	1,4859	-0,3747
H1G29	0,4743	0,1564	H1G75	0,6246	0,7917	AGG9	1,0411	0,0820
H1G30	-0,1573	-0,4211	H1G76	0,9724	0,9045	AGG10	0,9250	-0,2559
H1G31	0,1093	-0,1411	H1G77	-0,1291	0,1635	AGG11	-1,1583	-0,8434
H1G32	-0,2294	-0,8375	H1G78	0,5330	0,7158	AGG12	-0,0334	-0,2695
H1G33	0,3914	-0,1947	H1G79	0,8911	1,0088	AGG13a	-0,0594	-0,1613
H1G34	-0,3736	-0,9926	H1G80	-0,3198	0,1401	AGG13b	-0,0341	-0,3293
H1G35	-0,1048	-0,2078	H1G81	-0,2795	0,0717	AGG14	0,8361	0,8483
H1G36	-1,7141	-0,8640	H1G82	0,9092	1,1877	AGG15	-0,5679	-0,1115
H1G37	-1,5506	-0,6675	H1G83	1,1072	-0,9707	AGG16	1,4650	0,9027
H1G38	-1,6610	-0,9061	H1G84	-0,2232	0,5406	AGG17	0,7700	-1,2005
H1G39	0,4706	0,9585	H1G85	-0,4114	-0,0969	AGG18	0,0085	-0,3871
H1G40	-1,5909	-1,0361	H1G86	2,0860	0,2425	AGG19	-0,4634	0,8722
H1G41	-1,5824	0,2072	H1G87	-1,6027	-2,2837	AGG20	1,2817	1,0446
H1G42	-1,5736	0,2250	H1G88	0,0438	0,7499			
H1G43f	-1,3015	-0,2031	H1G89	-1,1765	-0,1007			
H1G43k	-1,3877	0,8269	H1G90	-0,4292	0,5444			
H1G44	-1,6600	1,2219	H1G91	-1,4168	-2,5433			
H1G45	-1,3396	-0,2428	H1G92	1,4647	-0,1762			

Tab. 42: Faktorenwerte für alle analysierten Glasproben

7.2.2.1 Streudiagramme der Faktorenwerte

Um einen generellen Überblick über die in Tab. 42 angegebenen Faktorenwerte aller Glasproben zu bekommen, wurden diese in Abb. 64 in einem Streudiagramm aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß die meisten Proben in einem Bereich von $\pm 0,5$ in Bezug auf den Faktor 2 und in einem sehr weit gestreuten Bereich von ± 2 für Faktor 1 liegen. Eine Separation in unterschiedliche Cluster kann aufgrund dieses Diagramms nicht weiter durchgeführt werden. Einzig die Proben H1G60, 61, 87, 91 und 96 liegen aufgrund eines sehr geringen Wertes von Faktor 2 etwas abseits der restlichen Proben. Ähnliches kann auch für die Proben H1G95, 97 und 98 gesagt werden. Auch H1G 69 liegt mit einem sehr hohen Wert für Faktor 2 sehr separiert. Aufgrund der Unübersichtlichkeit dieses Diagramms wurden die in Tab. 35 definierten Formgruppen der Gläser einzeln betrachtet und sind in den Abb. 65 bis 89 zusammengefaßt.

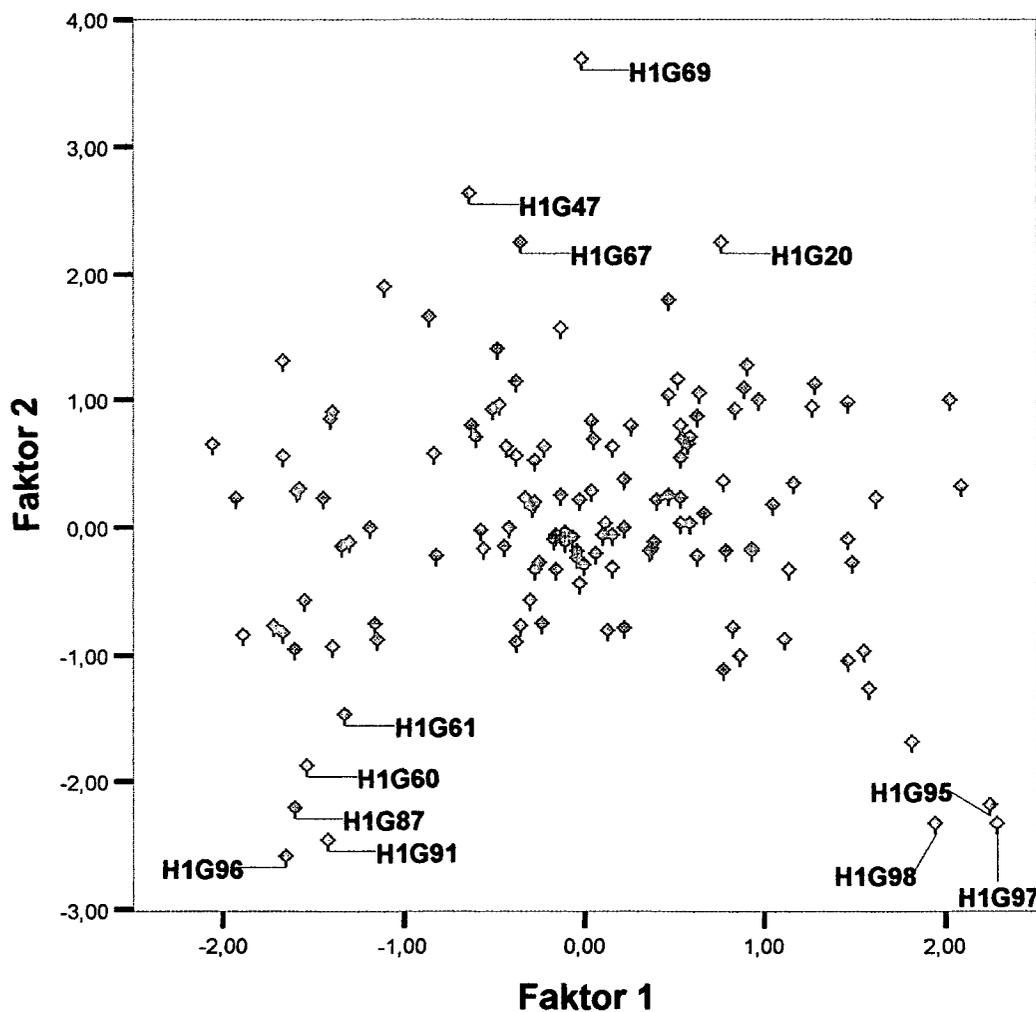


Abb. 64: Streudiagramm der Faktorenwerte für alle analysierten Gläser

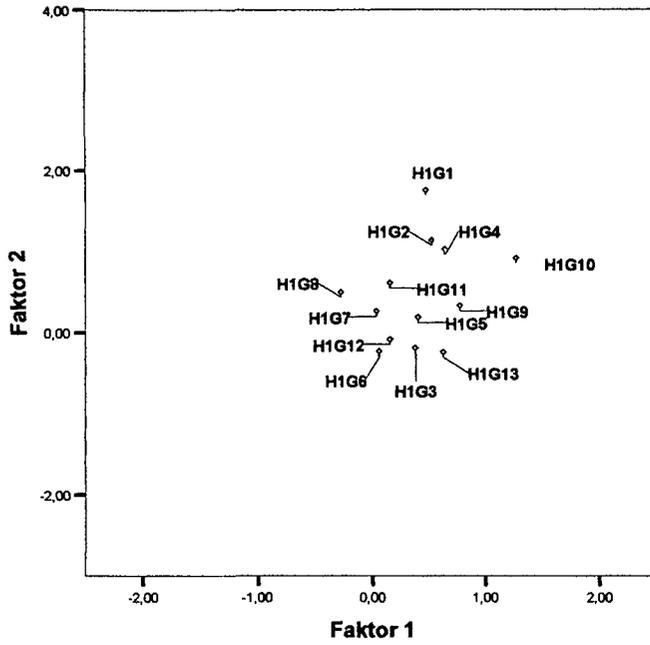


Abb. 65: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG1

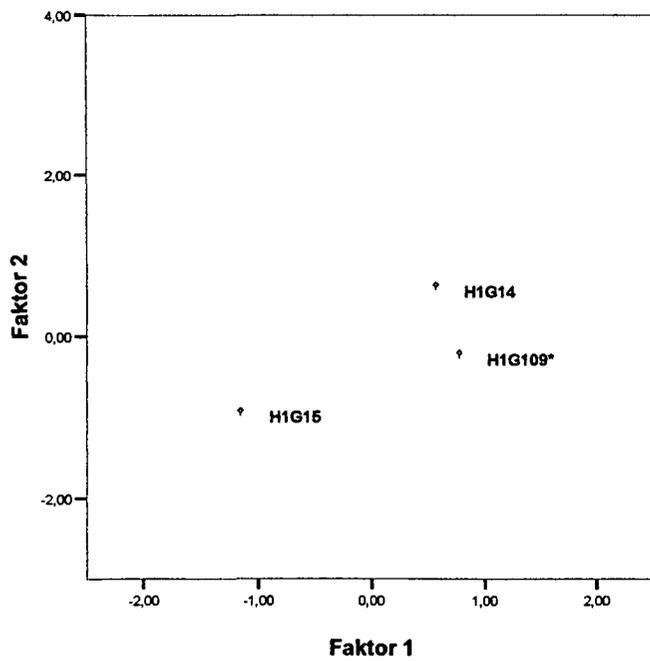


Abb. 66: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG2

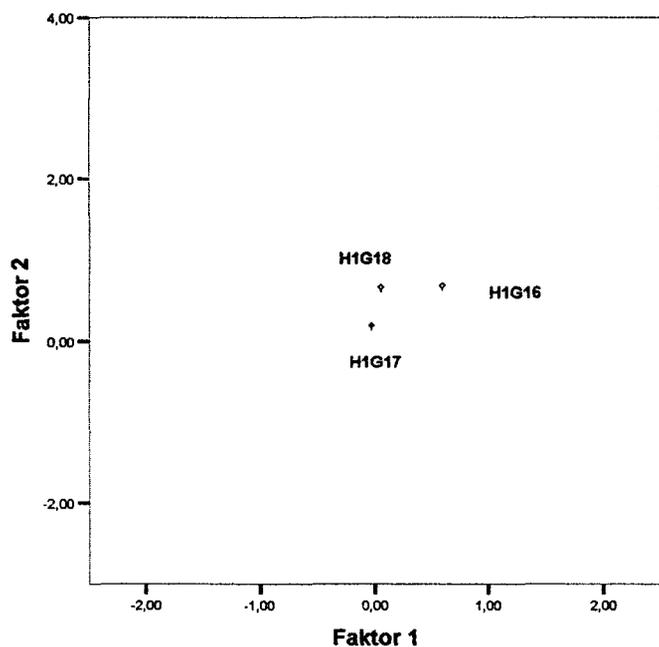


Abb. 67: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG3

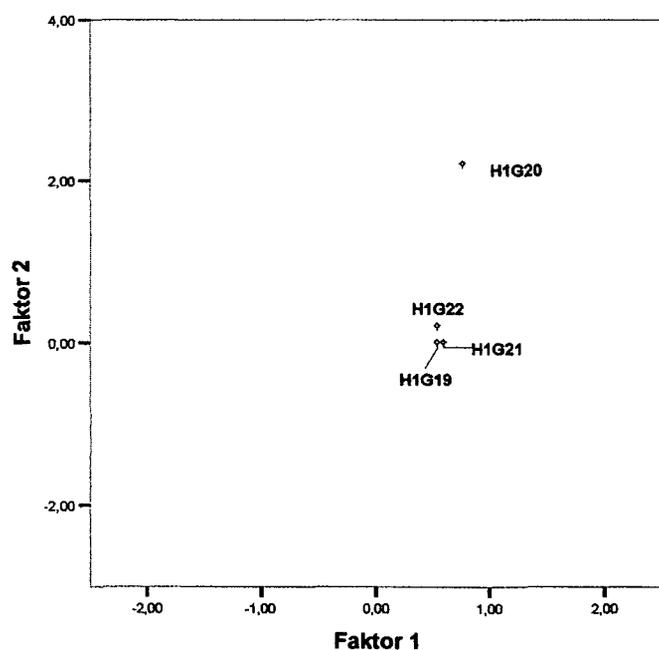


Abb. 68: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG4

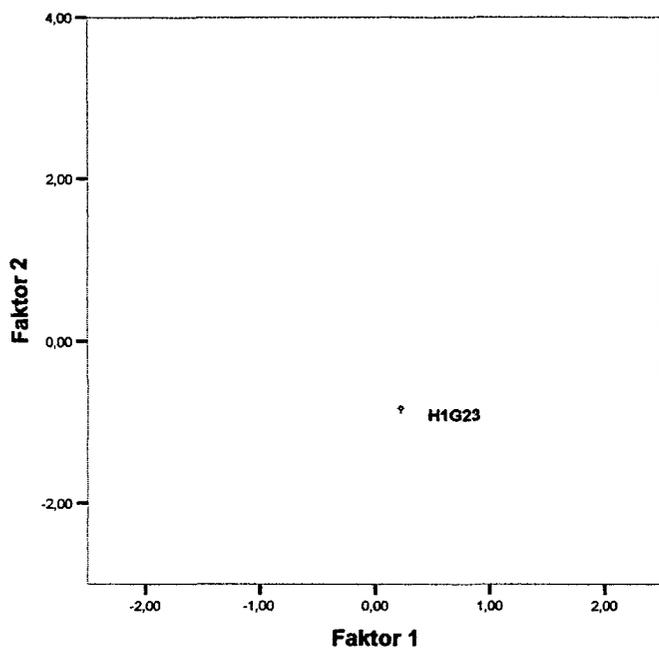


Abb. 69: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG5

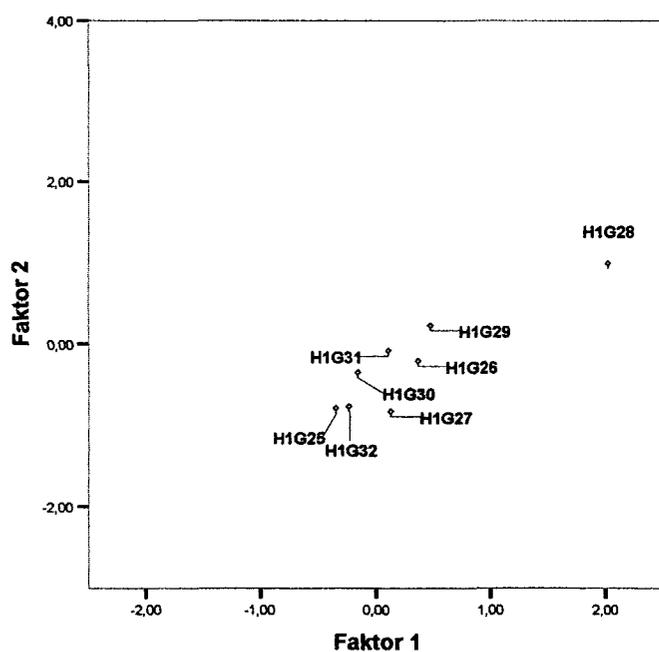


Abb. 70: Streudiagramm der Faktorenwerte die FG6

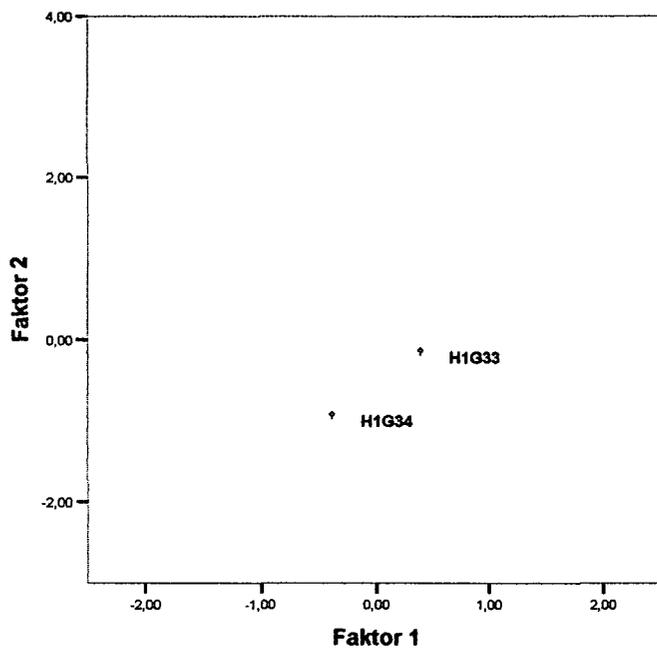


Abb. 71: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG7

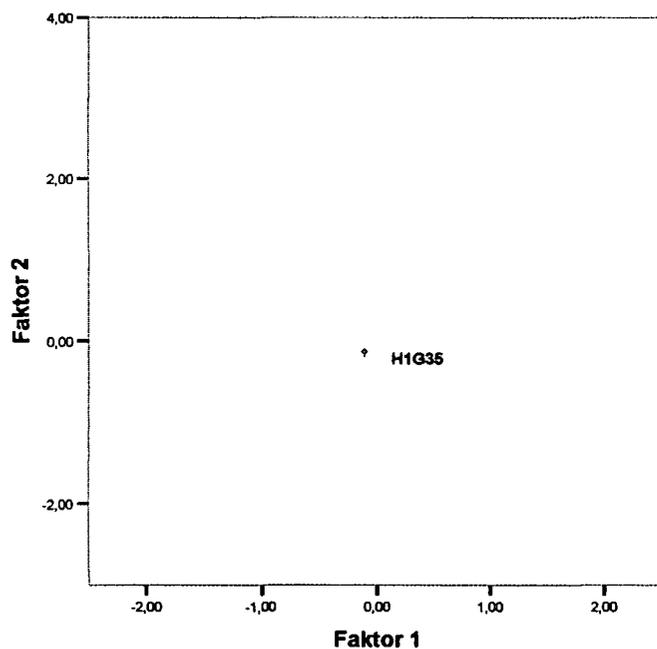


Abb. 72: Streudiagramm der Faktorenwerte die FG8

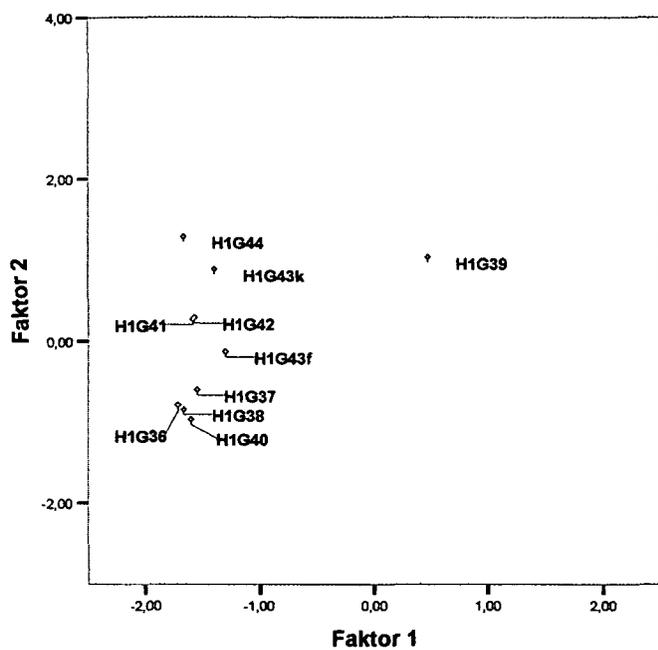


Abb. 73: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG9

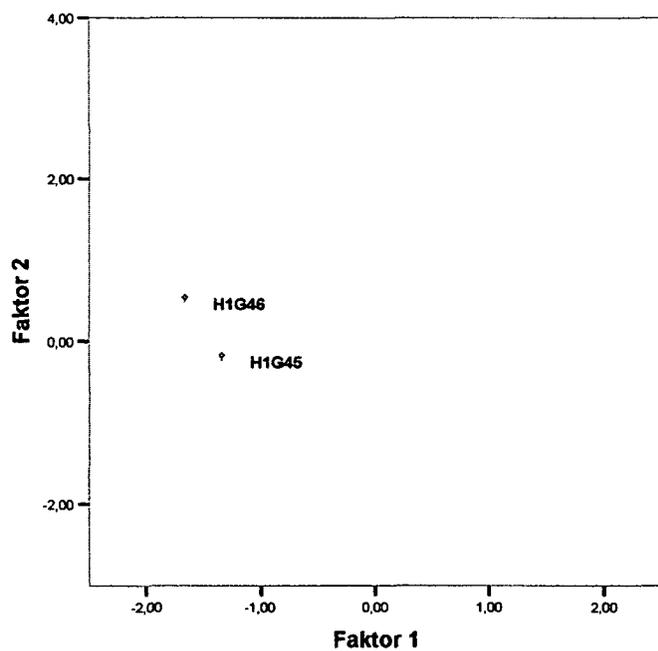


Abb. 74: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG10

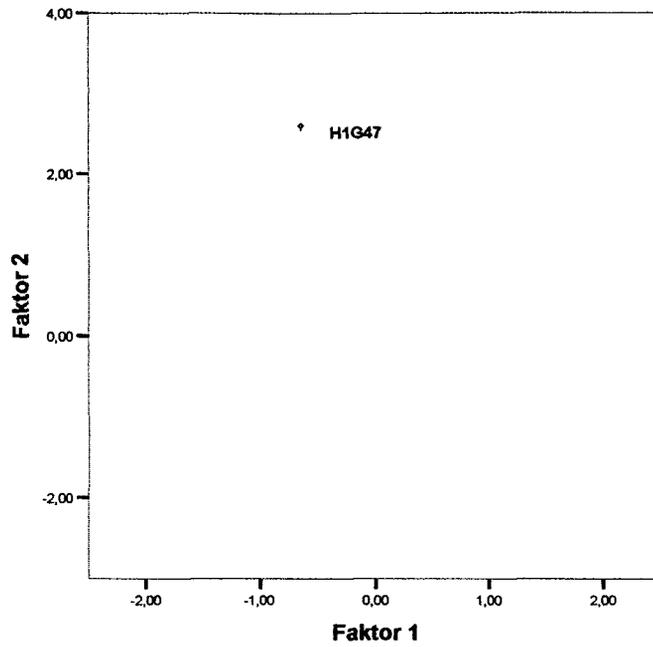


Abb. 75: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG11

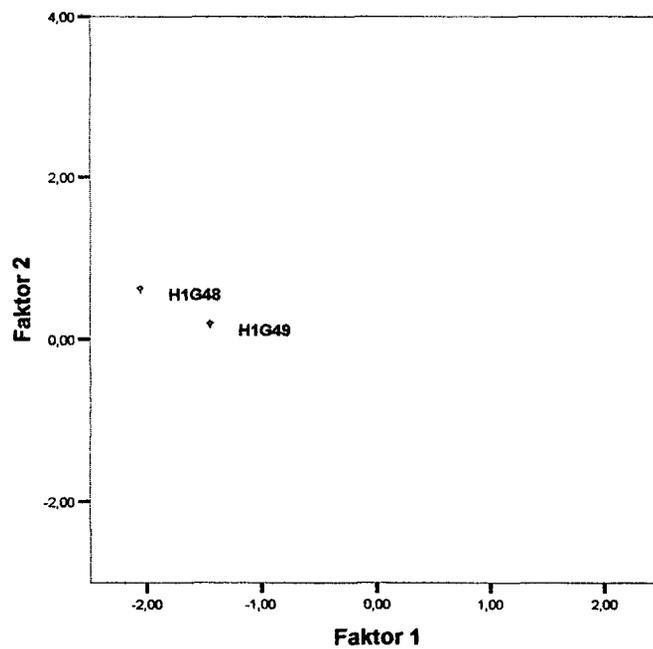


Abb. 76: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG12

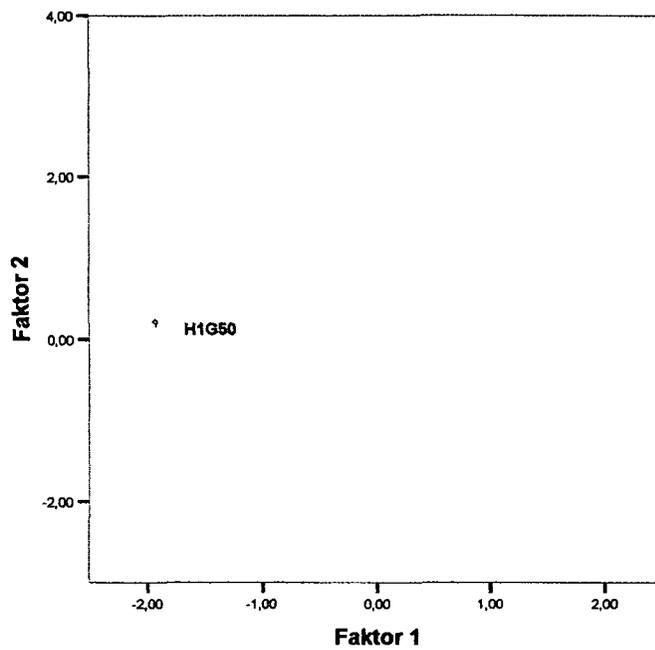


Abb. 77: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG13

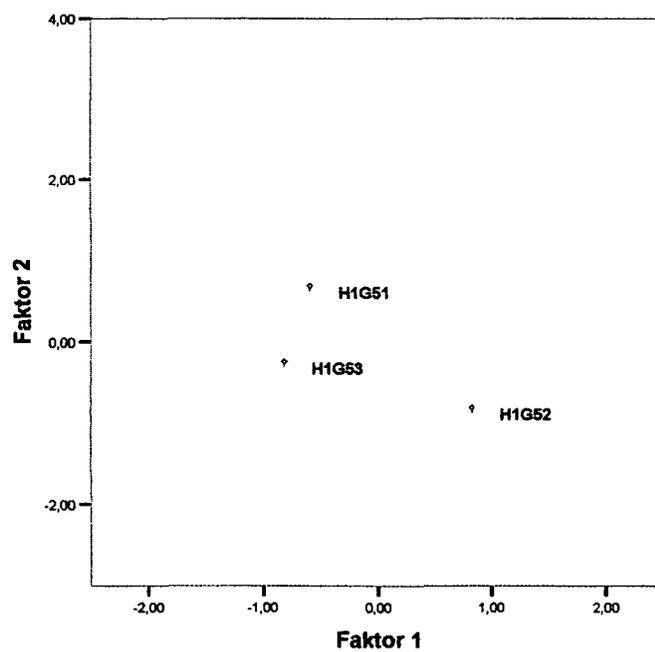


Abb. 78: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG14

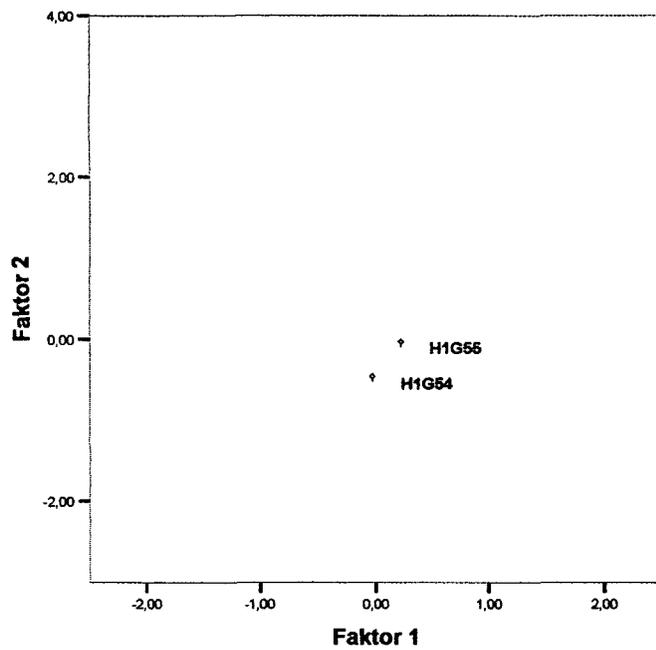


Abb. 79: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG15 und 16

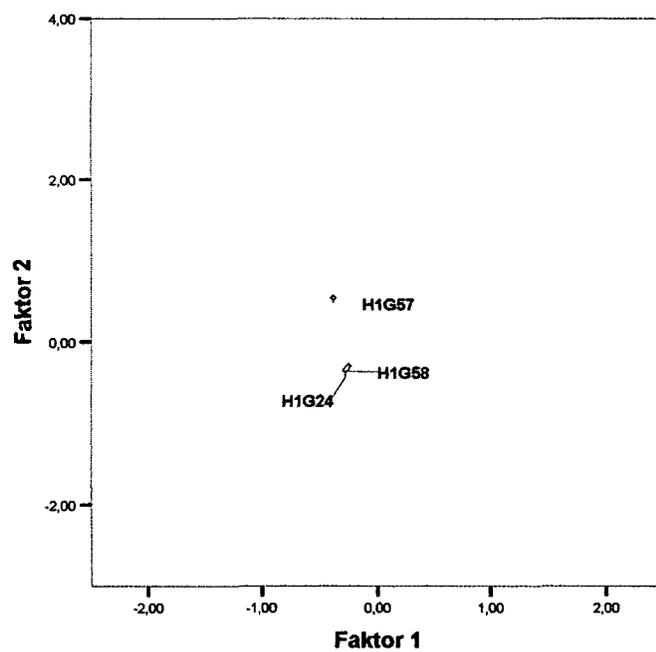


Abb. 80: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG17

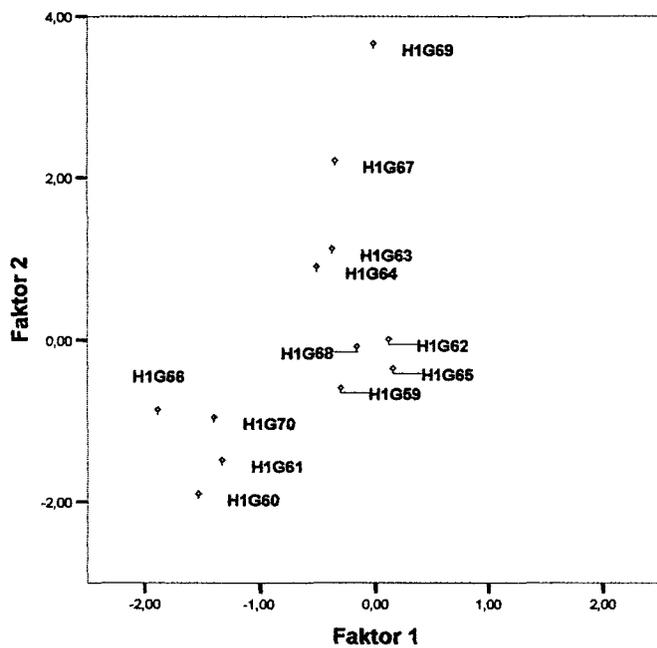


Abb. 81: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG18

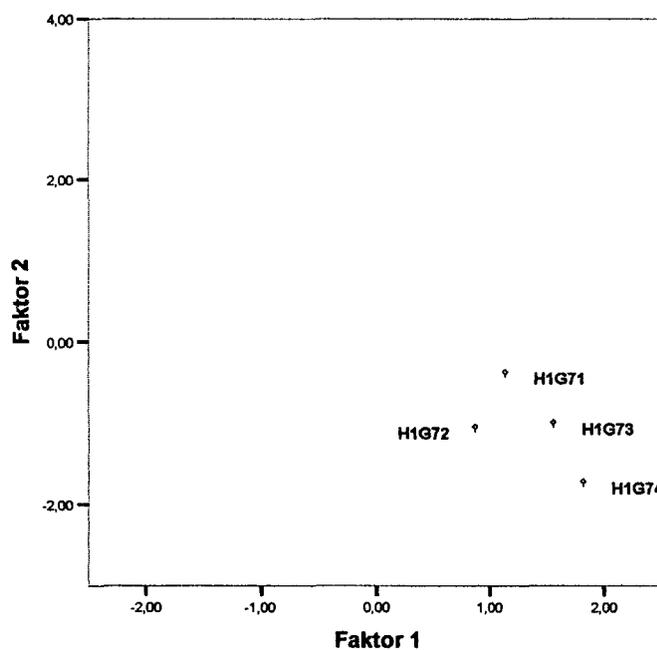


Abb. 82: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG19

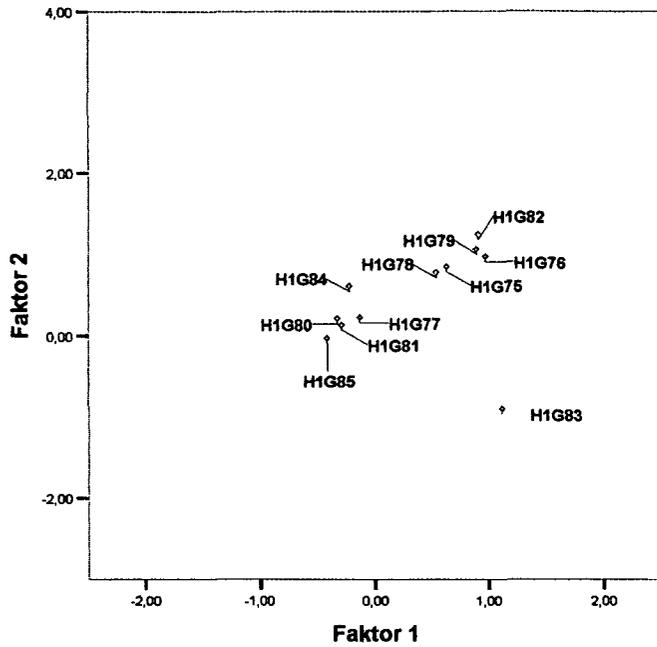


Abb. 83: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG20

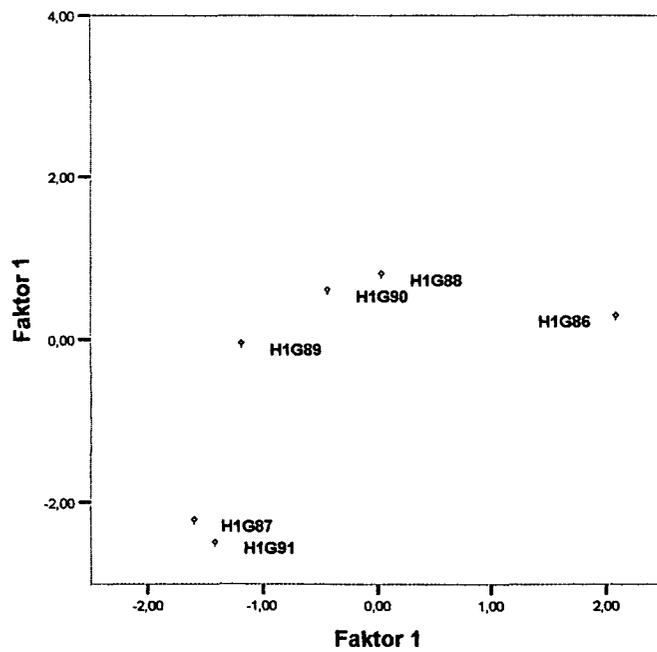


Abb. 84: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG21

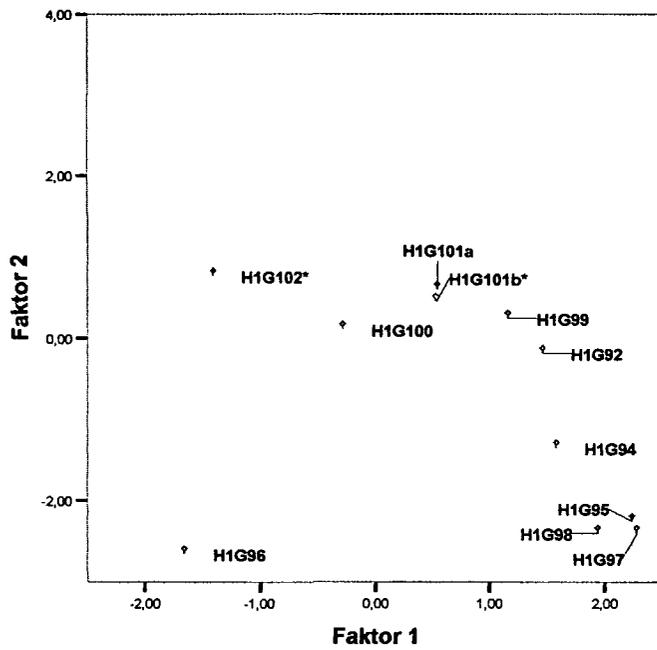


Abb. 85: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG22

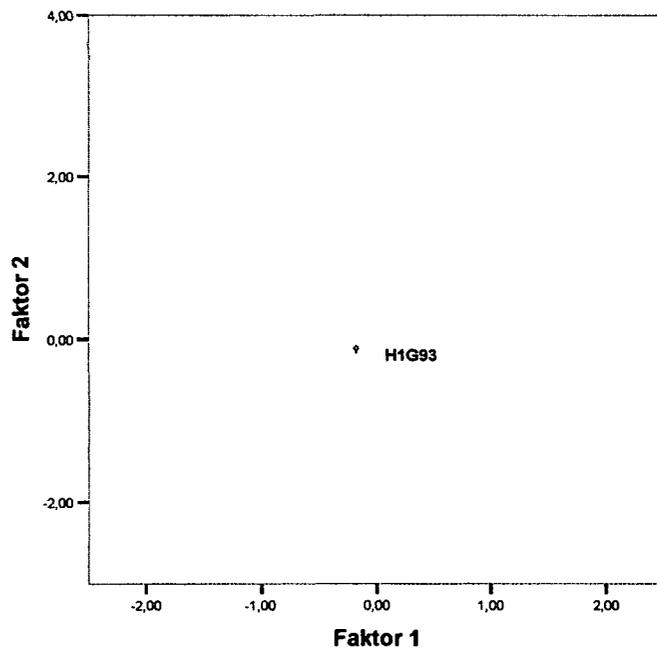


Abb. 86: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG23

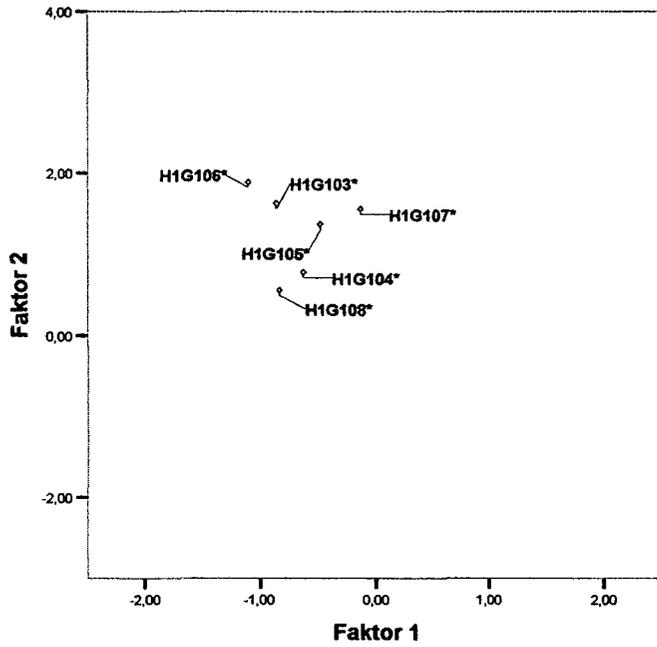


Abb. 87: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG24

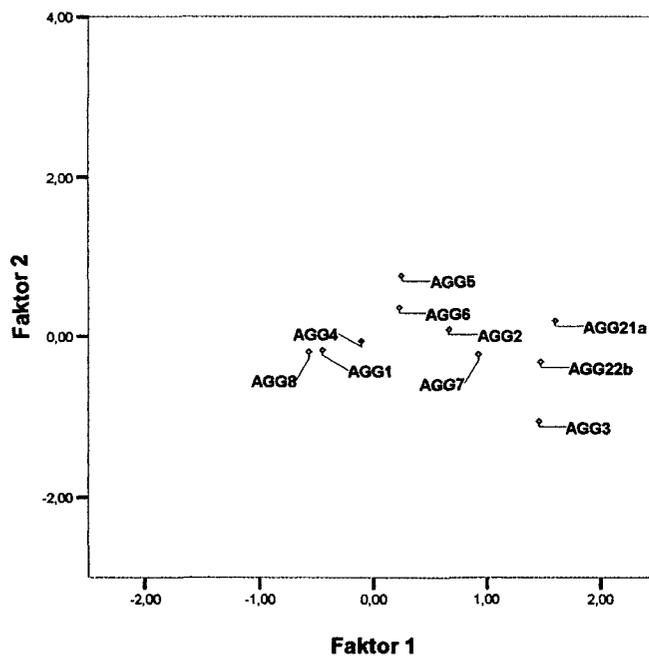


Abb. 88: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG25

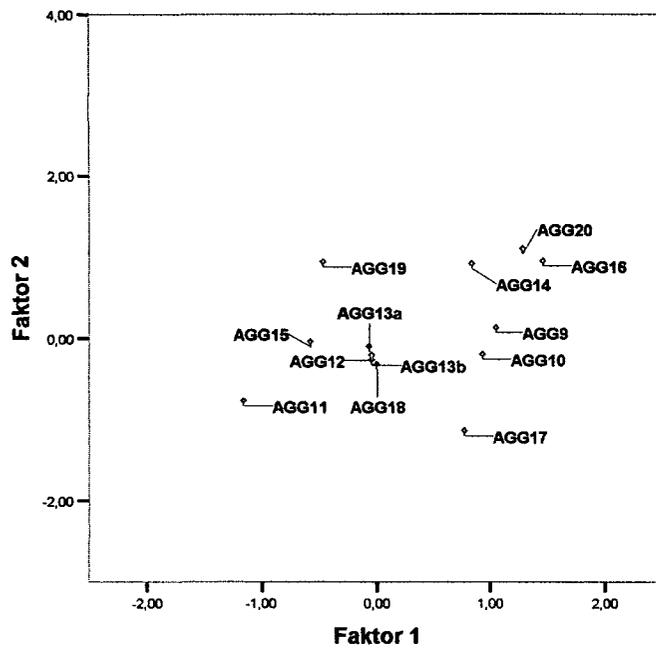


Abb. 89: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG26

7.3 Interpretation der statistischen Auswertungen

Aus den Ergebnissen der statistischen Auswertung in Kap. 7.1 und 7.2 und den Originaldaten in den Tab. 31 bis 34 soll nun ein Vergleich der einzelnen Glasproben auch unter Berücksichtigung der verschiedenen Formgruppen (Tab. 35) erfolgen. Ziel ist es, die Homogenität der einzelnen Gruppen bezüglich ihrer Zusammensetzung, bzw. auch die Übereinstimmung zwischen den Gruppen zu überprüfen. Besonders interessiert die mögliche Übereinstimmung der FG19, 20, 21, 22 und 24 mit den FG25 und 26, in welchen die Glasproben aus den Kammern J und L der Agora in Ephesos zusammengefaßt sind. Es soll eine Herkunft der genannten H1G-Proben aus lokaler Produktion geprüft werden. Dies wäre aufgrund der Datierungen der entsprechenden Fundstücke aus Hanghaus 1 möglich.

Bevor aber genauer auf die Interpretation der statistischen Daten der einzelnen Formgruppen eingegangen wird, werden noch einige allgemeine Beobachtungen festgehalten:

- Sämtliche analysierten Gläser konnten als Kalk-Soda-Silicatgläser identifiziert werden. Der Gehalt an Kaliumoxid ist zumeist <1% und übersteigt diesen Wert nur bei einigen wenigen Gläsern geringfügig. Die Konzentrationen für Phosphor und Schwefel liegen zumeist unterhalb der Nachweisgrenze der μ -RFA und REM/EDS. Die Magnesiumoxidanteile liegen bis auf eine Probe um 1%, maximal bei 1,8%. Dies entspricht den Erwartungen, denn ca. ab 700 BC wurde vorwiegend Glas mit niedrigem Magnesium- und Kalium-Gehalt produziert (siehe Kap. 1.3.1). Dies ist darauf zurückzuführen, daß für die Glasproduktion Soda als Flußmittel eingesetzt wurde. Erst ab dem 9. Jh. AD wurde in islamischen Gebieten wieder Pottasche für die Glasproduktion verwendet. Aufgrund der archäologischen Untersuchungen der analysierten Glasfunde aus Ephesos wurden die ältesten (v.a. hellenistische Schalen) auf das 1. Jh. BC datiert, die jüngsten bis zum 7. Jh. AD, und fallen daher auch zeitlich in die Periode der Natrongläser.
- Bei Durchsicht der Tabellen der Analysenresultate aller Fundstücke (Tab. 31 - 34) fallen zwei Glasproben eindeutig aus dem Gesamtbild der übrigen Glaszusammensetzungen heraus:
 - Es handelt sich einerseits um Probe H1G89, welche eine Aluminiumoxidkonzentration von nur 0,6% und sehr geringe Anteile von Chlor (0,23%) und Magnesiumoxid (0,37%) zeigt. Auch die Kaliumoxidkonzentration mit 0,08% ist geringer als in allen anderen Proben (Al_2O_3 1,8 – 3,3%, MgO 0,45 – 1,75%, Cl 0,58 – 1,59, K_2O 0,3 – 1,8%). Diese Probe wurde von dem Objekt mit der Kat. Nr. 806 entnommen, einer in seiner Form und v.a. auch Farbe (reines Hellila), einzigartigen Kelchfußvariante. Eine vergleichbare Glaszusammensetzung konnte in der verfügbaren Literatur nicht gefunden werden.
 - Die zweite, in ihrer Zusammensetzung völlig einzigartige Probe, H1G69, zeigt eine ungewöhnlich hohe Magnesiumoxidkonzentration von 2,9%. Die außergewöhnliche Zusammensetzung dieser Probe schlägt sich auch in Abb. 64 nieder, wo sie aufgrund des Faktors 2 (dieser enthält v.a. die Komponenten Na und Mg) auffällt. Hohe Magnesiumgehalte sind aber in Pottaschegläsern zu finden (siehe Kap. 1.4), für die aber die bestimmte Kaliumkonzentration von 0,5% in dieser Probe im Normalfall zu gering ist. Im Vergleich mit anderen Fundorten konnte eine ähnliche Zusammensetzung nur für das von Shortland [16] publizierte kobaltblaue ägyptische Glas gefunden werden. Eine solche Zuordnung der Probe H1G69 wäre schon aufgrund der Farbe problematisch, allerdings erwähnt Rehren [13] in seinem Artikel über

kobaltbaues Glas, daß Gläser ähnlicher Zusammensetzung auch in anderen Farben existieren. Damit wäre die Zuordnung zu ägyptischem Glas durchaus möglich. Da aber die Datierung des Objekts aufgrund seiner Form (Kat. Nr. 547, Schale mit hohem Standring, fast farblos-grünlich, durchsichtig) in das 3.-4. Jh. AD fällt, wäre dies nur aufgrund von Recycling von ägyptischem Glas (Pottascheglas vor dem 7. Jh. BC) möglich. Wie auch immer diese hohe Magnesiumkonzentration in dem Glas zustande kam, es kann jedenfalls gesagt werden, daß diese Zusammensetzung ziemlich sicher auf die Verwendung spezieller Rohmaterialien oder auf Recycling-Glas zurückzuführen ist. Eine gezielte Zugabe in einem späteren Verarbeitungsprozeß kann weitgehend ausgeschlossen werden. Das Objekt selbst ist nach seinem Formtyp von archäologischer Seite her unauffällig.

Formgruppe 1: hellenistische Schalen, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G1-13

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 65

Bei FG1 handelt es sich um eine relativ homogene Gruppe. Dies wird schon aus den Elementkorrelationsdiagrammen deutlich. Die Elementkonzentrationen liegen in gut eingrenzenden Bereichen. Diese sind 7,5% bis 9,6% für die Calciumoxidanteile und 66,5% bis 69,4% für die Siliciumoxidkonzentrationen; nur zwei Proben, H1G3 mit 70,7% und H1G6 mit 71,5%, zeigen etwas höhere Anteile dieser Komponente. Auch die Aluminiumoxidanteile in den Proben der FG1 liegen in einem sehr eng definierten Bereich von 2,4 - 2,9%. Die Natriumoxidkonzentrationen innerhalb der FG1 beginnen erst bei ca. 15%, reichen aber bis zu einer Konzentration von 18,5% für Probe H1G1 und liegen daher im oberen Konzentrationsbereich aller analysierten Gläser. Auch der Kaliumoxidanteil kann in dieser Gruppe sehr eng mit 0,46 - 0,82% definiert werden, genauso wie der Konzentrationsbereich des Magnesiumoxids mit 0,63 - 0,90%. Allerdings fällt hier eine Probe, H1G10, mit 1,13% MgO heraus. Allgemein liegen aber die Magnesiumoxidanteile eher im unteren Konzentrationsbereich aller Proben. Betrachtet man die Chlorkonzentrationen so liegen diese mit 0,70 - 1,20% in einem für die meisten Gläser typischen Konzentrationsbereich. Das Selbe gilt für Strontiumoxid. Auch bei den Titanoxidwerten konnten keine Besonderheiten gefunden werden. Aufgrund der FA ist das homogene Erscheinungsbild der Proben innerhalb der FG1 ebenso sichtbar. Die Proben H1G10 und v.a. H1G1 sind aber etwas abseits des Zentrums des von der FG1 gebildeten Clusters zu finden.

Für die FG1 kann daher gesagt werden, daß sie insgesamt ein homogenes Erscheinungsbild zeigt. Bei Vergleich mit den Daten aus Tab. 31 sticht aber v.a. die hohe Natriumoxidkonzentration der Probe H1G1 heraus.

Formgruppe 2: geformte Schalen mit horizontaler Lippe/geformtem Rand, hellgelb bis hellgrün

Zugeordnete Proben: H1G14, 15, 109

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 66

Bei Betrachtung des Streudiagramms Natriumoxid/Aluminiumoxid, sind zwei der 3 Proben in dieser Gruppe im Vergleich mit FG1 unauffällig. Die Probe H1G15 zeigt aber für beide Elementoxide deutlich geringere Konzentrationen und fällt mit ihrer Position eher in den Bereich von FG9. Dieses Verhalten der Probe H1G15 kann auch in den restliche Elementkorrelationsdiagrammen gefunden werden. Einzig die Kaliumoxidkonzentration liegt mit 0,45% etwas über dem Konzentrationsbereich der FG9. Auch bei den Ergebnissen der FA kann das von den beiden restliche Proben von FG2 differierende Verhalten der Probe H1G15 festgestellt werden. Der Vergleich mit den Proben von FG9 (Abb. 73) zeigt, daß Probe H1G15 nahe bei den Proben H1G36, 37, 38 und 40 liegt und die chemische Zusammensetzung eher mit diesen Objekten übereinstimmt.

Probe H1G14 ist aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung v.a. mit der FG1 vergleichbar.

Probe H1G109, bei der nur die Elemente Na, Mg, Al, Cl Si, K und Ca zur Charakterisierung herangezogen werden können, da die Auswertung nur mittels REM/EDS erfolgte, zeigt in den Elementkorrelationsdiagrammen eine relativ gute Übereinstimmung mit der FG20. Sie hebt sich hier lediglich, dafür aber sehr deutlich, durch ihre geringe Magnesiumoxidkonzentration ab.

Formgruppe 3: Rippenschalen tief, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G16-18

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 67

FG 3 zeigt ein äußerst homogenes Verhalten und kann aufgrund der Konzentrationen der einzelnen Elemente und damit der Lage in den Konzentrationskorrelationsdiagrammen stark mit FG1 in Verbindung gebracht werden. Auch die FA zeigt die gute Übereinstimmung der drei Glasproben in FG3 (Abb. 67) mit FG1 (Abb. 65).

Formgruppe 4: Rippenschalen mit kurzen Rippen, gelbgrünlich durchsichtig/bernsteinbraun durchscheinend

Zugeordnete Proben: H1G19-22

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 68

Diese FG besteht aus vier unterschiedlichen Objekten, von denen drei, H1G19, 21 und 22, in den Elementkorrelationsdiagrammen ebenfalls wieder eine gute Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung der Gläser der FG1 zeigen. Einzig die Strontiumoxidkonzentration von H1G19 ist im Vergleich mit den übrigen Proben aus FG1-4 relativ hoch.

Im Gegensatz zu den restlichen Proben aus FG4 zeigt die Probe H1G20 eine komplett abweichende Zusammensetzung mit einer relativ hohen Natrium-, Aluminium-, Calcium- und Titanoxidkonzentration, einem sehr hohen Magnesiumoxidanteil und einer sehr geringen Siliciumoxidkonzentration. Im Vergleich mit den anderen Formgruppen konnte keine eindeutige Übereinstimmung gefunden werden.

Dieser Befund kann auch durch die Faktorenanalyse klar bestätigt werden. Die Proben H1G19, 21 und 22 liegen extrem nahe beieinander und der Cluster dieser 3 Proben liegt innerhalb des durch die FG1 definierten Clusters. Die Probe H1G20 liegt jedoch weit von allen anderen Proben in sämtlichen Diagrammen der Faktorenanalyse und stellt daher mit ihrer Zusammensetzung einen Spezialfall dar. Dies ist auch bereits in Abb. 64 deutlich festzustellen.

Formgruppe 5: Rippenschale Sonderform, blaugrünlich durchsichtig

Zugeordnete Proben: H1G23

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 69

Zu dieser Gruppe gehört nur eine Probe. Im Vergleich mit den anderen Formgruppen stimmt ihre chemische Zusammensetzung aufgrund der Elementkorrelationsdiagramme und der FA am ehesten mit den meisten Objekte von FG6 überein. Nur die Strontiumoxidkonzentration liegt etwas über derjenigen dieser Gruppe.

Formgruppe 6: halbkugelige Schalen mit Schliffreifen, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G25-32

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 70

Bei dieser Formgruppe handelt es sich wieder um eine Gruppe mit einer großen Anzahl von Proben, welche ein sehr homogenes Erscheinungsbild besitzen. Lediglich Probe H1G28 ist in ihrer Zusammensetzung mit den übrigen Gläsern dieser Gruppe in keiner Weise vergleichbar. In den Elementkorrelationsdiagrammen kann für die restlichen Proben in FG6 festgestellt werden, daß sie nicht direkt mit den bisher besprochenen Gruppen vergleichbar sind, aber einige Ähnlichkeiten mit FG1 zeigen. Für diese Proben beträgt der Bereich der Calciumoxidkonzentrationen nur 7,3 - 8,0%. Die Siliciumoxidkonzentrationen sind in einem Bereich von 68,8 - 72,2% zu finden und der Konzentrationsbereich von Natriumoxid liegt in einem engen Bereich von 14,2 - 15,8%. Der Aluminiumoxidanteil deckt sich mit jenem der FG1 und liegt zwischen 2,4 und 2,9%. Auch der Kalium- und der Magnesiumoxidanteil sind sehr ähnlich mit FG1, wobei die Magnesiumoxidkonzentrationen im unteren Konzentrationsbereich von FG1 konzentriert sind. Der Konzentrationsbereich des Strontiumoxids liegt ebenfalls innerhalb des Konzentrationsbereichs von FG1. Die Chlorkonzentration liegt mit Werten zwischen 0,93% und 1,27% eindeutig über den Werten von FG1.

Auch durch die FA ergibt sich ein ähnliches Bild wie durch die Streudiagramme. Alle Proben mit Ausnahme der Probe H1G28 bilden einen Cluster, welcher analog zu den Elementkorrelationsdiagrammen teilweise mit dem Bereich der FG1 überlappt. Die Separation erfolgt v.a. in Bezug auf Faktor 1, wobei in diesem Fall die, im Vergleich zu FG1 geringe Natriumoxidkonzentration ausschlaggebend sein dürfte.

Die Probe H1G28 differiert v.a. durch einen sehr niedrigen Siliciumoxidanteil von 64,9%, und einen sehr hohen Magnesiumoxidanteil von 1,75% von den restlichen Proben der FG6. Weiters zeigt diese Probe die höchste Kaliumoxidkonzentration von allen analysierten Proben (1,80%). Auch die Titanoxidkonzentration mit 0,16% ist eindeutig höher als bei den anderen Proben dieser Gruppe. Die Probe H1G28 liegt, wie aus Abb. 64 ersichtlich ist, in einem Bereich der keinerlei Korrelation mit anderen Formgruppen zulässt.

Formgruppe 7: konische Becher mit Schliffreifen, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G33-34

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 71

Beide Objekte aus dieser Formgruppe weisen eine chemische Zusammensetzung ähnlich den Objekten von FG 1 und FG 6 auf. Ein eindeutiger Vergleich mit diesen Formgruppen ist wegen der geringen Probenzahl nicht möglich, allerdings ist die chemische Zusammensetzung der Probe H1G33 ähnlich den Glasproben der FG1, während Probe H1G34 in ihrer Zusammensetzung eher mit den Proben der FG6 vergleichbar ist. Dieser Befund wird v.a. durch die FA unterstützt.

Formgruppe 8: halbkugelige Schale mit Schliffdekor, bernsteinbraun durchscheinend

Zugeordnete Proben: H1G35

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 72

Zu dieser Gruppe gehört nur eine Probe, welche aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung nicht eindeutig mit den übrigen Formgruppen verglichen werden kann, sich allerdings auch klar von den restlichen halbkugeligen Schalen der FG9 unterscheidet. Auch aufgrund der Ergebnisse der Faktorenanalyse liegt diese Probe genau im Grenzbereich von FG1 und FG6.

Formgruppe 9: halbkugelige Schalen mit Schliffdekor, meist farblos bis hellgelb (grünlich)

Zugeordnete Proben: H1G36-44

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 47 - 51

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 73

Diese Gruppe umfaßt eine große Anzahl von Proben (insgesamt 10 Stück mit den Proben H1G43k und f), von denen alle bis auf Probe H1G39 ein sehr ähnliches, von sämtlichen bisher besprochenen Formgruppen abweichendes Verhalten zeigen. Die Siliciumoxidkonzentration liegt mit 71,3 - 74,9% sehr hoch, während sowohl der Calciumoxidanteil mit 4,8 - 6,7% als auch der Aluminiumoxidanteil mit 2,0 - 2,4% sehr niedrig sind. Die Werte der Natriumoxidkonzentrationen streuen über einen größeren Bereich von 13,8 - 18%. Der Kaliumoxidanteil ist mit 0,28 - 0,35% extrem gering. Bei den Chloranteilen liegen diese Proben mit Werten, die durchwegs über 1,25% liegen im hohen Konzentrationsbereich für dieses Element. Einzig die Magnesiumoxidwerte sind in keiner Weise auffällig.

In den Elementkorrelationsdiagrammen kann die Probe H1G39 durch ihre sehr hohe Aluminium-, Natrium-, Magnesium-, Kalium- und Calciumoxidkonzentration und eine extrem niedrige Siliciumoxid- und Chlorkonzentration von den anderen Gläsern aus FG9 separiert werden. Es ist keine Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung von Probe H1G39 mit einer anderen Formgruppe in den Elementkorrelationsdiagrammen erkennbar. Auch die FA zeigt ein komplett abweichendes Verhalten der Probe H1G39 von den restlichen Proben in FG9. Beim Vergleich mit den anderen Formgruppen kann diese Probe am ehesten mit den Glasproben der FG1 verglichen werden.

Für die restlichen Proben aus FG9 kann aufgrund der FA gesagt werden, daß die Proben H1G36, 37, 38 und 40 in einem sehr engen Bereich liegen. Die verbleibenden Proben tragen zur Aufweitung des Gesamtbereichs der FG9 v.a. durch den Faktor 2 bei. Dies dürfte der Einfluß der bereits erwähnten breitgefächerten Natriumoxidkonzentrationen sein. Da aber die Proben H1G43k und 43f eigentlich ident sein sollten, kann ein Mittelwert dieser beiden Proben gebildet werden. Dadurch wird die Abspaltung der Probe H1G44 in Abb. 73 aufgrund von Faktor 2 aber noch deutlicher, so daß sie eventuell separat gesehen werden muß.

Formgruppe 10: Platten geschliffen, farblos bis hellgelbgrünlich

Zugeordnete Proben: H1G45-46

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 74

Von dieser Formgruppe konnten nur 2 Proben analysiert werden, welche von der Zusammensetzung her zwar gewisse Ähnlichkeiten zeigen, aber in den Elementkorrelationsdiagrammen doch auch eindeutige Unterschiede aufweisen. Diese liegen v.a. in ihren Natrium-, Titan- und Strontiumoxidkonzentration begründet. Ein Vergleich mit

einer anderen Formgruppe kann am ehesten mit FG9 durchgeführt werden, was durch die Ergebnisse der FA auch bestärkt wird.

Formgruppe 11: in Form geblasenes Balsamar, grünlich durchsichtig mit gelblichem Stich

Zugeordnete Proben: H1G47

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 75

Bei der in dieser Formgruppe untersuchten Probe handelt es sich um ein Bruchstück von einem einzigartigen Objekt, welches auch eine sehr eigene chemische Zusammensetzung aufweist. Die Konzentrationen mehrerer Elementoxide liegen am oberen oder unteren Ende der insgesamt festgestellten Elementkonzentrationen. Dies gilt v.a. für die extrem niedrige Siliciumoxidkonzentration und den sehr hohen Anteil an Natriumoxid. Auch die Werte für Magnesium- und Titanoxid liegen sehr hoch. Soweit es aus den Elementkorrelationsdiagrammen beurteilt werden kann, ist dieses Objekt mit keinem anderen analysierten Glas vergleichbar. Auch aufgrund der FA wird die von den anderen Proben stark unterschiedliche Zusammensetzung von Probe H1G47 deutlich (siehe auch Abb. 64). Hier ist ersichtlich, daß die Separation von den anderen Proben durch den Faktor 2 zustande kommt. Dies ist sowohl aufgrund des hohen Natriumoxidwertes als auch wegen des extrem hohen Magnesiumoxidanteils verursacht.

Formgruppe 12: Schale mit gleichfarbig aufgelegtem Faden + Nuppe, farblos durchsichtig

Zugeordnete Proben: H1G48-49

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 76

Von dieser Schale wurden 2 Proben analysiert, welche auch eine sehr ähnliche Zusammensetzung zeigen, vergleichbar jener der FG9. Sie zeichnen sich allerdings durch eine sehr niedrige Aluminium- und Magnesiumoxidkonzentration aus. Auch aufgrund der Ergebnisse der FA liegt ein Vergleich mit der FG9 nahe.

Formgruppe 13: Schale mit gleichfarbig aufgelegtem Faden + Zickzack, fast farblos durchsichtig

Zugeordnete Proben: H1G50

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 77

Aufgrund der Elementkorrelationsdiagramme ist dieses Glasobjekt mit den beiden anderen Proben aus FG12 sehr gut vergleichbar. Die Konzentrationen der einzelnen Elemente sind fast gleich. Die gute Übereinstimmung von FG9 und 12 wird auch durch die FA deutlich.

Formgruppe 14: Becher/Fragment mit dunkelblau aufgesetzten Punkten, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G51-53

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 78

Bei dieser Gruppe, zu der drei Proben zu zählen sind, ist die chemische Zusammensetzung der Gläser innerhalb der Proben einigermaßen unterschiedlich. Es kann daher kein typisches Verhalten innerhalb der Gruppe aufgrund der Elementkorrelationsdiagramme gefunden werden. Aufgrund der Ergebnisse der FA lassen sich 2 Cluster erkennen: Die Proben H1G51 und 53 sind in einem ähnlichen Bereich zu finden, vergleichbar mit den Proben H1G88, 89 und 90 aus FG21. Die Probe H1G51 zeigt außerdem noch einige Ähnlichkeit mit den Proben H1G104 und 108 aus FG24. Bei der Probe H1G52 ist eine Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung mit FG19 festzustellen.

Allgemein ist der Vergleich der Proben aus FG14 aber sehr schwierig, da die besprochenen Cluster dieser Formgruppe mit jenen von verschiedenen anderen Formgruppen überlappen.

Formgruppe 15: Schale mit dunkelblauer Auflage, dunkelgrünlich durchsichtig

Zugeordnete Proben: H1G54

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 79

Von dieser Gruppe stand nur eine Probe zur Verfügung, welche aufgrund der Elementkonzentrationen mit keiner der anderen Formgruppen verglichen werden kann. Durch die FA ist eine Ähnlichkeit der Probe H1G54 mit den Gläsern der FG6 festzustellen. Es wurde aber auch eine gute Übereinstimmung mit einem Teilbereich von FG18 gefunden (Proben H1G59, 62, 65 und 68). Ein Vergleich mit FG25 sollte aufgrund der zeitliche Einordnung der Probe ausgelassen werden. In Abb. 79 ist sowohl Probe H1G54 als auch Probe H1G55 als Vergleich eingezeichnet.

Formgruppe 16: Töpfchen mit Henkel, dunkelblau durchscheinend mit opak weißer Auflage

Zugeordnete Proben: H1G55 und 56

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 79

Auch bei diesem Töpfchen handelt es sich um ein einzigartiges Objekt, bestehend aus dunkelblauem Glas mit zwei opak weißen Henkeln. Die Analyse der Probe H1G56, des opakweißen Teils, ergab eine sehr inhomogene Zusammensetzung, welche aufgrund z.B. ihres hohen Antimongehalts (verantwortlich für die opak weiße Farbe) völlig von allen anderen analysierten Proben abweicht. Die Zusammensetzung wird hier im Folgenden im Detail diskutiert:

Die Probe H1G56 wurde mittels REM/EDS und μ -RFA untersucht. Aus dem BE-Bild (Abb. 90) der Probe H1G56 ist ersichtlich, daß die Probe eine recht inhomogene Zusammensetzung zeigt. Der größte Teil der Probe ist dunkelgrau (Zone 1), während andere Bereiche hellgrau erscheinen. Einer dieser hellen Bereiche befindet sich in der rechten Hälfte des Probenquerschnitts (Zone 2) und wurde zum Vergleich mit Zone 1 genauer untersucht (Tab. 43).

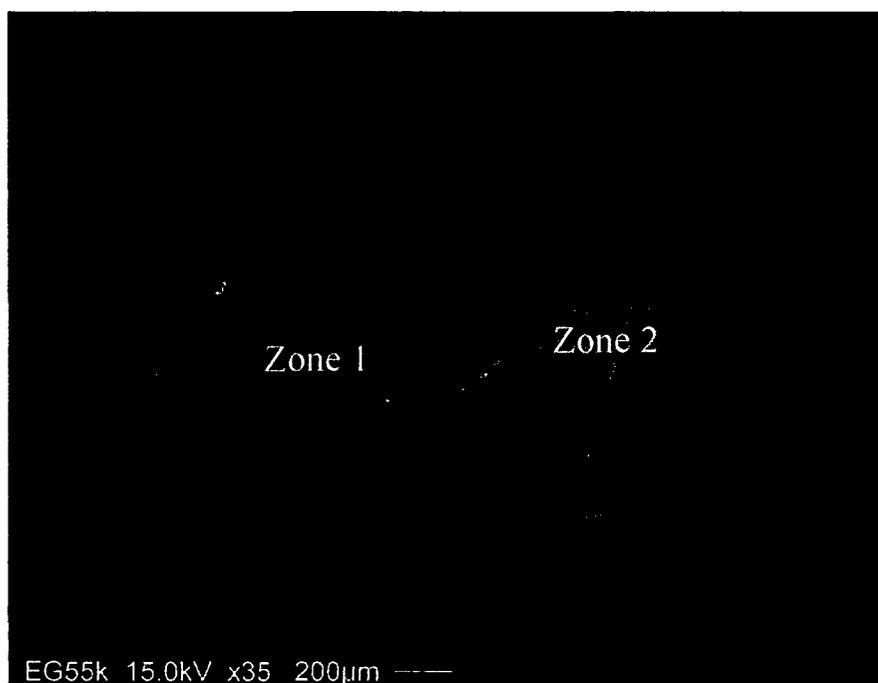


Abb. 90: BE-Bild der Probe H1G56

■ Meßpunkte

Die Analyseergebnisse in Tab. 43 zeigen in Zone 1 eine extrem niedrige Konzentration von Natriumoxid und einen hohen Anteil an Aluminium- und Kaliumoxid. Auch die Siliciumoxidkonzentration ist relativ hoch. Auffällig ist auch der hohe Gehalt an Antimon, welcher die opakweiße Farbe bedingt. Die Zusammensetzung der Zone 2 ist im Gegensatz dazu einem Kalk-Natron-Silicatglas schon sehr ähnlich. Aber auch hier ist ein hoher Antimonoxidgehalt festzustellen.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
Zone 1	0,54	0,74	4,57	82,89			1,89	3,60			1,51	4,25
	0,53	0,77	4,78	82,76			2,22	3,55			1,60	3,79
	0,47	0,48	4,47	84,68			1,85	3,00			1,32	3,73
	0,58	0,63	4,95	82,40			2,13	3,29			1,51	4,50
	0,58	0,65	6,56	78,51			2,52	4,37			1,78	5,03
MW Z1	0,54	0,65	5,07	82,25			2,12	3,56			1,54	4,26
Zone 2	13,38	0,73	2,43	64,06	0,92	0,65	0,55	8,21	0,22	0,76	1,03	7,06
	13,19	0,63	2,45	64,24	1,00	0,71	0,52	8,28	0,20	0,88	1,01	6,88
	13,08	0,73	2,47	64,95	0,79	0,67	0,56	8,23	0,08	0,85	1,02	6,56
MW Z2	13,22	0,70	2,45	64,42	0,90	0,68	0,54	8,24	0,17	0,83	1,02	6,83

Tab. 43: Analysenergebnisse der REM/EDS Untersuchungen an der Probe H1G56 (Massen%)

Mit Hilfe der μ -RFA, in der die einzelnen Bereiche nicht so leicht zu erkennen waren wie im REM (siehe Abb. 91), konnte nur ein Mittelwert berechnet werden. Dieser ist in Tab. 24 angeführt. Zu beachten ist auch, daß aufgrund des Fehlens eines geeigneten Standards die Antimonkonzentration nicht quantitativ bestimmt werden konnte. Weiters war aufgrund dieser inhomogenen Zusammensetzung keine Normierung der Daten möglich. Die Resultate in Tab. 44 sind daher nicht auf eventuell auftretende Winkeleffekte korrigiert.

SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO
65,23	1,51	2,51	0,092	0,0410	0,027	0,71	0,0099	0,0093	0,036

Tab. 44: Analysenergebnis der μ -RFA an der Probe H1G56 (Massen%)



Abb. 91: Bild der Probe H1G56, erhalten mit dem Mikroskop im μ -RFA-Gerät COPRA

Probe H1G55, aus dem blauen Glasteil des Gefäßes, ist von sehr intensiver Färbung, welche sowohl durch den Zusatz von Kupfer als auch von Kobalt zustande kommt. Von seiner Zusammensetzung her ist mit Hilfe der Elementkorrelationsdiagramme kein eindeutiger Vergleich mit einer anderen Formgruppe möglich, da die Elementkonzentrationen in einem Bereich liegen, in dem die Konzentrationsbereiche verschiedener Gruppen überlappen. Auch aus den Ergebnissen der FA ist ein Vergleich mit anderen Formgruppen schwierig. Eine

Ähnlichkeit konnte sowohl mit FG1 als auch mit FG6 gefunden werden. Auch FG20 und 25 liegen in den Streudiagrammen der Faktorenwerte in ähnlichen Bereichen, wobei allerdings aufgrund der zeitlichen Einordnung des Fundstücks ein Vergleich nicht sinnvoll erscheint.

Formgruppe 17: dickwandige Schalen (mit Schliff), verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G24, 57 und 58

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 80

Hierbei handelt es sich wieder um eine Gruppe, bestehend aus 3 Proben, mit sehr ähnlichen Zusammensetzungen. Die Konzentrationskorrelationsdiagramme sind mit denen der FG 18 vergleichbar.

Aufgrund der FA ist eine sehr gute Übereinstimmung der Proben H1G24 und 58 zu sehen. Die Probe H1G 57 liegt ebenfalls bei diesem Cluster, wird aber durch Faktor 2 etwas separiert. Dieser Effekt dürfte auf der höheren Natriumoxidkonzentration basieren. Die Proben könnten mit den FG1 (H1G57) und FG6 (H1G24, 58) verglichen werden, wobei alle Proben in den Randbereichen der von diesen Formgruppen definierten Cluster zu finden sind. Besser ist hier eine Übereinstimmung mit FG18, wobei die Proben in diesem Fall verschiedenen Untergruppen zuzuordnen wären.

Formgruppe 18: Teller/Schalen mit hohem Standring, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G59-70

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 52 - 56

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 81

Diese Gruppe weist insgesamt 12 Proben auf. Aufgrund der Siliciumoxid/Calciumoxid-Korrelationsdiagramme können diese aber in 2 Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe (H1G59, 62, 63, 64, 65, 67, 68 und 69) besitzt einen niedrigeren Anteil an Silicium, dafür aber eine hohe Calciumoxidkonzentration. Bei der anderen Teilgruppe verhält es sich genau umgekehrt (H1G60, 61, 66 und 70). Allerdings muß Probe H1G69, wie bereits diskutiert, aufgrund ihrer hohen Magnesiumoxidkonzentration von fast 3% als Sonderfall betrachtet werden.

Auch im Streudiagramm Natriumoxid/Aluminiumoxid kann die Trennung in 2 Gruppen eindeutig nachvollzogen werden. Die 4 Proben der zweiten Gruppe besitzen sehr niedrige Natriumoxidkonzentrationen und auch der Anteil von Aluminiumoxid ist sehr gering, was sich wiederum bei der ersten Gruppe genau umgekehrt verhält. Beim Vergleich der Kalium- und Magnesiumoxidkonzentrationen erscheint der, durch alle Proben definierte Bereich zuerst als ein einziger großer Cluster, bei genauerer Betrachtung bemerkt man aber auch wieder, daß die Proben in den niedrigeren Konzentrationen beider Elemente zu der zweiten Gruppe gehören.

Durch die FA kommt die zuvor diskutierte Aufspaltung in 2 Gruppen nicht nur noch deutlicher zum Ausdruck, es kann eine weitere Aufspaltung von Gruppe 1 festgestellt werden.

Auch die Zuordnung von Probe H1G69 als Sonderfall aufgrund der hohen Magnesiumkonzentration kommt hier durch die Abspaltung, basierend auf Faktor 2, klar zum Ausdruck. Für die Aufspaltung von Gruppe 1 ist v.a. Faktor 2 verantwortlich. Bei den Proben H1G59, 62, 65 und 68 findet man relativ niedrige Natriumoxidkonzentrationen und ebenfalls niedrige Magnesiumoxidanteile. Bei den Proben H1G63, 64 und 67 sind die Natriumoxidkonzentrationen mit 15,5-16% relativ hoch, aber auch der Magnesiumoxidwert mit Konzentrationen über 1% ist höher als bei den anderen Gläsern von FG18 (ausgenommen H1G69). Bei Probe H1G67 beträgt die MgO-Konzentration sogar 1,78%, was auch schon ein sehr ungewöhnlicher Wert ist. Sie zeigt allerdings zusätzlich noch einen abnormal hohen Aluminiumanteil.

Formgruppe 19: Kelchfüße ohne Knopf, (dunkel)blaugrünlich

Zugeordnete Proben: H1G71-74

Korrelation der Elementkonzentrationen in Streudiagrammen: Abb. 57 - 61

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 82

Interpretation aus den Streudiagrammen

Die 4 Glasproben in FG19 zeigen eine relativ hohe Calciumoxidkonzentration. Bezüglich der Natriumoxidkonzentrationen ist nur Probe H1G74 mit einer Konzentration von 11.8% auffällig. Bei der Auswertung der Analysendaten mittels der FA sind die Proben der FG19 in einem relativ engen Konzentrationsbereich zu finden. Sie besitzen einen hohen Wert von Faktor 2 (hierfür dürften v.a. die Aluminium- und Calciumkonzentrationen verantwortlich sein), und einen sehr geringen Wert für Faktor 1 (v.a. aufgrund der geringen Natriumanteile). Dadurch ist der durch diese Proben definierte Cluster eher im rechten unteren Eck des Diagramms (siehe Abb. 82 und 92) zu finden. Ein Vergleich der FG19 mit den FG25 und 26 zeigt eine eher schlechte Übereinstimmung.

Formgruppe 20: Kelchfuß mit Knopf, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G75-85

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 57 - 61

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 83

Zu dieser Gruppe sind wieder eine große Anzahl an Glasproben (11 Stück) zu zählen. Die Zusammensetzung der Proben ist recht homogen, obwohl die durch die Proben abgesteckten Konzentrationsbereiche teilweise fast genauso weit gestreut sind wie jene der Proben von den Kammern J und L der Agora. Es decken sich die Bereiche der beiden Formgruppen weitgehend. Innerhalb der FG20 kann in den Elementkorrelationsdiagrammen eine gute Übereinstimmung der Proben H1G80, 81 und 77 sowie die Proben H1G76, 78 und 79 gefunden werden.

Aus der FA ist ersichtlich, daß sich FG20 durch die Faktoren 1 und 2 in zwei Untergruppen teilen läßt. Zusätzlich ist die Probe H1G83 aufgrund von Faktor 2 von den restlichen Proben

separiert. Dies ist v.a. aufgrund der geringeren Natriumoxidkonzentration bedingt. Aber auch der Aluminiumoxidanteil dieser Probe ist höher als bei den restlichen Proben dieser Formgruppe.

Die Unterteilung von FG20 kann bei Betrachtung von Abb. 83 in die Gruppe 1 H1G75, 76, 78, 79 und 82 und die Gruppe 2 H1G77, 80, 81, 84 und 85 erfolgen. Die graphische Trennung beruht auf beiden Faktoren. Beim Faktor 2 spielt v.a. die Magnesiumoxidkonzentration eine große Rolle und bei Faktor 1 die im Vergleich mit den restlichen Proben der FG20 geringen Kaliumoxidkonzentrationen, die höheren Cl-Anteile und die etwas niedrigeren Calciumoxidkonzentrationen der Gruppe 2. Bei der 2. Gruppe können zusätzlich auch höhere Siliciumoxidkonzentrationen gefunden werden, welche aber bei der Faktorenanalyse nicht berücksichtigt wurden. Bei Vergleich der Elementkonzentrationen der beiden Gruppen ist dies aber der auffälligste Faktor.

Vergleicht man die Resultate aufgrund der FA mit den Rohdaten aus Tab. 32 ist ersichtlich, daß in jeder der zuvor definierten Untergruppen eine Probe enthalten ist, die eigentlich nicht gut hineinpaßt, aber aufgrund einer Verkettung von Konzentrationsschwankungen wieder in den beiden Clustern in Abb. 83 zu finden ist. Bei diesen Proben handelt es sich um H1G75 und 85. Probe H1G75 besitzt eine höhere Natriumoxidkonzentration als die anderen Proben in dieser Formgruppe zusammen mit einer hohen Calciumoxidkonzentration. Probe H1G85 fällt v.a. durch die extrem hohe Siliciumoxidkonzentration auf, welche nicht zu den restlichen Proben von FG20 paßt.

In Abb. 92 können die Proben der FG20 großteils innerhalb des von der FG25 und 26 definierten Bereichs gefunden werden.

Formgruppe 21: Kelchfuß Varianten, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G86-91

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 57 - 61

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 84

Zu dieser Gruppe zählen insgesamt 6 Proben, wobei die Probe H1G89, wie bereits zu Beginn von Kapitel 7.3 beschrieben, eine besondere Zusammensetzung besitzt und daher innerhalb dieser Gruppe nicht mehr diskutiert wird.

Die einzelnen Konzentrationswerte der Proben der FG21 sind sehr weit gestreut und zeigen kein einheitliches Verhalten, was aufgrund der unterschiedlichen Formen der Objekte auch nicht überrascht. Bei Betrachtung der verschiedenen Elementkorrelationsdiagramme findet man nur eine Probe, H1G88, die eindeutig im gleichen Konzentrationsbereich liegt wie die Proben der FG25 und 26. Zwei weitere Proben liegen mit ihrer Zusammensetzung in den Grenzbereichen der Proben aus den Kammern J und L (H1G86 und 90). Die zwei restlichen Proben (H1G91 und 87) zeigen eine fast idente und im Vergleich zu allen anderen Gläsern einzigartige Zusammensetzung mit sehr geringen Natrium-, Aluminium-, Calcium-, Kalium- und Magnesiumoxidkonzentrationen sowie sehr hohen Chlor und Siliciumoxidanteilen. Aufgrund der FA kann die beste Übereinstimmung für die Proben H1G87 und 91 mit der Gruppe 2 der FG18 gefunden werden. Die Werte liegen aber in Bezug auf Faktor 2 noch ein wenig niedriger. Für H1G88 und 90 kann eine Übereinstimmung mit FG26 im Randbereich

festgestellt werden (siehe Abb. 92). Die separate Lage der Proben H1G91 und 87 ist im Streudiagramm der Faktorenwerte klar erkennbar.

Formgruppe 22: Lampenfragmente, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G92, 94-102

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 57 - 61

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 85

Die Proben der Lampenfragmente der FG22 bilden wiederum eine sehr inhomogene Gruppe. Die Zusammensetzungen der Proben H1G92, 99 und 100 können aufgrund der Elementkorrelationsdiagramme mit jenen aus den FG25 und FG26 verglichen werden. Die Zusammensetzungen der übrigen Proben weichen mehr oder weniger stark von diesen Proben ab. Besonders auffällig ist dies für die Probe H1G96, die allerdings eine sehr gute Übereinstimmung mit den beiden Proben H1G87 und 91 der FG21 zeigt. Hier ist allerdings die Magnesiumoxidkonzentration so gering, daß sie unterhalb der Nachweisgrenze der REM/EDS-Analyse liegt.

Auch aus den Ergebnissen der FA geht die gute Übereinstimmung von Probe H1G96 mit den Proben H1G87 und H1G91 der FG21 hervor. Probe H1G94 kann mit FG19 verglichen werden. Die Proben H1G95, 97 und 98 sind in Bezug auf FG19 noch etwas extremer, das gilt für beide Faktoren. Die Probe H1G102 kann eher mit FG9 verglichen werden. Die restlichen Proben sind aufgrund der Ergebnisse der Faktorenanalyse relativ gut mit FG25 und 26 (H1G92, 99, 100 und 101, siehe Abb. 92) vergleichbar.

Formgruppe 23: Henkelgefäß, blaugrünlich durchsichtig

Zugeordnete Proben: H1G93

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 57 - 61

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 86

Dieses Gefäß kann aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung nicht eindeutig mit einer anderen Gruppe verglichen werden, da aufgrund der Konzentrationen der Elemente unterschiedliche Formgruppen vergleichbar sind. In Abb.86 findet man die Probe bei einem Wert von ca. 0 für beide Faktoren. Dieser Wert liegt in einem Bereich, in dem mehrere Probengruppen liegen: FG1, FG6, Gruppe 2 von FG20 sowie FG25 und 26. Eine eindeutiger Vergleich der Probe ist also auch hier nicht möglich.

Formgruppe 24: quadratische Flaschen, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: H1G103-108

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 57 - 61

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 87

In den Elementkorrelationsdiagrammen befinden sich die Proben dieser Formgruppe in einem klar abgegrenzten Bereich, wobei sich eine der Proben, H1G108, aufgrund ihrer Zusammensetzung abhebt. Für die restlichen Proben gilt, daß sie in ihrer Zusammensetzung nicht mit den Proben aus den Kammern J und L der Agora vergleichbar sind.

Aufgrund der Ergebnisse der FA kann gesagt werden, daß die Proben aus FG24 mit keinen anderen Formgruppen vergleichbar sind (siehe auch Abb. 92). Allerdings kann auch innerhalb dieser Gruppe eine Aufteilung in 2 Untergruppen erfolgen. Die Proben H1G104 und 108 werden aufgrund von Faktor 1 abgetrennt. Bei Probe H1G104 kann dies auf die geringe Natriumoxidkonzentration zurückgeführt werden, wohingegen Probe H1G108 eine geringere Magnesiumoxidkonzentration aufweist als die anderen Proben in dieser Gruppe. Ein Vergleich dieser Probe mit FG9 kann aufgrund der Faktorenanalyse nicht durchgeführt werden.

Daß Probe H1G108 sich in Abb. 87 nicht eindeutig von allen anderen Proben in FG24 separiert, kommt in diesem Fall sicher aufgrund der Auswahl der Elemente, welche für die FA gewählt wurden, zustande. Vergleicht man die Konzentrationen der Proben in Tab. 49, so ist ersichtlich, daß hier Si, Mn und Fe eine sehr große Rolle spielen. Diese Elemente wurden bei der FA nicht berücksichtigt. Bis auf Probe H1G108 zeigen alle in FG24 analysierten Gläser recht hohe Mangan- und Eisenoxidkonzentrationen. In Probe H1G108 werden die geringen Konzentrationen dieser Elemente aber fast gänzlich durch die hohe Siliciumkonzentration ausgeglichen. Da alle für die Differenzierung der Probe H1G108 von den restlichen Gläsern der FG24 relevanten Elemente in der Faktorenanalyse unberücksichtigt bleiben, ist dieser Umstand in Abb. 87 nicht erkennbar.

Gläser aus den Kammern J und L der Agora

Formgruppe 25: Fragmente verschiedener Objekte, unterschiedliche Farben und

Formgruppe 26: Rohglas, verschiedene Farben

Zugeordnete Proben: FG25: AGG1-8, 21a, 22b

FG26: AGG9-20

Elementkorrelationsdiagramme: Abb. 57 - 61

Streudiagramm der Faktorenwerte: Abb. 88 und 89

Bei den Gläsern der FG25 handelt es sich zumeist um Bruchstücke von Objekten, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit mit den Glasöfen, deren Überreste in der Kammer J der Agora ergraben werden konnten, produziert wurden. Es sind auch 2 Proben von Glasüberzügen auf Tongefäßen (ev. Glasbläserpfeife und Schmelztiegel) inkludiert. Diese Gruppe ist direkt zu vergleichen mit den Rohglasproben, welche in den Kammern J und L gefunden wurden (FG26).

Vergleicht man die Silicium- mit den Calciumoxidkonzentrationen, so sind die durch beide Formgruppen abgedeckten Bereiche sehr ähnlich, aber auch sehr groß. Es kann ein gemeinsamer Siliciumoxidbereich von 64,7 – 73,4% definiert werden. Der Calciumoxidbereich reicht von 6,1 – 10,8%, wobei die Aufweitung des Bereichs nach unten durch die Rohglasproben zustande kommt. Auch für die Natriumoxidkonzentration gilt, daß der Konzentrationsbereich von FG25 und FG26 überlappt, jedoch durch die Rohgläser in

Richtung der höheren Konzentrationen aufgeweitet wird (insgesamt 12,9 – 16,3%). Bei der Betrachtung der Aluminiumoxidanteile ist das Verhalten der beiden Formgruppen allerdings genau umgekehrt. Hier zeigt FG25 den größeren Konzentrationsbereich und teilweise die höheren Konzentrationen (insgesamt 2,1 – 3,5%). Der Kaliumoxidbereich ist wiederum für FG26 größer (insgesamt 0,34 – 0,94%). Der Bereich für die Magnesiumoxidkonzentrationen ist für beide Formgruppen nahezu deckungsgleich (0,65 – 1,34%). Auch der Bereich der Strontiumoxidkonzentrationen ist für beide Gruppen nahezu ident (0,06 – 0,12%). In Bezug auf die Chlorkonzentrationen kann ebenfalls ein relativ einheitlicher Bereich definiert werden (0,75 – 1,23%).

Auch bei der Betrachtung der Resultate der FA kann keine zusätzliche Aussage getroffen werden. Die überspannten Bereiche sind auch hier sehr groß und eine Unterteilung in Untergruppen scheint nicht sinnvoll. Erstaunlicher Weise wirkt sogar FG25, bei der es sich um Fragmente von Glasobjekten handelt, etwas homogener als FG26, in der nur Rohgläser inkludiert sind.

Die Faktorenwerte der FG25 und FG26 sind in Abb. 92 jenen der GG19, 20, 21, 22 und 24 gegenübergestellt. Die 4 Glasproben in FG19 zeigen eine im oberen Konzentrationsbereich der FG25 und FG26 liegende, oder sogar höhere, Calciumoxidkonzentration. Bezüglich ihrer Aluminiumoxidanteile stimmen sie sehr gut mit den Gläsern der FG25 und FG26 überein, bei den Natriumoxidkonzentrationen liegt nur Probe H1G74 mit einer Konzentration von 11,8% deutlich unter dem Konzentrationsbereich der Gläser aus den beiden Kammern der Agora. Die Kalium- und Magnesiumoxidkonzentrationen der Proben in FG19 stimmen wieder sehr gut mit den Konzentrationsbereichen der FG25 und 26 überein. Dies gilt auch für die Chlor und Strontiumoxidanteile. Ein eindeutiger Vergleich der Proben aufgrund der Elementkorrelationsdiagramme (Abb. 57 - 61) mit den Proben aus den Kammern J und L der Agora ist nicht möglich, da einige Elementkonzentrationen sehr am Rand der durch die FG25 und FG26 definierten Konzentrationsbereiche liegen. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der FA sind die Proben der FG19 in einem relativ engen Konzentrationsbereich zu finden. Sie besitzen einen hohen Wert von Faktor 2 (hierfür dürften v.a. die Aluminium- und Calciumoxidkonzentrationen verantwortlich sein), und einen sehr geringen Wert für Faktor 1 (v.a. aufgrund der geringen Natriumoxidanteile). Ein Vergleich mit FG 25 und 26 gibt eine eher schlechte Übereinstimmung, da die Proben nur teilweise mit den Randbereichen dieser beiden Formgruppen überlappen (siehe Abb. 92).

Die Proben der FG20 können in Abb. 92 großteils innerhalb des von der FG25 und 26 definierten Bereichs gefunden werden, besitzen also mit diesen Gläsern vergleichbare Elementkonzentrationen.

Die Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzungen der FG21 mit den Gläsern der Agora ist eher schlecht. Nur die Proben H1G86, 88 und 90 sind eventuell mit diesen Gläsern vergleichbar.

Für FG22 können aufgrund der Ergebnisse der Faktorenanalyse relativ gute Übereinstimmungen mit FG25 und 26 nur für die Proben H1G92, 99, 100 und 101 gefunden werden.

Bei Betrachtung von Abb. 92 kann schlußendlich der Cluster der FG24 im linken oberen Bereich des Diagramms gefunden werden und die Überlappung des Clusters mit jenem der FG25 und 26 ist eher schlecht.

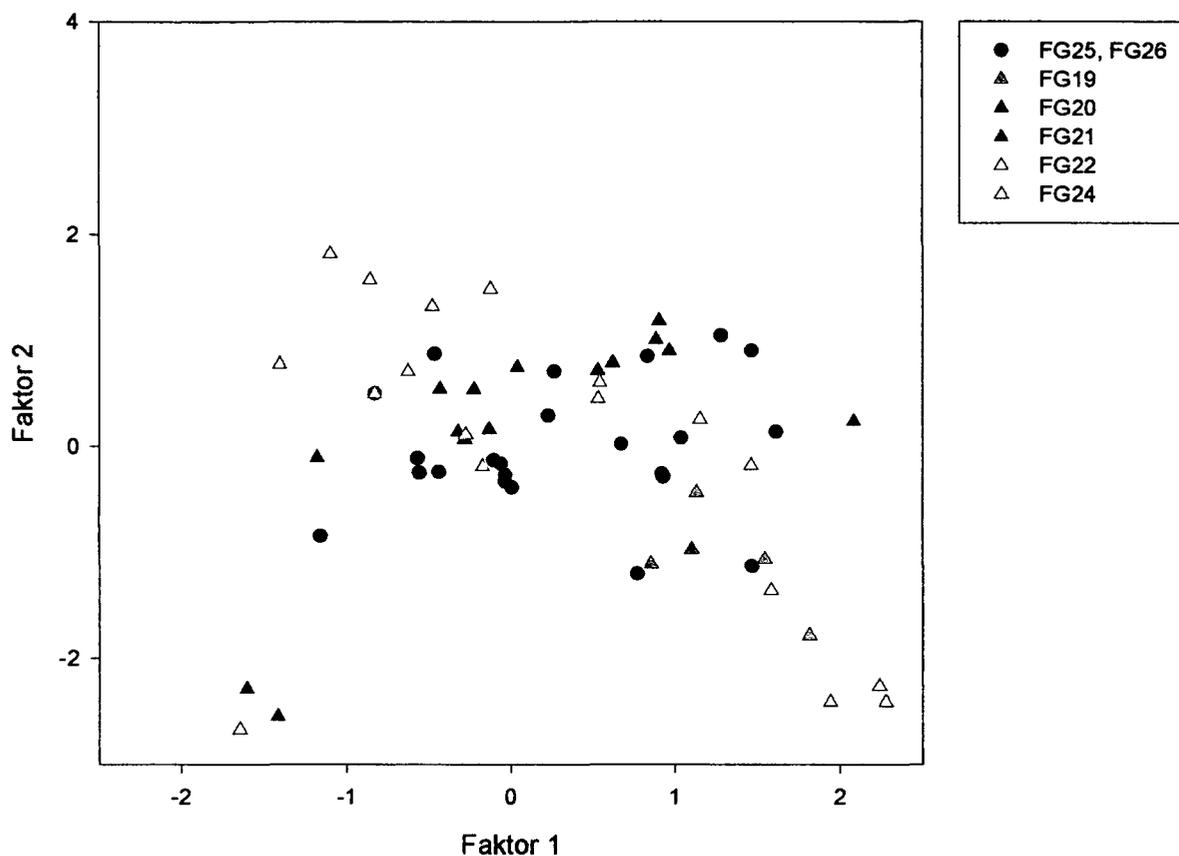


Abb. 92: Streudiagramm der Faktorenwerte für die FG19-22 und die FG24-26

7.4 Einteilung der analysierten Glasproben in Glasgruppen

Aufgrund der Interpretation der Elementkorrelationsdiagramme und der Streudiagramme der Faktorenanalyse konnten verschiedene Gruppen von Gläsern gefunden werden, welche eine gute Übereinstimmung in ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen. Ausgehend von den in Tab. 35 definierten Formgruppen konnten innerhalb dieser Gruppen oft relativ homogene Probenzusammensetzungen gefunden werden, oder aber auch Aufspaltungen in mehrere Cluster. Auch Außenseiter innerhalb der Formgruppen konnten erkannt und teilweise tendenziell anderen Gruppen zugeordnet werden. Aufgrund dieser Beobachtungen wird im Folgenden versucht die analysierten Glasproben in verschiedene *Glasgruppen* (GG) einzuteilen. Formgruppen, aufgrund derer eine solche Einteilung möglich ist, sind FG1, 6, 9, 18, 19, 20, 21, 24 und FG25 und 26. Es werden insgesamt 12 Glasgruppen definiert, welche genauer beschrieben werden. Für die Definition der Formgruppen wurden die Elemente Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Sr berücksichtigt, indem Mittelwerte der in einer Glasgruppe enthaltenen Elementkonzentrationen gebildet wurden. Da aber Mn und Fe farbgebende Komponenten sind, müssen die mittleren Konzentrationswerte dieser Elemente mit Vorsicht gehandhabt werden. Aus diesem Grund sind nicht nur die Mittelwerte, sondern auch die einzelnen Elementkonzentration der verschiedenen Proben angegeben.

7.4.1 Glasgruppen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung

Glasgruppe 1

Diese Gruppe basiert auf FG1, wobei die Probe H1G1 aufgrund ihrer hohen Natriumoxidkonzentration in der GG1 nicht berücksichtigt ist (siehe Tab. 45). Es sind somit praktisch alle Glasproben der FG1 in dieser Glasgruppe vertreten. H1G1 konnte keiner anderen Glasgruppe zugeordnet werden (siehe Kap. 7.4.3).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G2	17,5	0,90	2,7	0,87	66,6	0,60	9,2	0,08	0,22	0,44	0,07
H1G3	15,2	0,68	2,6	1,01	70,7	0,76	7,8	0,07	0,77	0,36	0,09
H1G4	17,9	0,70	2,5	0,79	67,9	0,77	9,0	0,06	0,02	0,29	0,07
H1G5	15,5	0,65	2,7	0,79	68,3	0,59	7,8	0,07	0,51	1,86	0,07
H1G6	15,1	0,73	2,5	1,11	71,5	0,69	7,9	0,07	0,02	0,32	0,08
H1G7	16,6	0,63	2,5	1,02	69,4	0,56	8,9	0,06	0,05	0,29	0,07
H1G8	16,8	0,82	2,6	1,20	68,9	0,46	8,8	0,06	0,03	0,30	0,08
H1G9	15,3	0,83	2,4	0,70	68,0	0,70	8,7	0,09	1,70	0,59	0,10
H1G10	16,3	1,13	2,8	0,84	66,9	0,82	9,6	0,08	0,89	0,54	0,10
H1G11	16,8	0,70	2,4	0,90	66,5	0,65	8,3	0,06	0,57	0,37	0,06
H1G12	15,4	0,77	2,5	1,14	67,9	0,75	8,0	0,07	0,91	2,31	0,08
H1G13	15,3	0,64	2,8	0,98	69,0	0,61	9,1	0,06	0,27	1,13	0,09
MW	16,1	0,77	2,6	0,95	68,5	0,66	8,6	0,07	0,50	0,73	0,08
Std. Abw.	0,97	0,14	0,15	0,16	1,55	0,10	0,61	0,01	0,51	0,68	0,01

Tab. 45: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG1 (Massen%)

Glasgruppe 2

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G25	14,3	0,62	2,4	1,23	72,0	0,52	7,9	0,07	0,53	0,36	0,07
H1G26	15,0	0,71	2,7	1,03	70,4	0,71	7,9	0,07	0,51	0,78	0,07
H1G27	14,0	0,65	2,7	1,20	72,6	0,71	7,6	0,06	0,03	0,32	0,07
H1G29	15,5	0,78	2,9	0,93	68,8	0,65	7,9	0,08	1,93	0,44	0,09
H1G30	15,1	0,71	2,7	1,27	70,0	0,56	7,9	0,07	0,63	0,37	0,07
H1G31	15,8	0,63	2,9	1,14	69,7	0,61	8,0	0,07	0,00	0,40	0,07
H1G32	14,2	0,56	2,7	1,17	72,2	0,51	7,3	0,07	0,39	0,32	0,07
MW	14,8	0,67	2,7	1,14	70,8	0,61	7,8	0,07	0,57	0,43	0,08
Std. Abw.	0,70	0,07	0,15	0,12	1,46	0,08	0,26	0,00	0,65	0,16	0,01

Tab. 46: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG2 (Massen%)

GG2 basiert auf den Gläsern von FG6 (Tab. 46), wobei lediglich Probe H1G28 eine chemische Zusammensetzung aufweist, welche von den übrigen Proben vollkommen

verschieden ist. Daher wird diese Probe in GG2 nicht berücksichtigt, kann aber auch keiner anderen Glasgruppe zugeordnet werden (siehe Kap. 7.4.3).

Glasgruppe 3

Glasgruppe 3 basiert auf den Gläsern in FG9 (mit Ausnahme von Probe H1G39), welche aufgrund ihrer Natriumkonzentration in zwei Untergruppen unterteilt werden kann (GG3a und GG3b). Probe H1G39 zeigt in ihrer chemischen Zusammensetzung eine gute Übereinstimmung mit GG1 (siehe Kap. 7.4.3).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G36	14,1	0,45	2,1	1,29	75,6	0,36	4,9	0,06	0,02	0,33	0,04
H1G37	14,6	0,62	2,0	1,37	73,1	0,28	6,7	0,07	0,02	0,40	0,08
H1G38	13,8	0,65	2,1	1,44	74,8	0,35	5,6	0,08	0,02	0,37	0,08
H1G40	13,4	0,71	2,2	1,49	74,9	0,34	5,7	0,09	0,02	0,44	0,07
MW	14,0	0,61	2,1	1,40	74,6	0,33	5,7	0,08	0,02	0,39	0,07
Std. Abw.	0,51	0,11	0,09	0,09	0,79	0,03	0,76	0,01	0,75	0,05	0,016

Tab. 47: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG3a (Massen%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G41	15,6	0,78	2,2	1,26	72,9	0,29	5,6	0,09	0,02	0,44	0,07
H1G42	15,8	0,76	2,2	1,29	73,2	0,30	5,8	0,09	0,02	0,45	0,07
H1G43 MW	16,0	0,75	2,2	1,20	72,3	0,31	6,3	0,09	0,02	0,46	
H1G46	16,5	0,63	2,1	1,16	73,6	0,35	5,2	0,05	0,02	0,28	0,05
H1G48	17,2	0,55	1,8	1,22	72,3	0,36	5,1	0,06	0,02	0,34	0,06
H1G49	16,3	0,52	1,9	1,12	73,1	0,40	6,0	0,08	0,02	0,40	0,07
H1G50	16,3	0,55	2,0	1,28	72,9	0,37	5,1	0,07	0,02	0,34	0,06
MW	16,2	0,65	2,1	1,22	72,9	0,34	5,6	0,08	0,02	0,39	0,06
Std. Abw.	0,49	0,10	0,16	0,06	0,42	0,04	0,43	0,01	0,00	0,06	0,01

Tab. 48: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG3b (Massen%)

Während für die Definition der GG3a ausschließlich Gläser der FG9 verwendet wurden, ist GG3b eine Glasgruppe, welche aus vielen Gläsern unterschiedlicher Formgruppen besteht. Da die Unterscheidung der beiden Gruppen fast ausschließlich auf der Natriumkonzentration beruht, werden die beiden Gruppen als Untergruppen von GG3 als GG3a und GG3b (siehe Tab. 47 und 48) definiert. Für die Proben H1G43k und 43f wurde ein Mittelwert gebildet.

Glasgruppe 4

Die Definition dieser Glasgruppe beruht auf einer Untergruppe der FG18. Es wurden dazu die Proben H1G60, 61, 66 und 70 verwendet (siehe Tab. 49).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G60	11,7	0,48	2,2	1,40	77,8	0,37	5,0	0,07	0,02	0,33	0,06
H1G61	12,6	0,47	2,2	1,30	76,1	0,38	5,4	0,09	0,02	0,45	0,04
H1G66	14,1	0,52	1,8	1,37	75,2	0,35	5,5	0,07	0,02	0,30	0,06
H1G70	13,5	0,57	2,2	1,31	76,3	0,42	5,1	0,08	0,02	0,37	0,06
MW	13,0	0,51	2,1	1,35	76,4	0,38	5,2	0,08	0,02	0,36	0,06
Std. Abw.	1,06	0,05	0,20	0,05	1,06	0,03	0,24	0,01	0,003	0,07	0,01

Tab. 49: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG4 (Massen%)

Glasgruppe 5

Auch die Definition dieser Glasgruppe beruht auf einer Untergruppe der FG18. Hierfür wurden die Proben H1G59, 62, 65 und 68 verwendet (siehe Tab. 50).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G59	14,5	0,70	2,7	1,27	70,5	0,47	7,9	0,09	0,74	0,44	0,07
H1G62	15,5	0,85	2,4	1,12	68,3	0,53	9,5	0,12	0,02	0,61	0,11
H1G65	14,5	0,83	3,0	1,24	70,3	0,64	7,4	0,09	0,91	0,54	0,08
H1G68	15,3	0,72	2,7	1,16	70,0	0,62	7,2	0,09	0,85	0,49	0,07
MW	15,0	0,78	2,7	1,20	69,8	0,56	8,0	0,10	0,63	0,52	0,08
Std. Abw.	0,56	0,07	0,25	0,07	1,00	0,08	1,03	0,01	0,41	0,07	0,02

Tab. 50: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG5 (Massen%)

Glasgruppe 6

Für die Definition der GG6 wurde die dritte Untergruppe der FG18 verwendet. Diese besteht zwar nur aus 2 Proben, H1G63 und 64, da diese aber eine sehr charakteristische Zusammensetzung zeigen, wurden sie für die Definition einer eigenen Glasgruppe herangezogen (siehe Tab. 51).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G63	16,5	1,09	2,7	1,06	66,9	0,47	7,1	0,42	1,59	1,41	0,08
H1G64	16,0	1,09	2,6	1,10	67,9	0,46	6,8	0,41	1,57	1,39	0,08
MW	16,2	1,09	2,7	1,08	67,4	0,46	6,9	0,41	1,58	1,40	0,08
Std. Abw.	0,37	0,00	0,05	0,03	0,65	0,01	0,18	0,01	0,02	0,01	0,00

Tab. 51: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG6 (Massen%)

Glasgruppe 7

Zur Definition dieser Glasgruppe konnten alle Proben der FG19 verwendet werden (siehe Tab. 52).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G71	14,7	0,83	3,2	1,06	68,4	0,52	10,6	0,09	0,02	0,45	0,08
H1G72	13,1	0,69	3,0	0,99	71,8	0,54	9,2	0,09	0,03	0,47	0,07
H1G73	13,6	0,76	3,2	1,03	68,8	0,58	11,3	0,09	0,02	0,46	0,08
H1G74	11,8	0,76	3,4	1,05	70,9	0,66	10,8	0,09	0,02	0,47	0,08
MW	13,3	0,76	3,2	1,03	70,0	0,57	10,5	0,09	0,02	0,46	0,08
Std. Abw.	1,20	0,06	0,16	0,03	1,62	0,06	0,91	0,001	0,004	0,01	0,01

Tab. 52: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG7 (Massen%)

Glasgruppe 8

Die Definition der GG8 beruht auf einer Untergruppe der FG20. Es wurden die Proben H1G76, 78, 79 und 82 verwendet (siehe Tab. 53). Zusätzlich zu den aufgeführten Elementen kann gesagt werden, daß in allen Proben geringe Spuren von Kupfer und in fast allen Proben auch Spuren von Zink nachgewiesen werden konnten.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G76	15,2	1,39	2,7	0,91	67,1	0,95	7,8	0,20	1,68	1,06	0,13
H1G78	15,3	1,18	2,7	0,90	67,9	0,76	7,4	0,19	1,65	1,07	0,12
H1G79	15,1	1,37	2,9	0,82	67,7	0,73	7,7	0,20	1,55	1,07	0,11
H1G82	15,8	1,38	2,9	0,91	65,4	0,83	7,9	0,20	1,11	2,58	0,09
MW	15,4	1,33	2,8	0,88	67,0	0,82	7,7	0,20	1,50	1,45	0,11
Std. Abw.	0,33	0,10	0,14	0,04	1,11	0,10	0,23	0,01	0,27	0,75	0,02

Tab. 53: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG8 (Massen%)

Glasgruppe 9

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G77	15,4	0,83	2,5	1,01	69,7	0,54	7,8	0,15	1,25	0,82	0,11
H1G80	15,0	0,80	2,5	0,92	70,6	0,53	6,5	0,18	1,38	0,83	0,08
H1G81	15,1	0,81	2,4	1,01	70,2	0,56	7,0	0,15	1,05	0,78	0,07
H1G84	15,5	1,10	2,3	1,05	68,4	0,53	7,8	0,16	1,34	0,82	0,10
MW	15,2	0,88	2,4	1,00	69,7	0,54	7,3	0,16	1,25	0,81	0,09
Std. Abw.	0,24	0,14	0,06	0,05	0,96	0,01	0,64	0,01	0,15	0,02	0,02

Tab. 54: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG9 (Massen%)

Diese Glasgruppe wird durch die zweite Untergruppe der FG20 definiert, zu der die Proben H1G77, 80, 81 und 84 zu zählen sind (siehe Tab. 54). Auch hier sind wieder in allen Proben Spuren von Kupfer und Zink nachweisbar.

Glasgruppe 10

Aufgrund ihrer charakteristischen Zusammensetzung der beiden Glasproben H1G87 und 91 kann trotz der geringen Probenzahl wieder eine eigene Gruppe gebildet werden (siehe Tab. 55).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
H1G87	11,3	0,51	2,0	1,52	77,0	0,30	6,1	0,08	0,02	0,34	0,06
H1G91	10,7	0,53	2,1	1,58	77,4	0,39	6,0	0,09	0,03	0,37	0,06
MW	11,0	0,52	2,0	1,55	77,2	0,34	6,1	0,08	0,02	0,35	0,06
Std. Abw.	0,37	0,01	0,06	0,04	0,26	0,06	0,03	0,01	0,01	0,02	0,005

Tab. 55: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG10 (Massen%)

Glasgruppe 11

GG11 basiert auf den Gläsern der FG11 (Tab. 56). Lediglich Probe H1G108 zeigt eine Zusammensetzung, welche sich von den übrigen Proben vollkommen unterscheidet (siehe Kap. 7.4.3) und wird deshalb in GG11 nicht berücksichtigt. Da die Proben dieser Glasgruppe nur mittels REM/EDS analysiert wurden, fehlen in Tab. 56 die Werte für Strontiumoxid.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
H1G104*	15,2	1,23	2,8	1,24	67,8	0,50	5,8	0,56	2,16	2,07
H1G103*	18,1	1,14	2,7	1,34	65,1	0,54	6,6	0,47	1,71	1,50
H1G105*	16,8	1,19	2,6	1,10	67,3	0,56	6,4		1,73	1,73
H1G106*	18,1	1,12	3,0	1,26	65,8	0,51	4,6	0,62	2,07	2,13
H1G107*	16,7	1,14	3,1	0,92	65,5	0,54	5,8	0,72	2,35	2,43
MW	17,0	1,17	2,8	1,17	66,3	0,53	5,8	0,59	2,00	1,97
Std. Abw.	1,20	0,05	0,19	0,16	1,17	0,03	0,76	0,10	0,28	0,36

Tab. 56: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG11 (Massen%)

Glasgruppe 12

Zur Definition dieser Glasgruppe wurden alle Gläser der FG25 und 26 verwendet, d.h. alle Gläser, welche aus den Kammern J und L der Agora in Ephesos stammen (siehe Tab. 57). Die Konzentrationsbereiche, die von GG12 überspannt werden, sind relativ groß, allerdings sind keine Kriterien zu erkennen, die eine weitere Aufspaltung der Gruppe in Untergruppen zulassen, bzw. den Ausschluß einer Probe aus dieser Gruppe bedingen.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
AGG1	14,6	0,77	2,2	1,05	73,4	0,60	6,8	0,08	0,04	0,41	0,06
AGG2	14,4	1,07	2,6	0,93	68,2	0,58	9,2	0,17	1,10	0,85	0,10
AGG3	13,0	0,85	3,2	1,05	70,1	0,63	10,5	0,10	0,03	0,51	0,11
AGG4	14,4	0,88	2,4	0,99	70,3	0,53	7,5	0,14	1,23	0,73	0,09
AGG5	15,6	1,26	2,6	1,13	68,1	0,75	7,8	0,18	1,60	0,91	0,12
AGG6	14,9	1,16	2,5	1,12	65,4	0,68	8,1	0,22	1,35	4,46	0,08
AGG7	13,7	1,00	2,6	0,85	69,0	0,70	8,8	0,17	1,38	0,92	0,10
AGG8	14,5	0,81	2,2	1,07	70,9	0,50	7,0	0,13	1,22	0,75	0,08
AGG9	13,7	1,22	2,7	0,85	69,7	0,74	8,5	0,18	0,53	1,64	0,10
AGG10	14,9	0,85	2,9	1,08	68,5	0,94	8,1	0,19	0,71	1,07	0,08
AGG11	13,6	0,65	2,2	1,23	73,4	0,34	6,1	0,11	0,81	0,63	0,08
AGG12	14,4	0,79	2,2	0,93	69,7	0,52	8,2	0,15	1,30	0,83	0,10
AGG13a	14,5	0,94	2,3	1,09	69,3	0,58	8,1	0,15	1,24	0,79	0,10
AGG13b	14,1	0,90	2,3	1,03	70,0	0,56	8,0	0,12	1,24	0,78	0,09
AGG14	15,4	1,29	2,7	0,87	66,7	0,66	8,9	0,20	1,00	1,30	0,11
AGG15	14,7	0,81	2,1	1,03	70,7	0,50	7,0	0,12	1,27	0,76	0,09
AGG16	16,0	1,35	2,9	0,95	64,7	0,75	10,8	0,21	1,13	1,08	0,12
AGG17	12,9	0,71	2,9	1,06	72,6	0,76	8,0	0,10	0,02	0,45	0,06
AGG18	14,2	0,82	2,7	1,11	70,5	0,61	7,1	0,23	0,78	1,17	0,08
AGG19	16,3	0,95	3,0	1,08	66,8	0,45	6,1	0,51	1,35	3,39	0,06
AGG20	15,3	1,34	3,0	0,75	66,8	0,81	8,2	0,19	1,58	1,05	0,11
AGG21a	14,8	1,04	3,5	0,97	67,3	0,91	8,5	0,21	0,62	1,39	0,06
AGG22b	14,9	0,68	3,1	0,87	69,3	0,90	9,0	0,08	0,06	0,37	0,08
MW	14,6	0,96	2,7	1,00	69,2	0,65	8,1	0,17	0,94	1,14	0,09
Std. Abw.	0,85	0,22	0,38	0,11	2,30	0,15	1,16	0,09	0,51	0,95	0,02

Tab. 57: Chemische Zusammensetzung der Proben der GG12 (Massen%)

7.4.2 Vergleich der definierten Glasgruppen

In Tab. 58 sind die Mittelwerte der in Kap. 7.4.1 definierten Glasgruppen angegeben. Abb. 93 zeigt die graphische Darstellung der Glasgruppen aufgrund der FA. Daraus ist zu erkennen, daß einige der Glasgruppen relativ separat von den anderen zu finden sind, andere aber wieder stark überlappen. Betrachtet man die GG3, so scheint die Separation in zwei Untergruppen gerechtfertigt. V.a. Gruppe 3b liegt in einem klar abgegrenzten Bereich mit niedrigen Werten für Faktor 1 und Werten um 0 für Faktor 2. Eine derartige Abgrenzung ist für GG3a schon nicht mehr gegeben. Die GG4 überlappt in ihrem Definitionsbereich bei einem Wert von ca. -1 für Faktor 2 etwas mit GG3a und überspannt einen Bereich bis zu einem Wert von -2 für den Faktors 2. Bei noch geringeren Werten für Faktor 2 ist im Anschluß an diese Gruppe die GG10 zu finden. Zwischen den GG3, 4 und 10 und den restlichen Glasgruppen ist eine eindeutige Separation möglich. Die GG1, 2, 5, 6, 7, 8 und 9 liegen durchwegs bei höheren Werten für den Faktor 1.

MW	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
GG1	16,1	0,77	2,6	0,95	68,5	0,66	8,6	0,07	0,50	0,73	0,08
GG2	14,8	0,67	2,7	1,14	70,8	0,61	7,8	0,07	0,57	0,43	0,08
GG3a	14,0	0,61	2,1	1,40	74,2	0,33	5,7	0,08	0,40	0,38	0,07
GG3b	16,2	0,65	2,1	1,22	72,9	0,34	5,6	0,08	0,02	0,39	0,06
GG4	13,0	0,51	2,1	1,35	76,4	0,38	5,2	0,08	0,02	0,36	0,06
GG5	15,0	0,78	2,7	1,20	69,8	0,56	8,0	0,10	0,63	0,52	0,08
GG6	16,2	1,09	2,7	1,08	67,4	0,46	6,9	0,41	1,58	1,40	0,08
GG7	13,3	0,76	3,2	1,03	70,0	0,57	10,5	0,09	0,02	0,46	0,08
GG8	15,4	1,33	2,8	0,88	67,0	0,82	7,7	0,20	1,50	1,45	0,11
GG9	15,2	0,88	2,4	1,00	69,7	0,54	7,3	0,16	1,25	0,81	0,09
GG10	11,0	0,52	2,0	1,55	77,2	0,34	6,1	0,08	0,02	0,35	0,06
GG11	17,0	1,17	2,8	1,17	66,3	0,53	5,8	0,59	2,00	1,97	
GG12	14,6	0,96	2,7	1,00	69,2	0,65	8,1	0,17	0,94	1,14	0,09

Tab. 58: Überblick über die definierten Glasgruppen (Massen%)

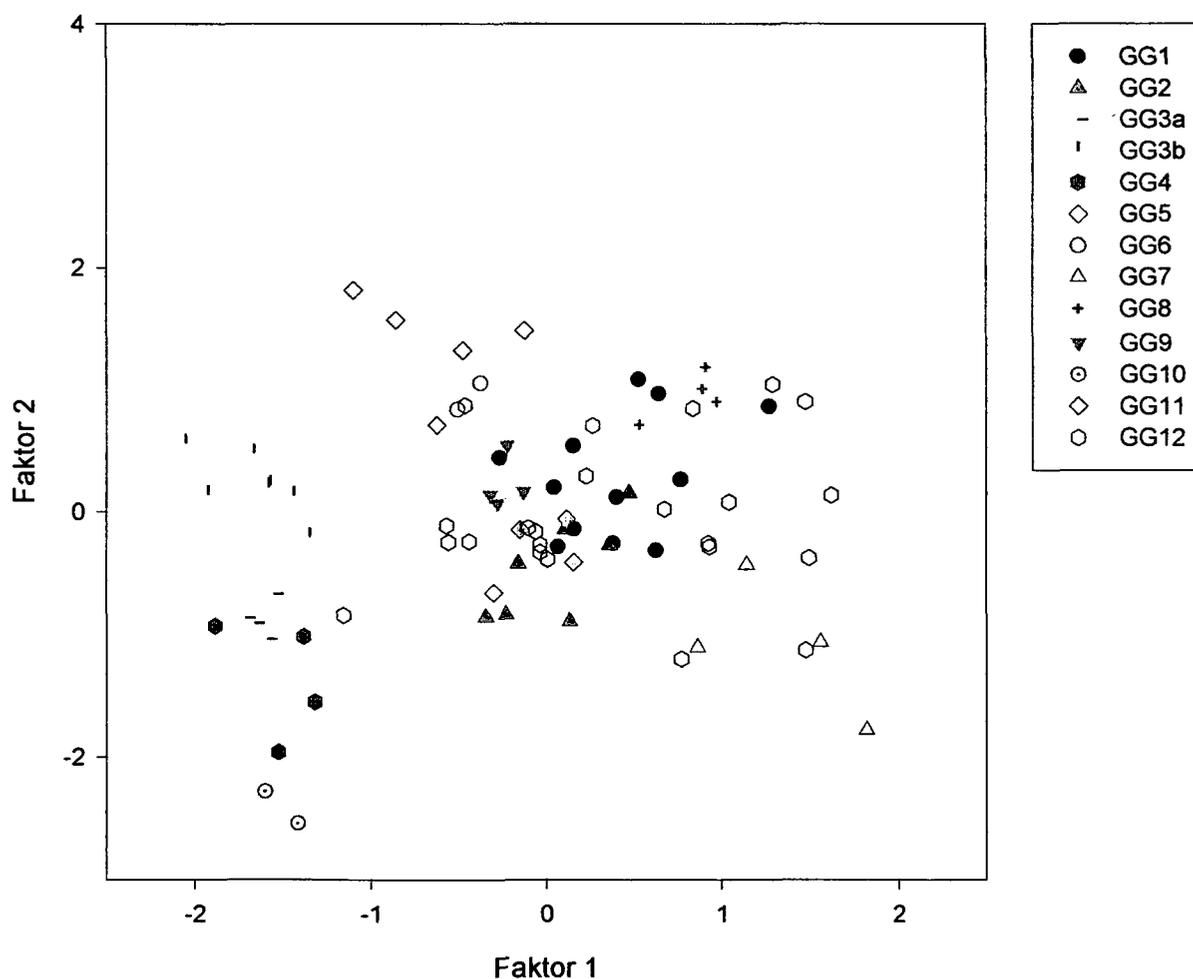


Abb. 93: Streudiagramm der Faktorenwerte für die GG1-12

Für die GG1 und die GG2 ist die bereits bei der FG1 und FG6 besprochene Überlappung der Definitionsbereiche zu erkennen, wobei GG2 tendenziell bei den niedrigeren Werten in Bezug auf Faktor 2 zu finden ist. GG8 kann in Bezug auf Faktor 2 am oberen Ende des von GG1 definierten Bereichs gefunden werden, und überlappt mit diesem fast völlig. Am unteren Ende des Bereichs für Faktor 1 der GG1 ist die GG9 zu finden. Auch sie kann von GG1 nicht separiert werden und zeigt eine starke Überlappung. GG5 hingegen ist größtenteils im Grenzbereich zwischen GG1 und GG2 zu finden.

Separat von den bisher diskutierten Glasgruppen ist GG7 zu finden. Sie zeigt relativ niedrige Werte in Bezug auf beide Faktoren.

Die GG6 und GG11 sind untereinander nicht zu trennen, separieren sich aber von den andern Glasgruppen eindeutig. Ihre Werte für Faktor 2 liegen bei 1 und höher, jene für Faktor 2 unter 0.

Konnten für die GG1-11 relativ homogene Bereiche definiert werden, so ist dies für die GG12, welche alle Gläser der Agora enthält, nicht mehr gegeben. Der durch die Proben definierte Bereich streut über einen großen Wertebereich, kann aber nicht in einzelne Cluster unterteilt werden. Trotzdem fällt bei der Betrachtung auf, daß einzelne Proben nahe den bzw. in den Wertebereichen der GG4 (AGG11), der GG7 (AGG3 und 17) und der GG11 (AGG19) liegen. Auch kann eine Ansammlung von 5 Probenwerten (AGG4, 12, 13a und b sowie AGG18) im Bereich der GG5 gefunden werden. Bei etwas geringeren Werten für Faktor 1 sind weitere 3 Proben zu finden (AGG1, 8 und 15), welche aber keine Übereinstimmung mit den definierten Glasgruppen zeigen. Ein paar weitere Proben fallen in den Bereich der GG1 (AGG2, 5, 6, 14 und 20). Alle restlichen Proben der GG12 fallen in keinen, von den definierten Glasgruppen überspannten Bereich. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse gilt es die Fragestellung in Bezug auf die Gläser aus den Kammern J und L der Agora nochmals zu überdenken. Wenn für verschiedene Glasformen zumindest teilweise recht homogene Cluster in den Streudiagrammen der Faktorenwerte gefunden werden konnten, warum dann gerade bei der GG12 nicht, obwohl hier in der Analyse sogar Proben von Rohglasbrocken inkludiert waren? Wäre das Glas direkt von ein oder zwei Primärworkshops bezogen worden, so sollte die Zusammensetzung nach den bisherigen Erkenntnissen von den unterschiedlichen Formgruppen her, doch einen oder vielleicht mehrere Cluster bilden. Die Inhomogenität der analysierten Proben läßt aber eher darauf schließen, daß das in dem Glasworkshop der Agora verwendete Glas recht unterschiedlichen Ursprungs war. Das deutet wiederum darauf hin, daß eventuell nur Glasbruch neuerlich eingeschmolzen und zu Gefäßen verarbeitet wurde. Denn selbst, wenn in Abb. 92 die Werte der FG20 innerhalb des Definitionsbereiches der FG25 und 26 liegen, so füllen sie dort auch nur größere Lücken zwischen einzelnen Werten der Glasproben aus der Agora. Ein auf Recycling beruhender, Glas verarbeitender Workshop wäre eine plausible Erklärung für die inhomogenen Analysenergebnisse. Trotzdem weisen die Analysenergebnisse darauf hin, daß hauptsächlich Glas der GG1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, und 11 verarbeitet wurde. Die Zuordnung der FG19-22 und FG24 zu den FG25 und 26 wäre dann die verkehrte Vorgehensweise. Es müßte eher die bereits erwähnte Zuordnung der AGG-Proben zu den definierten Glasgruppen erfolgen, sofern das bei der Mischung der Glastypen durch das Recycling überhaupt möglich ist, und nicht nur eine zufällige Erscheinung, worauf die vielen, nicht in die einzelnen Bereiche der Glasgruppen fallenden Proben der GG12 hinweisen. Erstaunlicherweise ist aber besonders bei der GG12, welche, wie bereits angesprochen, eine sehr inhomogene Gruppe ist, eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Konzentrationen der Gläser aus Apollonia und Jalame (siehe Tab. 2) zu beobachten. In Tab. 59 sind die mittleren Konzentrationen dieser Gläser einander gegenübergestellt. Die Abweichungen in den Mangan- und Eisenoxidkonzentrationen zwischen den Gläsern der

beiden Fundorte kommen dadurch zustande, daß bei den Proben aus Ephesos auch viele gefärbte Gläser analysiert wurden, von denen v.a. jene mit einem olivgrünen Farbton eine extrem hohe Eisenkonzentration zeigen.

	Datierung	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO
Ephesos/ Agora	6. Jh. AD	14,6	0,96	2,7	69,2	0,65	8,1	0,94	1,14
Apollonia	6.-7. Jh. AD	15,2	0,63	3,1	70,6	0,71	8,07	<0,1	0,35
Jalame	4.-7. Jh. AD	15,7	0,60	2,7	70,5	0,76	8,73	0,11	0,32

Tab. 59: Mittlere Zusammensetzungen der Gläser aus Ephesos/Agora, Apollonia und Jalame (Massen%) [9]

Trotz dieser Übereinstimmung muß die Theorie eines v.a. auf Recycling beruhenden Glasworkshops in Ephesos nicht umgestoßen werden. Denn es darf nicht vergessen werden, daß das untersuchte, aus Apollonia stammende Glas (6. Jh. AD) nicht unbedingt aus dem im 4. Jh. AD in Betrieb gewesenen Glasworkshop stammt. Den Werten für die Gläser aus Apollonia liegen Untersuchungen von Freestone et al. [15] zugrunde, bei denen die Einzelwerte ebenfalls eine große Streuung zeigen, ähnlich, jedoch nicht ganz so extrem, wie bei den untersuchten Gläsern aus der Agora in Ephesos.

Zusätzlich zeigen die Glasgruppen GG1, 2, 5, 9, 12 und ev. 7 in Bezug auf die gesamt analysierten Konzentrationsbereiche mittlere Zusammensetzungen, die ebenfalls recht gut mit jenen der Gläser aus Dor, Apollonia und Jalame (siehe Tab. 2) vergleichbar sind, und daher der Levantine I-Gruppe zuzuordnen sind, obwohl es sich bei GG1 und 2 teilweise um relativ frühe Gläser aus dem 1. Jh. BC und AD handelt, in dem die Aktivität der angesprochenen Glasworkshops noch nicht belegt ist.

Betrachtet man nur die GG3a, 3b, 4 und 10 (Tab. 58), so zeigen sie ein relativ ähnliches Verhalten in ihrer chemischen Zusammensetzung. Die Werte für Siliciumoxid und Chlor sind extrem hoch, wohingegen die Konzentrationen von Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Kaliumoxid und Manganoxid (größtenteils) sehr niedrig sind. Der größte Unterschied bei diesen Gruppen liegt in ihrer Natriumoxidkonzentration, welche von ca. 11% bis zu ca. 16% schwankt. Mit diesen Verhältnissen der Elementoxide ist aber eine Zuordnung dieser Gruppen in Bezug auf Tab. 1 nicht möglich, da z.B. für die Levantine II-Gruppe die Aluminiumkonzentration zu niedrig ist.

Bei den GG6, 8 und 11 (Tab. 58), fällt v.a. ihr relativ hoher Mn- und Fe-Gehalt auf, und dies bei einer meist hellgelb bis grünlichen Farbe. Aufgrund dieser Tatsache kann eine Zuordnung zu den HIMT-Gläsern diskutiert werden [51], welche durchwegs, neben dem hohen Eisen-, Mangan- und Titan-Gehalt, eher niedrige Calciumoxid- und Kaliumoxidkonzentrationen aufweisen. Die Siliciumoxidkonzentrationen liegen um 66%, die Aluminiumoxidanteile bei 2,5 - 3,2%. Sowohl die Magnesiumoxid-, als auch die Chlorgehalte liegen etwa um 1%. Die zeitliche Einordnung sämtlicher Proben in den drei in Frage kommenden Glasgruppen würde dies ebenfalls untermauern (insgesamt 3. - 7. Jh. AD).

Für GG1 konnte weiters eine gute Übereinstimmung der mittleren Konzentrationen zwischen den in Khirbeth Qumrân [30] analysierten Glasproben aus dem 4. Jh. BC bis zum 1. Jh. AD und der GG1 (1. Jh. BC - 1. Jh. AD) der Gläser aus Hanghaus 1 in Ephesos gefunden werden. Die mittleren Konzentrationen der zwei Glasgruppen sind einander in Tab. 60 gegenübergestellt.

MW	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO
Ephesos/GG1	16,1	0,77	2,6	0,95	68,5	0,66	8,6	0,07	0,50	0,73	0,08
Khirbet Qumrân											
Salbengefäße	16,6	0,18	2,4	0,89	70,3	0,75	7,7	0,05	0,49	0,46	0,06
Kelche	16,7	0,16	2,5	0,94	70,3	0,76	7,3	0,04	0,68	0,48	0,06
Schalen	16,6	0,23	2,4	0,87	69,6	0,82	8,0	0,06	0,40	0,53	0,07
Bikonische Behälter	16,4	0,19	2,5	0,82	69,7	0,82	8,3	0,06	0,40	0,49	0,14
Flaschen	16,3	0,19	2,5	0,85	69,8	0,84	8,3	0,05	0,46	0,51	0,07
Flakons	16,3	0,20	2,5	0,74	69,3	0,92	8,7	0,05	0,46	0,55	0,08
Becher	16,2	0,26	2,6	0,76	70,0	0,82	8,1	0,06	0,49	0,54	0,06
Verschiedenes	16,7	0,15	2,6	0,79	69,0	0,86	8,8	0,05	0,45	0,51	0,06

Tab. 60: Vergleich der Gläser aus Khirbet Qumrân mit der GG1 der Gläser aus Ephesos [30]

Aus Tab. 60 ist ersichtlich, daß die mittleren Konzentrationen der Gläser beider Fundorte durchaus in den gleichen Bereichen liegen. Einzig die Magnesiumoxidkonzentration der Gläser aus Khirbet Qumrân dürfte um einiges niedriger sein als für die Gläser der GG1/Ephesos.

Ein Vergleich der Gläser aus Ephesos mit jenen aus Sagalassos [28] zeigt, daß hier trotz der geographischen Nähe keine Übereinstimmung gefunden werden kann. Die Gläser von Sagalassos zeigen durchwegs geringe Aluminiumoxidkonzentrationen (ca. 1,8 - 2,7%), allerdings begleitet von hohen Natriumoxidkonzentrationen über 15,5% und mittleren Konzentrationswerten für Siliziumoxid (um ca. 68%). Die Calciumoxidkonzentrationen schwanken relativ stark zwischen ca. 5,5 - 9,1%.

7.4.3 Zuordnung einzelner Glasproben zu den definierten Glasgruppen

Nachdem einige Glasproben in Gruppen mit relativ homogener Zusammensetzung zusammengefaßt werden konnten, wurde in weiterer Folge versucht, die restlichen Glasproben, welche nicht schon in Kap. 7.4.1. als nicht zuzuordnen eingestuft worden sind, mit den in Kap. 7.4.2 definierten Glasgruppen zu vergleichen. Dies erfolgte wieder mittels der Faktorenanalyse in Streudiagrammen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 94 und 95 zu finden. In Abb. 94 sind die GG1, 2, 5 und 9 zusammen mit jenen Proben eingezeichnet, welche annähernd in den selben Bereichen liegen, in Abb. 95 wird das Selbe mit GG3a, 3b, 4, 7, 10 und 11 versucht. Die dadurch erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 61 zusammengefaßt.

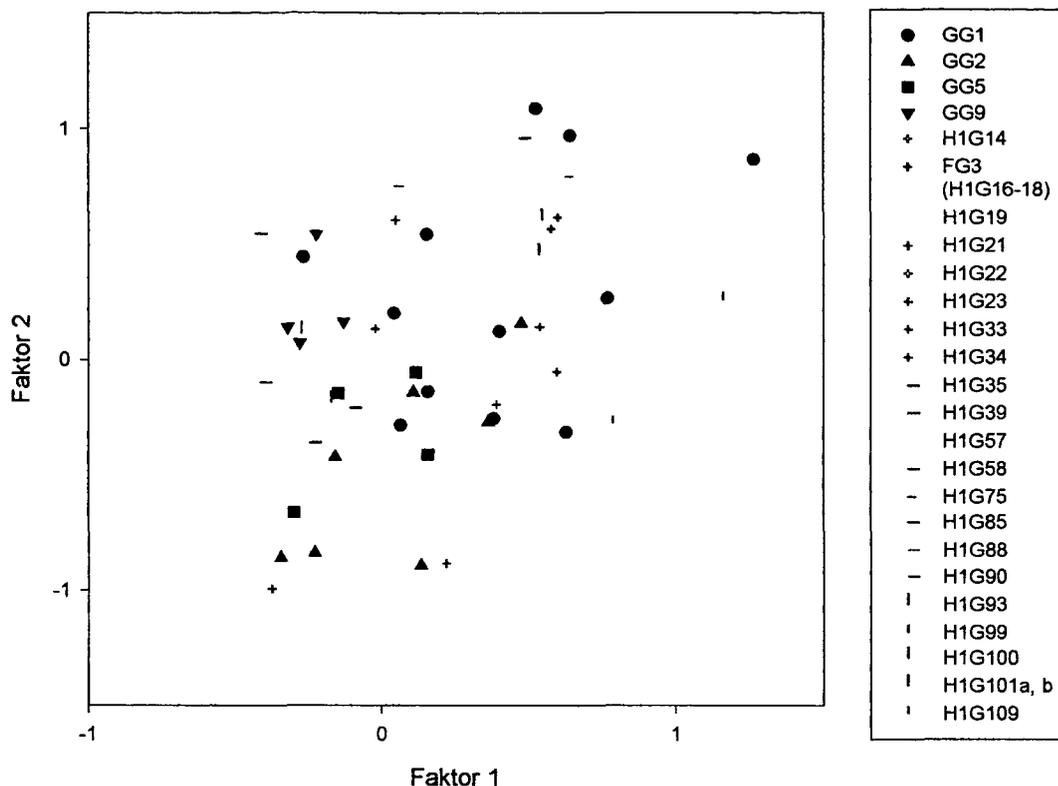


Abb. 94: Streudiagramm der Faktorenwerte; Zuordnung einzelner Proben zu den GG1, 2, 5 und 9

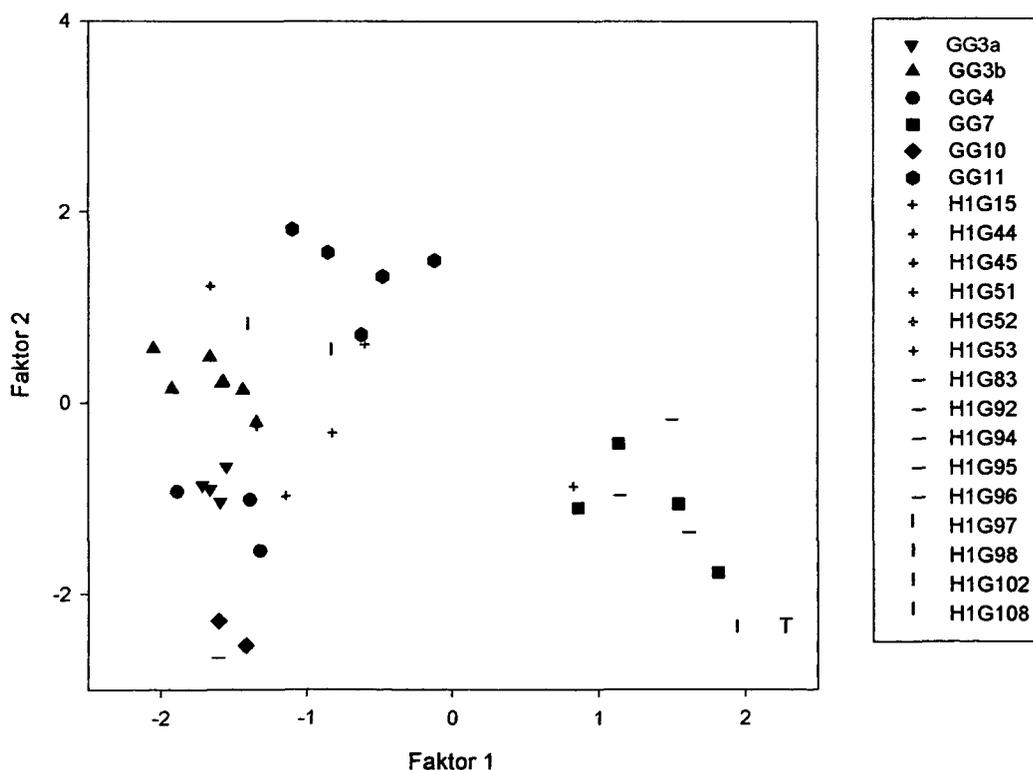


Abb. 95: Streudiagramm der Faktorenwerte; Zuordnung einzelner Proben zu den GG3a, 3b, 4, 7, 10 und 11

Wenn keine eindeutige Zuordnung zu einer einzelnen Gruppe möglich ist, so sind in Tab. 61 alle für die Zuordnung möglichen Glasgruppen angeführt. Ist die Übereinstimmung mit den Glasgruppen allgemein schlecht, so ist die Gruppe, zu der die Probe möglicherweise gerechnet werden kann, in Klammer geschrieben. Ist keine Zuordnung möglich, so ist dies ebenfalls vermerkt.

Probe	Zuordnung GG	Probe	Zuordnung GG	Probe	Zuordnung GG
H1G1	keine Zuordnung	H1G44	(3b, 11)	H1G89	keine Zuordnung
H1G14	1	H1G45	3b	H1G90	1, 9
H1G15	(3a, 4)	H1G47	keine Zuordnung	H1G92	7
H1G16	1	H1G51	11	H1G93	5
H1G17	1, 9	H1G52	7	H1G94	7
H1G18	1	H1G53	keine Zuordnung	H1G95	(7)
H1G19	1, 2	H1G54	2, 5	H1G96	10
H1G20	keine Zuordnung	H1G55	1, 2, 5	H1G97	(7)
H1G21	1, 2	H1G57	1, 9	H1G98	(7)
H1G22	1, 2	H1G58	2, 5	H1G99	keine Zuordnung
H1G23	2	H1G67	keine Zuordnung	H1G100	9, 1
H1G24	2, 5	H1G69	keine Zuordnung	H1G101a	1
H1G28	keine Zuordnung	H1G75	1, 8	H1G101b	1
H1G33	1, 2	H1G83	7	H1G102	(3b)
H1G34	6	H1G85	5, 9	H1G108	-
H1G35	1, 5, 6	H1G86	keine Zuordnung	H1G109	(1)
H1G39	1	H1G88	1		

Tab. 61: Versuch der Zuordnung der nicht eindeutig einordenbaren Glasproben zu den verschiedenen Glasgruppen (GG1 – 11)

8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertationsarbeit war es, Proben der Glasfunde von Ephesos, welche in dem Projekt *Glas aus Ephesos - Aufarbeitung der Glasfunde aus Hanghaus 1 mit ergänzenden materialanalytischen Untersuchungen* bearbeitet werden, mit Hilfe naturwissenschaftlicher Methoden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren. Dabei standen jene Analysenverfahren im Vordergrund, mit denen eine zerstörungsfreie Bestimmung möglich ist, d.h. daß das von seiten der Archäologen zur Verfügung gestellte Material weder verändert noch im Zuge der Analysendurchführung verbraucht wird. Nach ersten Versuchen, mit Hilfe der energiedispersiven RFA die chemische Zusammensetzung zu bestimmen, stellte sich jedoch heraus, daß die meisten Proben eine relativ breite Korrosionszone (ausgelaugte Glasschicht auf der Oberfläche als auch z.T. noch Korrosionsprodukte darüber) aufweisen, in der wichtige Glasbestandteile infolge der z.T. jahrhundertelangen Lagerung der Gläser im Boden nicht mehr in den ursprünglichen Konzentrationen vorhanden sind.

Den Glasfragmenten mußten daher kleine Probensplitter entnommen, diese in Kunstharz eingebettet und senkrecht zur Glasoberfläche geschliffen und poliert werden. Vergleichende Untersuchungen mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS) sowie dem zur zerstörungsfreien Analyse von Kunstwerken im Rahmen eines EU-Projektes entwickelten Geräts der μ -RFA haben gezeigt, daß es durch diese Methodenkombination generell möglich ist, sowohl die Hauptbestandteile der Gläser, wie Na, Al, Mg und Si (mit REM/EDS bestimmt) als auch K, Ca sowie die Neben- und Spurenelemente, wie Fe, Mn, Zn, Pb etc. (mit μ -RFA bestimmt) quantitativ mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Nach der Untersuchung der Gerätecharakteristika des μ -RFA-Geräts und der Ausarbeitung einer Quantifizierungsmethode unter Berücksichtigung der großen Winkelabhängigkeit der μ -RFA konnten die erhaltenen Analysendaten der Glasproben aus Ephesos auch statistisch ausgewertet werden. Hierfür wurden die Gläser nach typologischen Gesichtspunkten in 26 Formgruppen eingeteilt und im ersten Schritt zweidimensionale Korrelationsdiagramme der Elementoxide erstellt. Im zweiten Schritt wurde eine Auswertung der Daten mittels Faktorenanalyse durchgeführt, wodurch ebenfalls zweidimensionale Diagramme, diesmal der Faktorenwerte, erhalten wurden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Reduktion der Dimensionalität der erhaltenen Diagramme, da 2 Faktoren berechnet werden konnten, welche die verschiedenen Elementoxide in unterschiedlichen Gewichtungen enthalten. Viele Unterschiede und Gemeinsamkeiten in den Zusammensetzungen der analysierten Gläser konnten hierdurch besser erkannt werden. Da aus unterschiedlichen Gründen, z.B. der Färbung der Gläser, aber nicht alle Elemente in der Faktorenanalyse berücksichtigt werden konnten, war eine Kontrolle aufgrund der Rohdaten der Gläser notwendig, um irreführende Interpretationen zu vermeiden.

Die Interpretation der verschiedenen Diagramme zeigte, daß innerhalb unterschiedlicher Formgruppen einige Gläser eine sehr homogene Zusammensetzung besitzen. Diese Gläser konnten in einem zweiten Schritt zu 12 neuen Gruppen, sogenannten Glasgruppen, zusammengefaßt werden. Jede dieser Gruppen besteht aus Gläsern, welche im Streudiagramm

der Faktorenwerte verschiedene Cluster bilden. Für einige dieser Cluster konnte eine separate Lage im Vergleich zu den andern Glasgruppen gefunden werden, andere Cluster überlagern unterschiedlich stark.

Beim Vergleich jener Glasproben aus Ephesos, welche in den Kammern J und L der Agora gefunden wurden (GG12), und mit dem dort identifizierten Glasworkshop in Verbindung gebracht werden, mit den Glasgruppen, welche von den Proben aus dem Hanghaus 1 definiert werden, konnte eine sehr inhomogene Zusammensetzung der aus der Agora stammenden Proben festgestellt werden. Eine Unterteilung in verschiedene Untergruppen war nicht möglich. Dieser Befund legt nahe, daß im Glasworkshop in der Agora von Ephesos wahrscheinlich nur Glas recycelt wurde. Dafür spricht auch, daß zwar manche Glasproben der Gläser aus der Agora durchaus mit einigen der, als Levantine I eingestuft, Gläser aus Hanghaus 1 vergleichbar sind, aber die Konzentrationsbereiche noch weiter streuen als bei diesen Gruppen. Die mittlere Zusammensetzung aller aus der Agora stammenden Proben kann hingegen als typisch Levantine I eingestuft werden.

Die GG3a, 3b, 4 und 10 zeigen eine relativ ähnliche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich aber durch ihre Natriumoxidkonzentrationen. Die GG6, 8 und 11 konnten aufgrund ihrer hohen Mn- und Fe-Gehalte mit den HIMT-Gläsern verglichen werden. Sowohl ihre chemische Zusammensetzung als auch ihre Datierung stimmen weitgehend mit den HIMT Gläsern überein. Alle übrigen Glasgruppen (GG1, 2, 5, 9, 12 und ev. 7) weisen eine, den Levantine I-Gläsern entsprechende Zusammensetzung auf.

Allgemein kann gesagt werden, daß eine Zuordnung von Gläsern zu bestimmten Primärwerkstätten sehr schwierig ist, da sehr wenig Daten über Gläser, welche gesichert von solchen Primärworkshops stammen, veröffentlicht sind. Ferner war auch in der Antike, wie auch die Vermutung in Bezug auf den Glasworkshop in Ephesos zeigt, das Recycling von Glasbruch bereits sehr verbreitet. Wenn man bedenkt, welchen großen Aufwand der Aufschluß der Rohmaterialien für die Glasherstellung darstellte, ist verständlich, daß auch mit "Glasbruch" sehr sorgsam umgegangen wurde und Glas als ein wertvolles Material angesehen wurde.

Literatur

- 1 Czurda-Ruth B.; *Glas aus Ephesos: Hanghaus 1 und eine Werkstatt des 6. Jahrhunderts n. Chr. auf der Agora*. Annales de 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre London 2003, in Druck
- 2 *Roman Glass Making: the Background*.
<http://www.umich.edu/~kelseydb/Exhibits/WondrousGlass/RomanGlass-Making.html>
- 3 Hampton S.; *Glassmaking in Antiquity*.
http://www.unc.edu/courses/rometech/public/frames/art_set.html
- 4 Ministry of Culture; *The History of Ancient Glass*.
http://www.kultur.gov.tr/portal/arkeoloji_enasp?belgeno=2414
- 5 Corning Museum of Glass; *Resource on Glass*.
<http://www.cmog.org/page.cfm?page=77>
- 6 Kühne, K.; "Ars vitrearia experimentalis..." *Möglichkeiten und Grenzen antiker Glasverarbeitung*. *Antike Welt* 30/5 (1999) 463-472
- 7 *Special Uses for Glass*.
<http://www.umich.edu/~kelseydb/Exhibits/WondrousGlass/RomanGlass-Uses.html>
- 8 Kurinsky S.; *Glassmaking; A Judaic Tradition*. Hebrew History Federation LTD, II-A: The Common Era; The Roman Period, Fact Paper 6-IIA,
<http://www.Hebrewhistory.org/factpapers/glass6-Iia.html>
- 9 Freestone I. C., Gorin-Rosen Y.; *The Great Glass Slab at Bet She'arim, Israel: an Early Islamic Glassmaking Experiment?* *Journal of Glass Studies* 41 (1999) 105-116
- 10 *Iridescent Roman Glass*.
<http://www.mmdtkw.org/VRomanGlass2002.html>
- 11 Brass M.; *The Chemical Composition of Glass*.
http://www.antiquityofman.com/AE_glass.html
- 12 Turner W. E. S.; *Studies in Ancient Glass and Glass-Making Processes. Part V. Raw Materials and Melting Processes*. *Journal of the Society of Glass Technology* 40 (1956) 277-300
- 13 Rehren T.; *Aspects of the Production of Cobalt-Blue Glass in Egypt*, *Archaeometry* 43 (2001) 483-489
- 14 Wedepohl K. H., Sanke M., Kronz A.; *Karolingisches Holzasche- und Soda-Kalk-Glas*. *Archäometrie und Denkmalpflege, Jahrestagung des AK für Archäometrie in der GDCh an der Fachhochschule Köln*, 5. – 8.9. 2001

- 15 Freestone I. C., Gorin-Rosen Y., Hughes M. J.; *Primary Glass from Israel and the Production of Glass in Late Antiquity and the Early Islamic Period*. La Route du Verre, TMO 33, Maison de l'Orient, Lyon (2000) 65-83
- 16 Shortland A. J.; *The Use and Origin of Antimonate Colorants in Early Egyptian Glass*. *Archaeometry* 44/4 (2002) 517-530
- 17 Weyl W. A.; *Coloured Glass*. Society of Glass Technology, 2. Auflage 1967
- 18 Brill R. H.; *Some Thoughts on the Chemistry and Technology of Islamic Glass*. in: Carboni S., Whitehouse D.; *Glass of the Sultans*. Yale University Press, New Haven und London 2001
- 19 Freestone C., Ponting M., Hughes M. J.; *The Origin of Byzantine Glass from Maroni Petrera, Cyprus*. *Archaeometry* 44/2 (2002) 257-272
- 20 Freestone I. C.; *Primary Glass Sources in the Mid First Millennium AD*. *Annales du 15^h cougies de l' AIHV* New York 2001 (2003) 257-272
- 21 Freestone I. C., Wolf S., Thirwall M.; *The Production of HIMT Glass – Elemental and Isotopic Evidence*. AIHV 2003, London 2003, in Druck
- 22 Gratuze B., Barrandon J.-N.; *Islamic Glass Weights and Stamps: Analysis Using Nuclear Technique*. *Archaeometry* 32 (1990) 155-162
- 23 Foy D., Nenna M.-D., Picon M., Vichy M.; *Ateliers de Verriers Antiques: un État de la Question*. Verre-Paris Then Versailles, Vol. 7/2 (2001) 66-71
- 24 Nicholson, P. T.; *Recent Excavations at an Ancient Egyptian Glassworks: Tell el Amarna 1993*. *Glass Technology* 36/4 (1993) 152-158
- 25 Keller C. A.; *Problems on Dating Glass Industries of the Egyptian New Kingdom: Examples from Malkata and Lisht*. *Journal of Glass Studies* 25 (1983) 19-28
- 26 Marchant S.L.; *In Defense of the Glassmakers of Ancient Rome*.
http://www.n-a-g.freeseve.co.uk/DOKUMENTS/ISS06_FEB99/Issue%2006.html
- 27 *Sagalassos*.
http://www.silkroadrugs.com/Sagalassos_history_travel_turkey.htm
- 28 Poblome, J., Degryse P.; *A Preliminary Interdisciplinary Reconnaissance of the Glass Found at Roman Sagalassos*. 1st International Conference Hyalos Vitrum Glass, Athens 2002, 187-192
- 29 *Introduction: Ancient Glass at the Kelsey Museum*.
<http://www.umich.edu/~kelseydb/Exhibits/WondrousGlass/GlassIntro.html>
- 30 Wouters H., Fontaine-Hodiamont C., Donceel R., Aerts A., Janssens K.; *Antique Glass from Khirbet Qumrân – Archaeological Context and Chemical Determination*. Institute Royal Du Patrimoine Artistique, Bulletin 28 (1999/2000) 9-40

-
- 31 Aerts A., Janssens K., Adams F., H. Wouters; *Trace-Level Microanalysis of Roman Glass from Khirbet Qumrân, Israel*. Journal of Archaeological Science 26 (1999) 883-891
- 32 Aerts A., Janssens K., Velde B., Adams F., Wouters H.; *Analysis of the Composition of Glass Objects from Qumrân, Israel, and Comparison with other Roman Glass from Western Europe*. La Route du Verre, TMO 33, Maison de l'Orient, Lyon 2000, 113-121
- 33 Czurda-Ruth B.; *Grabungskatalog Ephesos*.
- 34 Müller R. O.; *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz*. R. Oldenbourg, München 1967
- 35 Jenkins R.; *Einführung in die Röntgenspektrometrie*. Heyden, London 1977
- 36 Schmidt P.F., Blaschke R., Hantsche H., Krefting E. R., Bröcker W., Engel L.; *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim 1994
- 37 Alexander H.; *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner Studienbücher, B. G. Teubner Stuttgart 1997
- 38 Bichlmeier S.; *Entwicklung, Bau und Test einer kompakten Mikro-Röntgenfluoreszenzsonde*. Dissertation, TU-Darmstadt 2000
- 39 Dietrich K., Loukou Z., Papadopoulou D., Schreiner M., Tsirliganis N. C.; *Quantitative μ -XRF of Silicate Materials with Mono- and Polycapillaries*. 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Conference Proceedings, 23.-27. September 2003, Thessaloniki/Greece, 442-445
- 40 Manual zur Software XLabPro, Version 2.4 R 05 a, von SPECTRO Analytical Instruments
- 41 Manual zur Software WinAxil 4.0, Version 4.1.2., von Canberra Eurisys Benelux
- 42 Lachance G. R., Claisse F.; *Quantitative X-ray Fluorescence Analysis Theory and Applications*. John Wiley & Sons. 1995
- 43 Mac Master W.H., Del Grande L. K., Mallet J., Hubbell J.H.; *Compilation of X-ray Cross-Sections*, National Bureau of Standards, for calculation of x-ray cross sections, LLNL Rep. UCRL 50174 (1969) sec.II Rev.1
- 44 N. C. Tsirliganis, D. Papadopoulou, Loukou Z., Dietrich K., M.Schreiner; *Quantitative μ -XRF of Silicate Materials with Mono- and Polycapillaries*. 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Conference Proceedings, 23.-27. September 2003, Thessaloniki/Greece, 438-441
- 45 Manual der Software EDAX Genesis DCOM (Distributed Component Object Model)

-
- 46 Backhaus K.; *Multivariate Analysemethoden*. 4th Edition, Springer-Verlag, Berlin u.a. 1994
- 47 Klitzsch W.; *Grundlagen der Statistik*. Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech 1992
- 48 Hartung J., Elpelt B., Klösener K.-H.; *Statistik*. Oldenburg-Verlag, München-Wien u.a. 1989
- 49 Hartung J., Elpelt B.; *Multivariate Statistik*. Oldenburg-Verlag, München-Wien 1986
- 50 Brosius F.; *SPSS 11*. Mitp-Verlag, Bonn 2002
- 51 Freestone I. C., Greenwood R., Gorin-Rosen Y.; *Byzantine and Early Islamic Glassmaking in the Eastern Mediterranean: Production and Distribution of Primary Glass*. 1st International Conference Hyalos Vitrum Glass, Glasnet Publication, Athens 2002, 167-174

Publikationen

Kählig H., Dietrich K., Dorner S.; *Analysis of Carbohydrate Mixtures by Diffusion Difference NMR Spectroscopy*. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly 133 (2002) 589-598

Dietrich K., Loukou Z., Papadopoulou D., Schreiner M., Tsirliganis N. C.; *Quantitative μ -XRF of Silicate Materials with Mono- and Polycapillaries*. 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Conference Proceedings, 23.-27. September 2003, Thessaloniki, Greece, 442-445

N. C. Tsirliganis, D. Papadopoulou, Loukou Z., Dietrich K., M.Schreiner; *Quantitative μ -XRF of Silicate Materials with Mono- and Polycapillaries*. 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Conference Proceedings, 23.-27. September 2003, Thessaloniki, Greece, 438-441

Posterpräsentationen

Dietrich K., Schreiner M., Jembrih-Simbürger D., Jannsens K., Vittiglio G., Klinger P., Bichlmeier S., Hoffmann P.; *A Portable μ -XRF Instrument for Non-Destructive Analysis of Objects of Art and Archaeology*. ICXOM XVI, 2.-6.7.2001, Vienna, Austria

Dietrich K., Jembrih-Simbürger D., Schreiner M., Czurda-Ruth B., Krinzinger F.; *GLASS OF EPHEOSOS – Scientific Investigations for the Identification and Classification of Roman and Byzantine Objects*. 1st International Conference „Hyalos - Vitrum - Glass“ History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World, 1.-4. April 2001, Rhodos, Greece

Dietrich K., Rovetti C., Eitenberger E., Schreiner M., Czurda-Ruth B., Krinzinger F.; *Identification, and Classification of Ancient Glass Findings from Ephesos*. International Symposium on Archaeometry, 22.-26. April 2002, Amsterdam, Netherlands

Dietrich K., Loukou Z., Papadopoulou D., Schreiner M., Tsirliganis N. C.; *Quantitative μ -XRF of Silicate Materials with Mono- and Polycapillaries*. 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA-2003), 23.-27. September 2003, Thessaloniki, Greece

Dietrich K., Schreiner M.; *Instrumental Characteristics of a Newly Designed μ -XRF Instrument*. 12. Tagung Festkörperanalytik, 22.-24. September 2003, Vienna, Austria

Tsirliganis N. C., Papadopoulou D., Loukou Z., Dietrich K., Schreiner M.; *The Effect of Angle of Incidence in μ -XRF Spectroscopy of Various Material Samples*. 3rd Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA-2003), 23.-27. September 2003, Thessaloniki, Greece

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Mag. Katharina Uhlir, geb. Dietrich
Geburtsdatum: 27.05.1972
Geburtsort: Wien
Adresse: Pilzgasse 16/B2/19, 1210 Wien
Familienstand: verheiratet

AUSBILDUNGSWEG

9/78-6/82 Volksschule, Wien
9/82-6/86 Unterstufe Realgymnasium, Wien
9/86-6/91 Berufsbildende höhere Schule (BaKiPäd), Wien
Maturaabschluß
10/91-7/00 Chemie Studium an der Universität Wien
9/00-10/04 Doktoratstudium an der TU Wien

BERUFLICHE LAUFBAHN

8/94 Ferialpraxis, Waldheim Pharmazeutika Ges. m. b. H, Labor für chemisch-pharmazeutische Analytik
95-97 Diverse Sommer-Ferialjobs
9/98 Ferialpraxis, OMV Aktiengesellschaft, Labor für Forschung und Produktentwicklung
9/99 Ferialpraxis, Baxter Aktiengesellschaft, Abteilung Produktion und Diagnostika
seit 1.12.00 Vertragsassistentin am Institut für Wissenschaften und Technologien in der Kunst an der Akademie der bildenden Künste, Wien.

ANHANG 1 - Quantitative Analysenergebnisse mittels REM/EDS der Tonproben aus der Agora/Ephesos

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
AGG21b Ton	4,8	2,2	20,8	55,9	0,58			3,0	4,4	1,19	7,2
AGG22a Ton	1,4	3,4	18,4	55,9				2,8	9,8	1,10	7,3
AGG22b Ton	1,1	3,1	19,2	56,2				3,5	7,8	0,94	8,4

Tab. 62: Quantitative Analysenergebnisse der Untersuchungen der Tonproben aus der Agora/Ephesos mittels REM/EDS

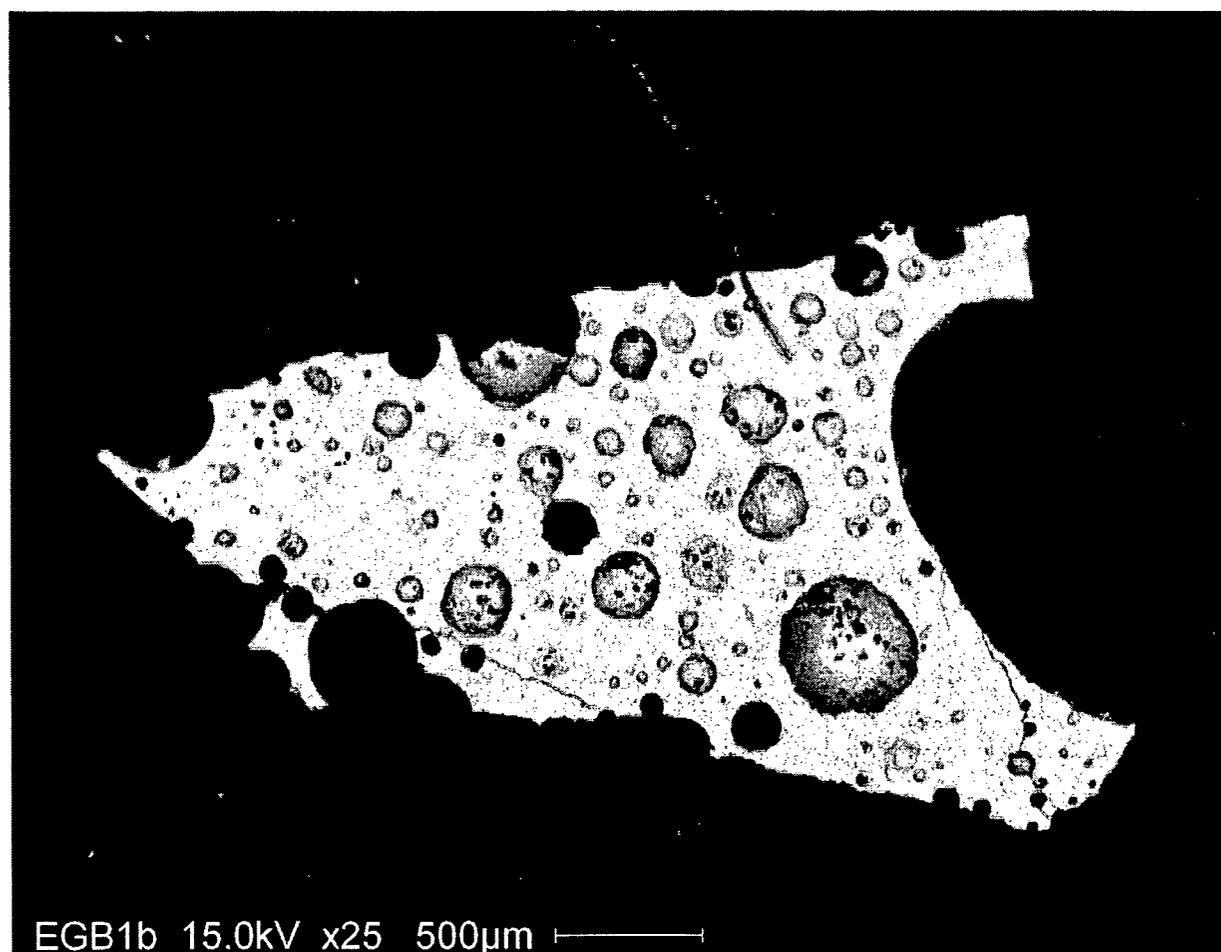


Abb. 96: BE-Bild des eingebettetes Tonfragments der Probe AGG21b

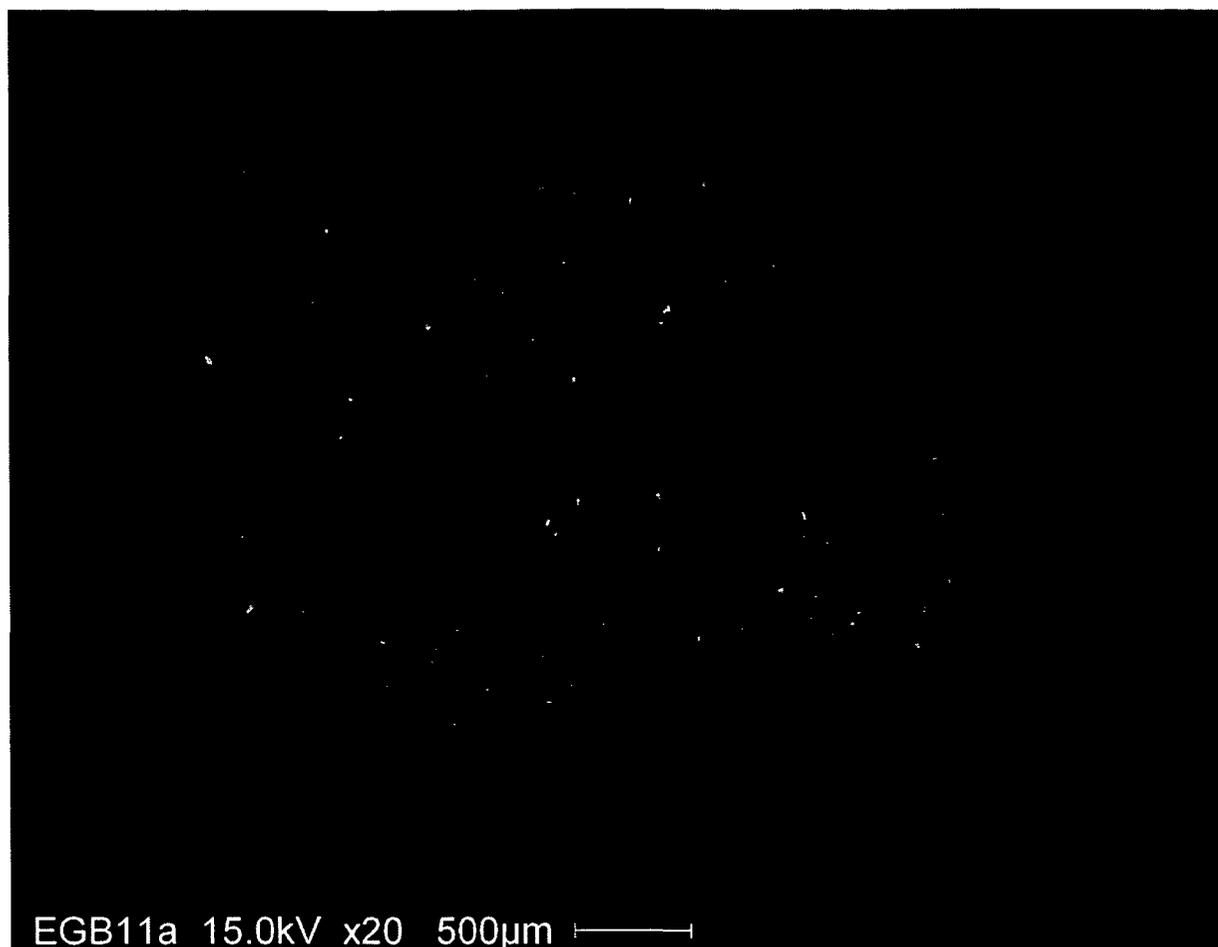


Abb. 97: BE-Bild des eingebetteten Tonfragments der Probe AGG22a

ANHANG 2 - Experimentell ermitteltes Anregungsspektrum des μ -RFA-Geräts COPRA

Die Daten in der nachfolgenden Tabelle sind für den Import in WinAxil aufbereitet. Die letzten 3 Spalten sind dabei am Ende der ersten 3 Spalten anzufügen.

CHARACTERISTIC	LINES	Molybdenum			
2.293	7.24E+07	La			
2.395	3.93E+07	Lb			
17.479	2.93E+07	Ka1			
17.375	1.54E+07	Ka2			
19.608	2.83E+06	Kb1			
19.59	1.46E+06	Kb3			
19.965	6.57E+05	Kb2			
CONTINUUM					
1.125	12826929	0.25	20.99607	125573.445	0.06839
1.375	17820618	0.25	21.064461	123517.102	0.06839
1.625	22030984	0.25	21.13285	120525.664	0.06839
1.875	25751774	0.25	21.20124	116792.492	0.06839
2.125	28591324	0.25	21.269631	115493.008	0.06839
2.375	30745464	0.25	21.33802	111365.344	0.06839
2.625	11358196	0.25	21.40641	110685.844	0.06839
2.875	10868619	0.25	21.474801	106733.461	0.06839
3.125	11554028	0.25	21.543189	104566.82	0.06839
3.375	12141521	0.25	21.61158	103039.633	0.06839
3.625	12826929	0.25	21.679971	101728.891	0.06839
3.875	13414422	0.25	21.748359	99566.297	0.06839
4.125	13903999	0.25	21.81675	96474.289	0.06839
4.375	14393577	0.25	21.885141	92301.164	0.06839
4.625	14785239	0.25	21.953529	91461.281	0.06839
4.875	15078985	0.25	22.02192	89552.656	0.06839
5.125	15372732	0.25	22.090311	86754.867	0.06839
5.375	15568563	0.25	22.158699	86671.562	0.06839
5.625	15666478	0.25	22.22709	80815.562	0.06839
5.875	15764393	0.25	22.29548	81176.328	0.06839
6.125	15764393	0.25	22.363869	82645.977	0.06839
6.375	15666478	0.25	22.43226	79494.609	0.06839
6.625	15568563	0.25	22.50065	75891.133	0.06839
6.875	15372732	0.25	22.569039	74053.305	0.06839
7.125	15274816	0.25	22.63743	73182.578	0.06839
7.375	14981070	0.25	22.70582	68804.711	0.06839
7.625	14785239	0.25	22.774211	70028.516	0.06839

7.875	14589407	0.25	22.8426	68195.93	0.06839
8.125	14295662	0.268655	22.91099	67732.617	0.06839
8.41231	13908747	0.17785	22.979381	65015.352	0.06839
8.4807	13773422	0.06839	23.04777	63512.32	0.06839
8.54909	13541495	0.06839	23.11616	62008.965	0.06839
8.61748	13857083	0.06839	23.184551	61182.867	0.06839
8.68587	12869799	0.06839	23.252939	60528.492	0.06839
8.75426	12907862	0.06839	23.32133	58866.75	0.06839
8.82265	12606691	0.06839	23.389721	59084.723	0.06839
8.89104	12642434	0.06839	23.458109	56052.355	0.06839
8.95943	12563697	0.06839	23.5265	54830.73	0.06839
9.02782	12032952	0.06839	23.594891	51150.422	0.06839
9.09621	11939276	0.06839	23.663279	53986.699	0.06839
9.1646	11893200	0.06839	23.73167	50481.02	0.06839
9.23299	11236076	0.06839	23.800061	49418.164	0.06839
9.30138	11027144	0.06839	23.868449	50117.141	0.06839
9.36977	10940160	0.06839	23.93684	47237.52	0.06839
9.43816	10568578	0.06839	24.00523	48364.578	0.06839
9.50655	10503578	0.06839	24.073619	47129.062	0.06839
9.57494	10494239	0.06839	24.14201	44720.824	0.06839
9.64333	9884281	0.06839	24.2104	41282.543	0.06839
9.71172	9556001	0.06839	24.278789	41733.457	0.06839
9.78011	9303425	0.06839	24.34718	43830.703	0.06839
9.8485	9182962	0.06839	24.41557	44065.848	0.06839
9.91689	8972274	0.06839	24.483961	40752.961	0.06839
9.98528	8807792	0.06839	24.55235	40299.148	0.06839
10.05367	8608199	0.06839	24.62074	41162.398	0.06839
10.12206	8466932	0.06839	24.689131	37849.281	0.06839
10.19045	8083505.5	0.06839	24.75752	37196.41	0.06839
10.25884	8184857	0.06839	24.82591	37436.543	0.06839
10.32723	7832262	0.06839	24.894301	36933.848	0.06839
10.39562	7632609.5	0.06839	24.962689	35616.793	0.06839
10.46401	7481513	0.06839	25.03108	32893.91	0.06839
10.5324	7246885.5	0.06839	25.099471	33031.328	0.06839
10.60079	7110003	0.06839	25.167859	34003.051	0.06839
10.66918	6995844.5	0.06839	25.23625	32039.186	0.06839
10.73757	6834326.5	0.06839	25.304641	30577.834	0.06839
10.80596	6613580	0.06839	25.373029	29565.977	0.06839
10.87435	6396283.5	0.06839	25.44142	33464.504	0.06839
10.94274	6314711.5	0.06839	25.509811	30790.416	0.06839
11.01113	6171514.5	0.06839	25.578199	30280.406	0.06839
11.07952	5986214.5	0.06839	25.64659	29570.357	0.06839
11.14791	5839048.5	0.06839	25.71498	27792.654	0.06839
11.2163	5763244	0.06839	25.783369	29493.74	0.06839
11.28469	5510705.5	0.06839	25.85176	28516.908	0.06839
11.35308	5403456	0.06839	25.92015	28618.275	0.06839
11.42147	5344270.5	0.06839	25.988539	27818.303	0.06839
11.48986	5148692.5	0.06839	26.05693	26960.816	0.06839
11.55825	5009554.5	0.06839	26.12532	24432.473	0.06839
11.62664	4919528	0.06839	26.193711	26079.686	0.06839
11.69503	4769307	0.06839	26.2621	26533.574	0.06839

11.76342	4635931	0.06839	26.33049	25091.83	0.06839
11.83181	4498473.5	0.06839	26.398881	24765.418	0.06839
11.9002	4353114	0.06839	26.46727	25730.494	0.06839
11.96859	4257895.5	0.06839	26.53566	23971.631	0.06839
12.03698	4137973.25	0.06839	26.604051	24672.896	0.06839
12.10537	4019408	0.06839	26.672439	23142.816	0.06839
12.17376	3965268.25	0.06839	26.74083	22517.465	0.06839
12.24215	3836962.75	0.06839	26.809221	23743.979	0.06839
12.31054	3735259.25	0.06839	26.877609	21453.424	0.06839
12.37893	3630480.75	0.06839	26.946	23696.473	0.06839
12.44732	3530283.5	0.06839	27.014391	22690.105	0.06839
12.51571	3433723	0.06839	27.082779	21610.576	0.06839
12.5841	3375286.5	0.06839	27.15117	20098.52	0.06839
12.65249	3275596	0.06839	27.219561	19951.121	0.06839
12.72088	3191131.75	0.06839	27.287949	20387.27	0.06839
12.78927	3085057	0.06839	27.35634	20080.244	0.06839
12.85766	3041062.5	0.06839	27.42473	21015.727	0.06839
12.92605	2913093.25	0.06839	27.493119	20591.6	0.06839
12.99444	2878773.5	0.06839	27.56151	22181.303	0.06839
13.06283	2778269.5	0.06839	27.6299	21857.316	0.06839
13.13122	2729899.75	0.06839	27.698289	18997.658	0.06839
13.19961	2628243.5	0.06839	27.76668	19277.367	0.06839
13.268	2590752	0.06839	27.83507	18796.525	0.06839
13.33639	2497672.5	0.06839	27.903461	20776.457	0.06839
13.40478	2445656.75	0.06839	27.97185	18106.467	0.06839
13.47317	2387118.25	0.06839	28.04024	18067.797	0.06839
13.54156	2333343	0.06839	28.108631	17794.553	0.06839
13.60995	2249541.75	0.06839	28.17702	20850.73	0.06839
13.67834	2218099.25	0.06839	28.24541	18232.742	0.06839
13.74673	2132528.25	0.06839	28.313801	19581.363	0.06839
13.81512	2092800.625	0.06839	28.382189	16800.057	0.06839
13.88351	2012433	0.06839	28.45058	17857.578	0.06839
13.9519	1977635.875	0.06839	28.518971	15910.588	0.06839
14.02029	1905964.25	0.06839	28.587359	15959.749	0.06839
14.08868	1869957.25	0.06839	28.65575	14462.28	0.06839
14.15707	1805772.375	0.06839	28.724141	17556.057	0.06839
14.22546	1765966.75	0.06839	28.792529	17489.898	0.06839
14.29385	1718521.625	0.06839	28.86092	16440.191	0.06839
14.36224	1669609.75	0.06839	28.929311	15239.605	0.06839
14.43063	1621090.75	0.06839	28.997699	16047.857	0.06839
14.49902	1579081.75	0.06839	29.06609	17850.619	0.06839
14.56741	1543978.75	0.06839	29.13448	14677.66	0.06839
14.6358	1499762.875	0.06839	29.202869	16011.003	0.06839
14.70419	1457682.5	0.06839	29.27126	16374.956	0.06839
14.77258	1425188.5	0.06839	29.33965	15672.333	0.06839
14.84097	1372522.375	0.06839	29.408039	14365.812	0.06839
14.90936	1363455.375	0.06839	29.47643	14722.979	0.06839
14.97775	1309175.125	0.06839	29.54482	14110.247	0.06839
15.04614	1287253.125	0.06839	29.613211	14725.354	0.06839
15.11453	1238192.125	0.06839	29.6816	13471.687	0.06839
15.18292	1205268.25	0.06839	29.74999	13981.012	0.06839

15.25131	1181973	0.06839	29.818381	14899.313	0.06839
15.3197	1145590.5	0.06839	29.88677	13539.987	0.06839
15.38809	1130156.875	0.06839	29.95516	13989.123	0.06839
15.45648	1103912	0.06839	30.023551	13387.262	0.06839
15.52487	1074059.25	0.06839	30.091939	14487.869	0.06839
15.59326	1061647.125	0.06839	30.16033	12339.966	0.06839
15.66165	1029996.625	0.06839	30.228721	15288.933	0.06839
15.73004	1011298	0.06839	30.297109	13993.07	0.06839
15.79843	972481.562	0.06839	30.3655	12335.063	0.06839
15.86682	942994.375	0.06839	30.433891	10607.504	0.06839
15.93521	926138.125	0.06839	30.502279	12506.012	0.06839
16.0036	906303.062	0.06839	30.57067	12235.245	0.06839
16.07199	875654.375	0.06839	30.639061	10315.674	0.06839
16.14038	864661	0.06839	30.707449	10389.074	0.06839
16.20877	836074.937	0.06839	30.77584	12342.54	0.06839
16.27716	840965.312	0.06839	30.84423	10738.179	0.06839
16.34555	803741.687	0.06839	30.912619	12637.927	0.06839
16.413939	793067.062	0.06839	30.98101	11621.225	0.06839
16.48233	766425.062	0.06839	31.0494	9743.32	0.06839
16.550721	752913.25	0.06839	31.117789	11299.214	0.06839
16.619109	736381.187	0.06839	31.18618	8538.124	0.06839
16.6875	714868	0.06839	31.25457	9937.46	0.06839
16.755891	694026.75	0.06839	31.322961	9553.263	0.06839
16.824279	692057.562	0.06839	31.39135	8899.595	0.06839
16.89267	683016.062	0.06839	31.45974	9873.244	0.06839
16.961061	685306.375	0.06839	31.528131	8404.589	0.06839
17.029449	723464.187	0.06839	31.59652	8265.701	0.06839
17.09784	973959	0.06839	31.66491	6583.039	0.06839
17.16623	1785712.375	0.06839	31.733301	6806.971	0.06839
17.234619	3765449.75	0.06839	31.801689	7104.509	0.06839
17.30301	6847204.5	0.06839	31.87008	7325.415	0.06839
17.3714	9888840	0.06839	31.938471	6368.44	0.06839
17.439789	10632026	0.06839	32.006859	7513.596	0.06839
17.50818	8480946	0.06839	32.07525	6274.824	0.06839
17.57657	4897085	0.06839	32.143641	6701.925	0.06839
17.644961	2204360	0.06839	32.212029	8080.792	0.06839
17.71335	965260.375	0.06839	32.28042	8336.651	0.06839
17.78174	578657.75	0.06839	32.348811	9248.516	0.06839
17.850131	485111.969	0.06839	32.417199	8154.028	0.06839
17.91852	454926.656	0.06839	32.48559	7159.762	0.06839
17.98691	441328.312	0.06839	32.55398	8459.16	0.06839
18.055301	422157.281	0.06839	32.622369	8884.106	0.06839
18.123689	411456.375	0.06839	32.69076	7120.615	0.06839
18.19208	399609.75	0.06839	32.75915	8630.988	0.06839
18.260471	393689.875	0.06839	32.827539	6940.956	0.06839
18.328859	382066.062	0.06839	32.89593	6992.486	0.06839
18.39725	370018.687	0.06839	32.96432	8812.803	0.06839
18.465641	364161.75	0.06839	33.032711	5592.104	0.06839
18.534029	353620.531	0.06839	33.101102	6325.388	0.06839
18.60242	346573.125	0.06839	33.169488	5139.361	0.06839
18.670811	333413.437	0.06839	33.237879	5926.821	0.06839

18.739199	330151.719	0.06839	33.30627	6760.454	0.06839
18.80759	318883	0.06839	33.37466	6893.796	0.06839
18.87598	314510.375	0.06839	33.443051	4989.649	0.06839
18.944369	310487.125	0.06839	33.511441	5794.416	0.06839
19.01276	301156.281	0.06839	33.579828	4957.819	0.06839
19.08115	296736.656	0.06839	33.648219	4418.693	0.06839
19.149539	288712.219	0.06839	33.716609	4305.625	0.06839
19.21793	288536.219	0.06839	33.785	4049.272	0.06839
19.28632	304734.062	0.06839	33.853391	4690.778	0.06839
19.354711	365909.031	0.06839	33.921781	4326.599	0.06839
19.4231	553390.187	0.06839	33.990172	4215.93	0.06839
19.49149	872782.812	0.06839	34.058559	3152.746	0.06839
19.559881	1201425.75	0.06839	34.126949	3975.997	0.06839
19.62827	1257696.5	0.06839	34.19534	4246.997	0.06839
19.69666	993198.312	0.06839	34.26373	0	0.06839
19.765051	634505.437	0.06839	34.332121	3400.082	0.06839
19.833439	426620.187	0.06839	34.400512	2328.623	0.06839
19.90183	367102.75	0.06839	34.468898	3011.316	0.06839
19.970221	357589.219	0.06839	34.537289	3776.516	0.06839
20.038609	314088	0.06839	34.60568	2601.673	0.06839
20.107	248267.25	0.06839	34.67407	3077.153	0.06839
20.175391	196011.25	0.06839	34.742461	2148.588	0.06839
20.243779	173011.031	0.06839	34.810852	2926.935	0.06839
20.31217	157435.187	0.06839	34.879238	3929.302	0.06839
20.380561	158447.234	0.06839	34.947629	2164.751	0.06839
20.448949	150190.375	0.06839			
20.51734	150036.422	0.06839			
20.58573	144634.328	0.06839			
20.654119	141024.406	0.06839			
20.72251	135198.516	0.06839			
20.7909	133886.906	0.06839			
20.859289	133520.297	0.06839			
20.92768	129379.211	0.06839			

ANHANG 3 - Quantitative μ -XRF of Silicate Materials with Mono- and Polycapillaries

Katharina Dietrich^{a, b}, Zacharenia Loukou^c, Despoina Papadopoulou^c, Manfred Schreiner^{a, b}, Nestor C. Tsirliganis^c

- a Institute of Humanities, Sciences and Technologies in Art, Academy of Fine Arts, Schillerplatz 3, A-1010 Vienna, Austria k.dietrich@akbild.ac.at m.schreiner@akbild.ac.at
- b Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/151, A-1010 Vienna, Austria
- c Cultural and Educational Technology Institute, Archaeometry Laboratory, 58 Tsimisky Str., GR-67100 Xanthi rloukou@ceti.gr dpapa@ceti.gr tnestor@ceti.gr

Within the research project COPRA (Compact Portable Roentgen Analyzer, Project SMT4 CT 98 2237 of the European Union) a μ -XRF (micro x-ray fluorescence) was designed with specific attention to the analysis of objects of art and archaeology. The prototype built during this project is employed at the Institute of Humanities, Sciences and Technologies in Art, Vienna/Austria, while a follow up model is used at the Cultural and Educational Technology Institute, Xanthi/Greece. Both instruments are similar in their general construction and features. They consist of a X-flash LT drift chamber detector of Röntec/Germany and a Mo tube XTF 5011 of Oxford Instruments/USA arranged in a nominal angle of 90°. In the Viennese instrument a polycapillary with 39 mm outgoing focus distance is used for focussing the primary x-ray beam, whereas the device in Xanthi has a monicapillary. The corresponding size of the x-ray spot at the measuring position is approximately 100 μ m FWHM (measured Rh K_{α}) for the polycapillary and <150 μ m for the monicapillary (nominal specification).

In a cooperation both instruments have been compared concerning their instrumental characteristics influenced by the different optical systems.

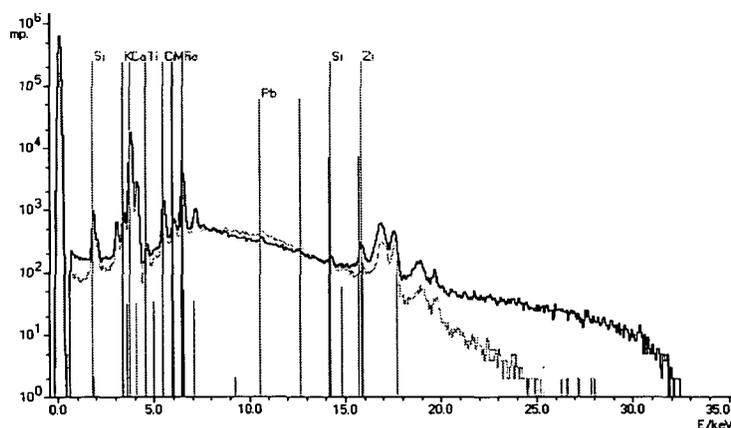


Fig. 1: Spectra of Danone standards N3 obtained with the monicapillary (black line) and the polycapillary (gray line)

In fig. 1 the spectra of the Danone standard N3, a soda-lime-silica glass, obtained with the polycapillary (gray line) as well as the monicapillary (black line) system are shown. Both spectra were received using the same measurement parameters: 35 kV, 0.5 mA and acquisition times of 200 and 800 s for the poly- and the monicapillary instrument, respectively.

The four times longer measurement time with the monocapillary system is necessary due to the lower x-ray intensity of the focussing device and to obtain line intensities sufficient for quantitative analysis. There is apparently a significant time saving when a polycapillary focussing system is used.

On the other hand a cut off for energies above approximately 20 keV must be observed clearly for the polycapillary system, a characteristic of this kind of x-ray optics, due to the dependence of the critical angle of total reflection from the energy of the radiation. Therefore, for the described excitation conditions the domain for elemental analysis can be extended up to x-ray lines of approximately 30 keV using a monocapillary.

Comparing the different elemental lines in fig. 1, the intensities of the lines between 1 and 15 keV are comparable. Even the L-lines of Pb present as trace element do not show large differences. Considering the impurities of Strontium and Zirconium the cut off of the polycapillary can be observed clearly. Whereas for Sr the intensities are almost alike, the intensity of the Zr line is a multiple higher in the monocapillary-spectrum.

The analysis of glass and ceramics with mono- and polycapillaries

The analysis of glass and ceramics using XRF systems is always complicated, especially when the measurements are carried out in open air, where the absorption of low energetic x-ray radiation is not negligible. For these materials all components with characteristic lines below the energy of the silicon (1.74 keV) as well as P and S (impurities in glass) cannot be detected. This leads only to a partial knowledge of the chemical composition of the matrix, which is an important factor for the quantitative analysis of silicate materials.

Glass analysis

For the analysis of glass the software WinAxil 4.0, Version 4.1.2. from Canberra Eurisys Benelux was used. The calibration was done using the compare mode and the glass standards SRM 620, SRM 1830 and SRM 1831 (and SRM 610 for the monocapillary measurements) from NIST/USA and the standards N1, N2, N3 and N4 from Danone/France (tab. 1). The measurements were carried out using the measuring parameters described above. For both, the measurements with the mono- and polycapillary focussing system, a proper calibration was performed. In order to verify the quality of the calibration in both cases, the μ -XRF spectra of the used standards were consequently reevaluated using the obtained calibration parameters. As can be seen in tab. 1 the calibrations for both instruments are in general comparable. Only the calculated values for silicon seem to be more reliable for the polycapillary measurements. The problem with the evaluation of silicon appears because of the strong absorbance that occurs for the energy of its K-line. Silicon is the major element in glass and ceramics, but it only shows a low intensity of the corresponding x-ray line so that small deviations of the intensities have strong effects in the quantitative results.

Nevertheless, quantitative analysis was performed on forensic glass samples RC, RD, RE (tab. 2) originating from different car front-glasses, using the instrument with the monocapillary offering the advantage of the analysis of strontium.

The samples were used within the COPRA project at the Laboratoire de Police Scientifique de Lyon/France, where they are employed in cases of hit-and-run drivings.

The three car window glasses (see tab. 2) do not show large differences in their composition. The largest difference occurs in the silicon content, where for glass RE a much higher value was obtained than in the other specimen. Glass RC shows a higher amount of calcium,

whereas glass RD seems to contain more iron than the other glasses. Iron in silica glass causes the light water blue color of the car front-glasses.

Standard		Sr	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
610	Given	0.052%	0.06%	12.00%	0.073%	0.065%	0.063%		72.0%
	Mono	0.053%	0.18%	11.65%	0.081%	0.078%	0.057%		71.0%
620	Given		0.41%	7.11%	0.018%	0.043%			72.1%
	Mono		0.39%	7.73%	0.018%	0.100%			77.0%
	Poly		0.36%	7.32%	0.017%	0.058%			71.5%
1830	Given		0.04%	8.56%	0.011%	0.121%			73.1%
	Mono		0.13%	8.68%	0.010%	0.167%			73.0%
	Poly		0.11%	8.47%	0.012%	0.137%			71.5%
1831	Given		0.33%	8.20%	0.019%	0.087%			73.1%
	Mono		0.33%	8.24%	0.018%	0.143%			73.5%
	Poly		0.24%	8.38%	0.023%	0.093%			75.2%
N1	Given		0.34%	10.76%	0.013%	0.057%	0.003%		72.4%
	Mono		0.32%	10.08%	0.013%	0.100%	0.017%		65.9%
	Poly		0.34%	10.76%	0.013%	0.057%	0.009%	0.000%	74.3%
N2	Given		1.14%	11.12%	0.068%	0.179%	0.025%	0.016%	71.1%
	Mono		0.94%	10.72%	0.063%	0.180%	0.028%	0.037%	66.7%
	Poly		0.96%	10.83%	0.061%	0.176%	0.024%	0.018%	70.8%
N3	Given		0.54%	10.99%	0.047%	0.462%	0.024%	0.212%	72.1%
	Mono		0.47%	9.88%	0.047%	0.383%	0.027%	0.191%	63.6%
	Poly		0.50%	10.99%	0.049%	0.450%	0.020%	0.192%	73.9%
N4	Given		0.42%	11.77%	0.038%	0.167%	0.020%	0.068%	71.8%
	Mono		0.45%	11.65%	0.045%	0.200%	0.026%	0.092%	69.9%
	Poly		0.44%	11.83%	0.045%	0.173%	0.021%	0.066%	74.5%

Tab. 1: Comparison of the results (wt%) achieved with the mono- and polycapillary calibration using WinAxil Software package/Compare mode. Standard 610 was only used for the monocapillary measurements. The table shows the means of at least 5 measurements.

	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Sr	Sum
RC	71.20%	0.37%	9.78%	0.03%	0.02%	0.02%	0.52%	0.02%	81.93%
RD	71.50%	0.36%	8.38%	0.02%	0.04%	0.02%	0.74%	0.02%	81.10%
RE	78.20%	0.36%	8.81%	0.04%	0.03%	0.02%	0.56%	0.01%	88.05%

Tab. 2: Quantitative evaluation of the forensic glasses. Three samples per front window were analyzed doing at least 5 measurements per sample. The table shows the mean values per front glass in wt%.

Ceramics

The six most important elements in ceramics, Si, Fe, Ca, K, Ti and Mn, were used in the measurements and their spectra were analysed using the WinAxil 4.0, Version 4.0.1. software. The calibration was made using the compare mode and the standards SARM from MINTEK South Africa, AWI and PRI from FNRS-NFWO France. As all the SRMs were in powder form, pressed pellets had to be made (grain size <38 µm). Spectroblend was used as a binder material in ratios ranging from 1:3.5 to 1:4.4 w/w. The measurements were carried out using a voltage of 35 kV and a current of 0.5 mA, and different acquisition times, 500 s for the polycapillary and 1000 s for the monocapillary. The 1000 s were chosen as a compromise in

order to achieve larger peak areas without putting too much strain on the tube. For both measurements, with the mono- and polycapillary, a proper calibration was performed. In order to verify the quality of the calibration in both cases, the μ -XRF spectra of the used standards were consequently re-evaluated using the obtained calibration parameters.

Standard		K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	SUM
SARM	Given	1.96%	2.37%	0.78%	7.18%	0.13%	66.60%	79.02%
	Mono	1.97%	2.19%	0.79%	6.60%	0.11%	68.83%	80.49%
	Poly	1.96%	2.20%	0.76%	6.62%	0.11%	68.17%	79.82%
AWI	Given	3.06%	0.69%	0.92%	7.21%	0.14%	60.46%	72.48%
	Mono	3.15%	0.74%	0.95%	7.88%	0.13%	58.22%	71.07%
	Poly	3.57%	0.79%	1.03%	9.07%	0.16%	58.50%	73.12%
PRI	Given	3.79%	2.49%	0.71%	3.32%	0.04%	68.60%	78.95%
	Mono	3.60%	2.59%	0.66%	3.31%	0.05%	69.26%	79.48%
	Poly	3.57%	2.56%	0.70%	3.21%	0.05%	68.60%	78.69%
Sample 2	Mono	1.30%	4.58%	0.65%	4.58%	0.10%	61.57%	72.76%
Sample 6	Mono	1.40%	2.13%	0.47%	3.55%	0.08%	52.55%	60.18%

Tab. 3: Comparison of the results (wt%) achieved with the mono- and polycapillary calibration using WinAxil software package/compare mode. Quantitation of ancient ceramic samples. The table shows the means of at least 4 measurements.

As can be seen in tab. 3 the calibration for both instruments yields similar results and the calculated concentrations are in good agreement with the given values. A good agreement was also obtained for silicon, which showed in the case of glass analysis more reliable results using the polycapillary than the monocapillary. The only discrepancy in the results of the ceramic samples is the overestimation of iron with the polycapillary for the AWI standard.

Quantitative analysis was performed with the monocapillary also on two ancient ceramic samples, one prehistoric (sample 6) and one from the middle of the 4th century B.C. (sample 2) that were found in Northern Greece. Pressed pellets were also made (two pellets per sample), at binder ratios ranging from 1:3.4 to 1:4.4 w/w. The results are also shown in tab. 3. The concentration values appear to be absolutely reasonable considering also the fact that their matrices are "unknown".

Conclusions

For the analysis of glass and ceramics both, mono- and polycapillary focussing optics lead to comparable results, when performing quantitative analysis. In general, the application field has to be taken into account carefully, on the one hand for the domain of elements analyzed and on the other hand for the cost-factor of the different optical systems. Also the acquisition time has to be considered as a criterion, which is approximately 4 times longer with the monocapillary than with the polycapillary system. The size of the output focal spot should not effect the choice of the focussing optic because both, mono- and polycapillaries are available in the μ m range.