

# **DIE PORTABLE ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENFLUORESCENZ-ANALYSE UND IHRE ANWENDUNG ZUR UNTERSUCHUNG VON ARCHÄOLOGISCHER KERAMIK**

## **ZUM AKTUELLEN STAND DES MESSVERFAHRENS IN DER KERAMIKANALYTIK**

In den vergangenen Jahren hat sich die Keramikarchäometrie deutlich gewandelt. Durch die schnell voranschreitende Weiterentwicklung von Instrumenten und Methoden sowie die umfangreiche Digitalisierung und den Einsatz leistungsstärkerer Computersysteme sind heute Untersuchungen an Keramik möglich, an die vor 20 Jahren in der Archäologie noch niemand zu denken gewagt hätte. Als Beispiel sei hier die zerstörungsfreie Dokumentation und Analyse von Keramik mit Hilfe der 3D-Mikro-Computertomographie genannt, die neue Möglichkeiten im Erkennen und Quantifizieren von nichtplastischen Bestandteilen und Poren in der Keramikmatrix erlauben<sup>1</sup>. Mit den neuen Möglichkeiten, z. B. der modernen Digitalmikroskopie, haben sich nicht nur die Arbeitsweisen von Keramikforschern verändert, sondern auch die Fragestellungen deutlich erweitert. Eine Methode, die in den letzten 15 Jahren die geochemische Analyse von Keramikartefakten revolutionierte, ist die portable energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse. Im folgenden Beitrag werden, neben einer allgemeinen Einordnung dieser Methode im Verhältnis zu Laborverfahren, die grundlegenden Aspekte für die erfolgreiche Anwendung in der Keramikanalytik beschrieben. Darüber hinaus wird die Evaluation des Spektrometers Vanta M von Olympus für den Einsatz an Keramiken vorgestellt.

### **ZUR GESCHICHTE DER KERAMIKANALYTIK UND ZUR AKTUELLEN SITUATION**

#### **Laboranalytik**

Mit dem Beginn der modernen Archäologie und ihrer Etablierung als Wissenschaft Ende des 19. Jahrhunderts entstand bereits der Wunsch, Grundlegendes zur Materialzusammensetzung von archäologischen Keramikwarenarten herauszufinden und die antiken Herstellungstechniken zu rekonstruieren. Ein wegweisendes Beispiel für die frühe Form von archäometrischen Untersuchungen ist die Studie von Hans Dragendorff aus dem Jahre 1895 zur Terra Sigillata, dem qualitätvollen, rotglänzenden römischen Tafelgeschirr des 1.–4. Jahrhunderts n. Chr., das von Produktionszentren aus als Massenware in weite Teile des Römischen Reichs verhandelt wurde<sup>2</sup>. Vor den eigentlichen Ausführungen zum Kernthema Terra Sigillata widmete er sich den nasschemischen Analysen von fünf Terra-Sigillata-Scherben, die sein Vater, Professor Georg Dragendorff, am Pharmazeutischen Institut der Universität Dorpat (heute Tartu/EE) hatte durchführen lassen. So konnte das erste Mal auf naturwissenschaftliche Weise eine Charakterisierung der Zusammensetzung dieser spezifischen römischen Keramikwarenart vorgenommen werden<sup>3</sup>. Durch die Analysen wurde u. a. klar, dass für das glasurartige Erscheinungsbild der Oberfläche das Element Blei keine Rolle spielt.

Trotz dieses frühen Ansatzes zur Verbindung von Keramikuntersuchungen und Naturwissenschaften dauerte es noch 80 Jahre, bis mit der Entwicklung der Archäometrie in zunehmendem Maße die Anwendung naturwissenschaftlicher Verfahren in der Keramikforschung zahlreicher wurde<sup>4</sup>. Seit den 1970er Jahren bis heute schwankt die Zahl keramikarchäometrischer Studien zyklisch und hat im Verhältnis zu den archäologischen Keramikstudien, die jährlich publiziert wurden, insgesamt durchschnittlich 10 % betragen<sup>5</sup>. Im gleichen Zeitraum haben jedoch die archäologischen Arbeiten zu Keramikthemen oder Keramikmaterialvorlagen stetig abgenommen. Aktuell werden durch eine immer stärker theorieorientierte Ausrichtung von Forschung und Lehre in den archäologischen Disziplinen auch in Deutschland sowohl keramologische Studien als auch keramikarchäometrische Analysen immer seltener vorgenommen, wodurch wichtige Grundlagenforschungen in diesem Feld zum Erliegen kommen und die erfolgreich begonnene Entwicklung einer mit weitreichenden Perspektiven versehenen interdisziplinären Wirtschaftsarchäologie gefährdet ist<sup>6</sup>.

Den Grundstein für die moderne chemische Charakterisierung von Keramik legten Edward V. Sayre und Richard W. Dodson 1956 mit Experimenten zur Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) an archäologischen Funden<sup>7</sup>. Die Methode entwickelte sich sehr schnell, besonders im Hinblick auf die Herkunftsbestimmung einzelner Stücke im Vergleich zu Referenzgruppen<sup>8</sup>.

In Europa war es Maurice Picon, Mitgründer der französischen Archäometrie, der ab 1970 in Frankreich und im Mittelmeerbereich Grundlagenforschung betrieb und die methodische Entwicklung der Keramikanalytik in vielen Fallstudien voranbrachte<sup>9</sup>. Durch seine Arbeit am Laboratoire de Céramologie, Maison de l'Orient et de la Méditerranée in Lyon, hat sich die Anwendung der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) als Verfahren zur Pauschalanalyse von Keramikproben in den europäischen Laboren, die im Bereich der Keramikarchäometrie tätig waren, schnell verbreitet. Während Marino Maggetti ab den späten 1970er Jahren am Department für Geowissenschaften der Universität Freiburg (Schweiz) die Keramikanalytik und die WD-RFA einführen und rasch in der archäologischen Wissenschaft etablieren konnte, geschah dies gleichzeitig in Deutschland durch Gerwulf Schneider im Rahmen der Arbeitsgruppe Archäometrie der Freien Universität Berlin<sup>10</sup>. Durch das mit einer Vielzahl von Projekten jahrzehntelange Wirken von Gerwulf Schneider ergaben sich für die Archäologie, insbesondere für die römische Epoche, ungeahnte neue Möglichkeiten in der geochemischen Charakterisierung von Keramiken und der Herkunftsbestimmung von Feinkeramik, aber vor allem von Gebrauchskeramik. Die »gewöhnliche« Gebrauchskeramik konnte nun als Quelle für wirtschaftsarchäologische Fragestellungen genutzt werden<sup>11</sup>. Spätestens seit dem Ende der 1980er Jahre ist die chemische Analyse von keramischen Proben mit Hilfe der WD-RFA europaweit zu einem bewährten und geschätzten Standardverfahren geworden<sup>12</sup>.

Neben der WD-RFA etablierte sich ab den 1980er Jahren auch in Deutschland die NAA, besonders für Herkunftsbestimmungen von Keramik aus dem mediterranen Raum, durch die Arbeitsgruppe Archäometrie um Hans Mommsen am Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn<sup>13</sup>. Während die Methode in den vergangenen Jahrzehnten sehr erfolgreich angewendet werden konnte, steht sie heute der Auswirkung eines umweltpolitischen Wandels und der zunehmenden Skepsis hinsichtlich der Verwendung von Kernenergie gegenüber<sup>14</sup>. Zum einen gibt es europaweit immer weniger Reaktoren, in denen für Forschungszwecke die Proben nach bestimmten Routinen bestrahlt werden können, zum anderen möchten Auftraggeber von Analyseserien zunehmend nicht mehr, dass die Proben bestrahlt und dadurch zu radioaktivem Sondermüll werden.

Da viele Labore um die Jahrtausendwende relativ schnell ihre instrumentelle Ausstattung auf die Massenspektrometrie umstellten und die »alten« Geräte ausmusterten, steht seitdem die WD-RFA als Verfahren zur Keramikanalyse kaum noch zur Verfügung. Versuche, die Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) in Deutschland als alternatives Verfahren für die Multielementbestimmung im Spuren- und Ultraspurenbereich in die Keramikarchäometrie einzuführen, waren trotz vielversprechender

Ansätze bislang nicht erfolgreich<sup>15</sup>. Ein Potential als zukünftiges Laborverfahren für die Keramikanalytik besitzt die bislang wenig beachtete und oft unterschätzte Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)<sup>16</sup>. Sie könnte durch die niedrigen Nachweisgrenzen, die hohe Messpräzision und das umfangreiche messbare Elementspektrum sowie aufgrund der einfachen Probenvorbereitung eine adäquate Alternative zu den bisher verwendeten Laborverfahren werden<sup>17</sup>.

Trotz der großen Erfolge im analytischen Bereich und ihrer stetig wachsenden Integration in archäologische Projekte sind für die Keramikarchäometrie, so wie sie in Deutschland betrieben wird, grundlegende strukturelle Probleme entstanden, die die wissenschaftliche Forschung maßgeblich beeinflussen. Die verschiedenen Arbeitsgruppen spezialisierten sich relativ früh auf die von ihnen in den gegebenen institutionellen Zusammenhängen favorisierte Methode. Durch ein fehlendes Interesse an Zusammenarbeit entwickelte sich eine stetig größer werdende gegenseitige Abgrenzung und Abschottung bis hin zur offenen Ablehnung von Messverfahren anderer Einrichtungen, wodurch letztlich eine sich zuspitzende Konkurrenzsituation entstand. So werden heute noch Archäologinnen und Archäologen von Naturwissenschaftlerinnen und Naturwissenschaftlern interessengeleitet zur Anwendung bestimmter Analyseverfahren bewegt, die von ihnen als »beste« Methode bezeichnet werden. Um sich zu rechtfertigen, werden im archäologischen Kollegenkreis Vorurteile unreflektiert verbreitet, die von Naturwissenschaftlerinnen und Naturwissenschaftlern gegenüber anderen Messverfahren formuliert wurden. Die gegenseitige Abgrenzung hat dazu geführt, dass es bis dato keine gemeinsame Arbeitsgruppe der Hauptakteurinnen und -akteure in der deutschen Keramikarchäometrie gibt, in der ein offenes Diskussionsforum für eine kollegiale und sachorientierte Grundlagen- sowie angewandte Forschung vorhanden wäre. Darüber hinaus besteht ebenso wenig ein Netzwerk zwischen den Keramikarchäometrikerinnen und -archäometrikern, aus dem heraus den Archäologinnen und Archäologen nach wissenschaftlichen Kriterien und Standards in Kooperation diejenigen Analysemethoden und Labore vermittelt und angeboten werden könnten, die hinsichtlich der Ausgangsfragestellungen in den geplanten Forschungsprojekten am geeignetsten wären. In der Regel werden weiterhin die Verfahren angewendet, die an einem bestimmten Standort verfügbar sind. Ein weiteres strukturelles Problem existiert in der sich herausgebildeten Monopolstellung, die einzelne Persönlichkeiten als Laborleiter, Gremienmitglied und Gutachter in der Keramikarchäometrie innehaben. Durch die ausgeübten Positionen wurden und werden z. B. Drittmittelprojekte mit bestimmten Methoden und Verfahren bevorzugt bewilligt und die Durchführung von Projekten, in denen andere Methoden angewendet werden sollen, verhindert oder verzögert. Auf diese Weise beraubt sich die Archäometrie in Deutschland ihrer Innovationskraft und der gemeinsam von Archäologie und Naturwissenschaften getragenen Entwicklung neuer Methoden. Ein weiteres Problem stellt zunehmend die Ignorierung von wissenschaftlichen Fachbeiträgen dar, die z. T. darauf zurückzuführen ist, dass die jeweiligen Arbeitsgruppen nur Beiträge aus ihrem jeweiligen Sprachraum wahrnehmen. Dies führt dazu, dass bereits vor Jahren erarbeitete Verfahren und existierende Problemlösungen selbst in jüngsten Publikationen nicht aufgegriffen werden, oder sogar als neu entwickelt vorgestellt werden<sup>18</sup>. Die Gesamtentwicklung der vergangenen Jahrzehnte ist umso kritischer vor dem Hintergrund zu sehen, dass in der Regel die Projekte, in denen Keramik analysiert wird, zum größten Teil von Seiten der archäologischen Institute und Einrichtungen beantragt und finanziert werden.

### **Portable Spektrometer**

Besonders durch die Möglichkeit, mit Hilfe von chemischen Analysen für Keramikfunde deren ursprünglichen Produktionsort oder -region zu ermitteln, hat sich die Keramikforschung in den letzten 40 Jahren von einer einst antiquarisch geprägten Wissenschaft zu einer quantitativen entwickelt. So stehen heute nicht mehr einzelne Objekte oder kleinere Gruppen im Fokus der Untersuchungen, sondern die Keramik

als »massenhaft« auftretendes Fundgut, das es in seiner Vielfalt unter wirtschaftsarchäologischen Aspekten auszuwerten gilt<sup>19</sup>. Von der Archäologie wurde deshalb eine zentrale Forderung an die Naturwissenschaften gestellt, nämlich Verfahren zu entwickeln, mit denen umfangreiche Probenserien kostengünstig analysiert werden können, um eine breite Grundlage für statistische Auswertungen zu erhalten, die über die bisherigen Aussagemöglichkeiten kleiner Probenanzahlen von rund 100 Stücken hinausgehen.

Seit nunmehr über zehn Jahren wird die portable energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) in zunehmendem Maße in vielen Bereichen der Geowissenschaften und Materialanalytik als Untersuchungsverfahren eingesetzt<sup>20</sup>. Kaum noch zu überblicken ist die große Anzahl von wissenschaftlichen Publikationen aus den verschiedenen Forschungs- und Anwendungsfeldern, in denen die P-ED-RFA als geeignetes Instrument zur Diskussion und Lösung von Fragestellungen verwendet wird<sup>21</sup>. Dabei kommt das Verfahren entweder alleine zum Einsatz oder komplementär zu anderen Methoden<sup>22</sup>. Besonders für die Forschungen, in denen auf eine Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung oder die massenhafte Untersuchung von Objekten gesetzt wird, hat sich die P-ED-RFA als herausragendes neues Instrument zur Lösung komplexer Forschungsfragen erwiesen. So liegt inzwischen die Stärke des relativ schnellen Messverfahrens in der Kombination der Messergebnisse mit geographischen Informationen in Form von räumlichen Koordinaten. Damit lassen sich die gewonnenen Informationen aus den Elementkonzentrationen auf Flächen oder dreidimensional geographisch darstellen, auswerten und interpretieren<sup>23</sup>. Inhärent ist dabei die Anwendung multivariater statistischer Methoden, um die großen Datenmengen zielgerichtet und ohne Informationsverlust auswerten zu können<sup>24</sup>. Neben dem klassischen Einsatz der P-ED-RFA in der Legierungsanalytik und Determination der metallischen Werkstoffe zählen Gesteins-, Boden-, Schlacken-, Glas- und Keramikuntersuchungen zu den Anwendungsbereichen<sup>25</sup>. Ein Forschungsfeld, auf dem besonders intensiv gearbeitet wurde, ist die Provenienzbestimmung von Artefakten aus Obsidian. Durch den Einsatz der P-ED-RFA gelang es in den letzten zehn Jahren, nicht nur große Mengen an Artefakten aus vorgeschichtlichen Siedlungen, sondern auch die Obsidian-Lagerstätten mit Hilfe umfangreicher Probenserien zu untersuchen<sup>26</sup>. Trotz der wissenschaftlichen Erfolge entbrannte über die Messungen an Obsidianen und deren Resultate bzw. deren Vergleichbarkeit mit Messergebnissen aus Laborverfahren ein Streit zwischen Naturwissenschaftlerinnen und Naturwissenschaftlern und Archäologinnen und Archäologen darüber, ob die P-ED-RFA eine gute oder schlechte Methode sei und wer letztendlich die Deutungshoheit über die Interpretation der Ergebnisse hat<sup>27</sup>. Die Art und Weise sowie der Inhalt der von Seiten einzelner Naturwissenschaftlerinnen und Naturwissenschaftler polemisch geführten Debatte ist geradezu ein Paradebeispiel dafür, wie die Einführung und Anwendung der P-ED-RFA in archäologischen Studien auch in anderen Ländern und anderen Untersuchungsbereichen verhindert werden sollte. Die oft unsachlich geführte Diskussion hat dem Ansehen der Archäometrie – nicht nur in Deutschland – geschadet und in der Archäologie zu Verunsicherungen in der Frage zur Anwendung dieser Methode geführt. Nicht selten wurde versucht, diejenigen Archäologinnen und Archäologen, die sich seriös mit der Thematik auseinandersetzten und fundierte Studien initiierten, zu diskreditieren, anstatt die Chance zu ergreifen, gemeinsam die Ressourcen zu nutzen, um die Grenzen und Möglichkeiten zu ermitteln und zur Verfeinerung der Methodik beizutragen. So fehlen bis heute die ausführlichen Grundlagenstudien von Seiten der Naturwissenschaften zu den einzelnen Anwendungsbereichen der P-ED-RFA in der archäologischen Materialkunde, die so transparent vorgelegt sind, dass Ergebnisse durch publizierte Daten nachprüfbar wären<sup>28</sup>. Demgegenüber steigt von Jahr zu Jahr die Zahl anwendungsbezogener Studien, die sich jedoch in der Regel kaum um die eigentlichen messtechnischen Grundlagen kümmern und darüber hinaus wichtige Angaben zu den Messbedingungen und -parametern nicht präzisieren. Für die Zukunft besteht somit die dringende Notwendigkeit, dass in der Keramikarchäometrie wieder ein sachbezogener und durchsichtiger Umgang miteinander gepflegt wird. Die Diskussion über die Anwendung der P-ED-RFA in der Archäometrie wurde in der Anfangsphase zusätzlich dadurch erschwert, dass für die Instrumentenevaluation im amerikanischen und britischen Raum fast

ausschließlich Geräte des Herstellers Bruker (z. B. Tracer III und IV) verwendet wurden. Diese Spektrometer waren im Gegensatz z. B. zum XI3t-900 der Firma Thermo Scientific Niton für die Messung von Keramik-, Stein-, Glas- und Bodenproben nur bedingt geeignet und ergaben lediglich für einzelne Spurenelemente zufriedenstellende Resultate<sup>29</sup>. Es folgte daraufhin von namhaften Vertretern der Archäometrie, die mit den Instrumenten von Bruker experimentierten, die pauschale Aussage, dass die portable RFA als Methode an sich nicht wirklich für die Analyse von Artefakten verwendbar sei und stattdessen besser auf die Labormethoden vertraut werden solle. Es wurde jedoch außer Acht gelassen, eine entscheidende Differenzierung vorzunehmen. Nicht die Methode an sich ist ungeeignet, sondern bestimmte Geräte mit ihren spezifischen instrumentellen Möglichkeiten, die für ihre Anwendung eingesetzt werden, sind (noch) nicht dafür tauglich gewesen. So hat insbesondere die schnelle Entwicklung der Geräte von Thermo Scientific Niton und auch der Instrumente von Olympus rasch gezeigt, wie gut die quantitative chemische Analyse z. B. von Stein- und Keramikproben durchgeführt werden kann. Bedauerlicherweise sind die undifferenzierten Aussagen und die nicht nachvollziehbaren bzw. unbelegten Vorbehalte zur Anwendung der P-ED-RFA in der Archäometrie durch ständige Wiederholung in Fachzeitschriften so wirkungsmächtig geworden, dass sie heute noch immer das Meinungsbild von sehr vielen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern über diese Methode prägen<sup>30</sup>. Neben der erfolgreichen Untersuchung von Obsidianproben können in der Materialgruppe der Keramikartefakte, seien es Gefäßkeramiken, Baukeramik oder verbrannter Lehm, große Fortschritte in deren chemischer Analyse verzeichnet werden<sup>31</sup>. Besonders für wirtschaftsarchäologische Fragestellungen zur Produktion und Konsumption von keramischen Gütern, aber auch für kulturhistorisch relevante Fragen nach der Mobilität von Personen, die Keramiken mit sich führten, oder nach Ideen und Vorstellungen von Gefäßformen und Typen, die innerhalb einer Gesellschaft verbreitet waren, ist die Möglichkeit, sehr umfangreiche Probenserien analysieren zu können, ein wichtiges Hilfsmittel in den entsprechenden archäologischen Projekten geworden<sup>32</sup>. Gerade in der Kombination mit den traditionellen Labormethoden inklusive der Dünnschliffuntersuchungen entfaltet das Verfahren sein volles Potential. Dieses Konzept war lange Zeit bei Naturwissenschaftlerinnen und Naturwissenschaftlern nicht vorstellbar, da die P-ED-RFA als Konkurrenz zu den etablierten Labormethoden gesehen wurde.

Trotz der scheinbar einfachen Handhabung gilt, dass Messungen an Keramik das Schwierigste sind, was mit den zur Verfügung stehenden portablen Spektrometern durchgeführt werden kann. Dies lag in der Anfangsphase der portablen Spektrometer vor allem darin begründet, dass die zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Keramik wichtigen leichten Elemente Magnesium, Aluminium, Silicium und Phosphor durch Matrixeffekte und die Absorption der Fluoreszenzstrahlung unter normalen atmosphärischen Bedingungen besonders in geringen Konzentrationen gar nicht oder zum Teil nicht präzise genug gemessen werden konnten. Gleichwohl wurden die Instrumente der verschiedenen Anbieter zusammen mit der Verbesserung der zentralen Bauteile (Prozessoren, Röntgenröhre, Detektor) fortlaufend weiterentwickelt. So stehen heute leistungsstärkere Geräte der zweiten oder gar dritten Generation zur Verfügung, die sehr gute Resultate für Messungen an Keramikobjekten ohne Vakuumierung oder Heliumspülung des Messkopfes in den Spektrometern liefern.

## **PORTABLE RFA – MÖGLICHKEITEN, PERSPEKTIVEN UND VORAUSSETZUNGEN FÜR IHRE ERFOLGREICHE ANWENDUNG**

Der Einsatz der portablen Spektrometer zielt heute nicht mehr nur auf den qualitativen Nachweis von Elementen, sondern seit den 1990er Jahren auf die simultane, pauschale quantitative Analyse der chemischen

Zusammensetzung von Proben<sup>33</sup>. Neben der Entwicklung leistungstärkerer Bauteile konzentrierten sich die Gerätehersteller vor allem auf die Optimierung der Steuerungs- und Messelektronik sowie -software. Anhand von Testproben werden dabei in den Versuchslaboren weitere Geräteparameter bestimmt und eingestellt, wie z. B. das Röntgenröhrenanodenmaterial, die Stromspannung und die Primärstrahlfilter. Zudem gilt es, die Detektortotzeit zu überprüfen und möglichst gering zu halten<sup>34</sup>. Die geeigneten Messzeiten für eine Probe werden dabei in Abhängigkeit zur geforderten Präzision ermittelt<sup>35</sup>.

Die werksseitige Kalibration der Spektrometer geschieht anschließend anhand von internationalen, zertifizierten Standard-Referenzmaterialien (Standard Reference Material) für die vorgesehenen Anwendungen des Instruments. In der Regel wird davon ausgegangen, dass an homogenen, pulverisierten und getrockneten Proben in Behältern mit Mylarfolie gemessen wird. Durch dieses Standardmessszenario und ein inzwischen automatisiertes Kalibrationsverfahren wird eine hohe Qualität und Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Instrumenten gleicher Bauart erreicht. Das bedeutet, wenn die Anwender eines portablen Spektrometers exakt die gleiche Probenvorbereitung vornehmen wie diejenige, die für die Standard-Referenzmaterialien benutzt wurde, ist keine weitere Kalibration der Geräte notwendig. Da die Probenaufbereitung jedoch in der Regel das zeit- und kostenintensivste an der Analyse ist und eine, wie oben beschrieben, vorbereitete Probe ebenso gut mit einem klassischen Laborverfahren untersucht werden kann, werden die portablen Instrumente im Falle von Keramik und Gesteinen vorwiegend direkt an den Oberflächen der zu untersuchenden Objekte eingesetzt.

Um dennoch vergleichbare und vor allem genaue Messergebnisse zu erhalten, ist deshalb eine empirische Feinkalibration für die verschiedenen Materialien und deren unterschiedlichen Zustände, die von den verwendeten Standard-Referenzmaterialien abweichen, unverzichtbar<sup>36</sup>. So können z. B. Kalibrationen für die Messung an Pulverpresstabletten, angeschliffenen Keramiken, frischen Brüchen an Keramiken, Obsidianoberflächen, gesandstrahlten Gesteinsoberflächen u. v. m. abgeleitet werden. Insbesondere der Feuchtigkeitsgrad, z. B. von Erdproben, muss ebenso in die Kalibration und die Überlegungen zu einer Standardprozedur mit einbezogen werden. Im Gegensatz zur Laboranalytik mit meist einem einzigen Protokoll für die Probenzubereitung und Messung eröffnet die portable RFA eine große Anzahl von verschiedenen Möglichkeiten, wie die vorliegenden Proben gemessen werden können. Deshalb haben Anwenderinnen und Anwender, die jahrzehntelang im Labor Röntgenfluoreszenzanalysen nach einem Standardprotokoll durchführten, Schwierigkeiten, mit den vielfältigen Analysemöglichkeiten der P-ED-RFA umzugehen und adäquate Lösungen für zuverlässige Messergebnisse zu finden.

Ein Kernproblem, das sich in den vergangenen Jahren immer deutlicher herauskristallisiert hat, ist die mangelnde Ausbildung der Anwenderinnen und Anwender, nicht nur im Umgang mit den Spektrometern, sondern besonders in der Kenntnis um die notwendige empirische Feinkalibration und deren Durchführung. Die P-ED-RFA ist eine sehr anspruchsvolle Analytik. Sie setzt eine eingehende Beschäftigung mit den von den Geräteherstellern vorgenommenen Kalibrationen, der Probenbeschaffenheit, den Präparationsmöglichkeiten und den Möglichkeiten der Instrumentenanpassung voraus. Die von den Herstellern immer wieder suggerierte Vorstellung, dass die Nutzerin und der Nutzer einfach ein Instrument kauft und mit den Messungen loslegt, mag zwar für einzelne Bereiche, wie die Legierungsanalyse moderner Metallwerkstoffe, zutreffen, nicht jedoch bei der chemischen Analyse von Keramik. In diesem Anwendungsbereich sind die Spektrometer nicht als eine Art Black Box nutzbar, sondern hier gilt das gleiche Qualitätsmanagement, das für jedes Labormessinstrument notwendig ist. Selten wird dieser Punkt bei der Anschaffung der portablen Spektrometer wirklich wahrgenommen, denn er bedeutet, dass entsprechendes Personal – möglichst permanent – für den Aufgabenbereich des Betriebs und der Qualitätssicherung angestellt wird, wenn nicht bereits durch vorhandene andere Messinstrumente Angestellte diese Tätigkeit mit übernehmen können. So hat sich vielfach gezeigt, dass nur in Ausnahmefällen entsprechende Stellen geschaffen wurden, obwohl mit

Begeisterung über die vielfältigen Möglichkeiten diskutiert und viel Geld in die Anschaffung der portablen Instrumente investiert wurde. Die Folge ist, dass temporär, oft durch den Zufall bestimmt, nicht ausreichend qualifizierte Projektmitarbeiter für den Gerätebetrieb eingesetzt werden, die meist durch andere projektbedingte Aufgaben nicht die erforderliche Zeit für die Messungen und das Qualitätsmanagement erhalten. Auf dieser Basis kann eine gute Analytik nicht funktionieren.

Durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der portablen RFA-Spektrometer und die verschiedenen Interessensgebiete ihrer Anwenderinnen und Anwender ist es trotz der vielen in Einsatz befindlichen Geräte und verschiedener Anläufe bislang noch nicht zur Etablierung einer P-ED-RFA-Arbeitsgemeinschaft mit regelmäßigen Treffen gekommen. Gerade dieses einfache wissenschaftliche Instrument hätte besonders zu Beginn dazu beitragen können, den Gebrauch der portablen RFA auf ein solides Fundament zu stellen. Dies ist umso bedauerlicher, da bislang nie die kritische Anzahl an Nutzerinnen und Nutzern zusammengekommen ist, um gegenüber den Geräteherstellern eine hörbare Stimme zu bilden, denn oft werden für die Keramikanalytik Instrumente verwendet, die im Grunde für die Legierungsanalyse oder Schwermetalluntersuchung in Böden entwickelt wurden. So fehlen z. B. seit Anfang des intensiveren Einsatzes der P-ED-RFA in der Keramikanalytik dringend erforderliche, feste Keramikreferenzproben, mit denen ein Ringversuch und eine gleiche empirische Feinkalibration der bei den Arbeitsgruppen eingesetzten Spektrometern möglich wären.

Ein Argument, das gerne von Vertreterinnen und Vertretern der etablierten Laboranalytik gegen die Keramikanalysen mit der portablen RFA angeführt wird, ist die scheinbar geringere Genauigkeit der Messergebnisse, die sich in den stark schwankenden Summen der Hauptelemente in Gewichtsprozent ihrer Oxide ausdrücken soll. Für eine adäquate Beurteilung ist es jedoch erforderlich, sich zu vergegenwärtigen, was eigentlich im Falle der WD-RFA gemessen wird<sup>37</sup>. Nach dem Sandstrahlen, Zertrümmern, Pulverisieren und Trocknen bei 105 °C wird in der Regel das Probenmaterial bei 900 °C gegläht, 1 g davon mit Lithiumtetraborat und Lithiummetaborat gemischt sowie anschließend in einem Platin-/Goldtiegel geschmolzen und in einer Platin-/Gold-Kokille zu einem Scheibchen gegossen. Die daraus resultierende sog. Glasschmelztablette gelangt daraufhin zur Analyse in das Spektrometer. Aus der geschilderten Probenvor- und -aufbereitung wird deutlich, dass es sich bei dem am Ende vorliegenden Objekt nicht mehr um einen keramischen Körper handelt, sondern um ein Glasprodukt, das mit dem ursprünglichen Zustand der Keramikscherbe nichts mehr zu tun hat, außer dass in ihm verdünnt die chemischen Elemente einer Teilmenge des Keramikpulvers vorliegen. Rein verfahrenstechnisch mag dies für die Messung mit den WD-RFA-Instrumenten ein optimaler Probenzustand sein und die Messergebnisse zeigen üblicherweise für die Summe der Hauptelemente (in Prozenten ihrer Oxide) einen Wert zwischen 99 und 101 Gew.-% an. In der Regel wird nicht beschrieben, welche Informationen bei der Herstellung der Glasschmelztabletten verloren gehen und welchen Informationsgehalt die Originalproben besitzen.

Bei der Transformation wird zunächst durch das Glühen ab ca. 300 °C vorhandener Kohlenstoff (C) in Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) überführt, das als Gas die Probe verlässt. Vorher verdampft Wasser (H<sub>2</sub>O), das sich als Feuchtigkeit im Pulver befindet. Eventuell vorhandener Schwefel (S) wird durch das Glühen zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oxidiert und verlässt ebenfalls als Gas die Probe. Zwischen 400 und 600 °C verdampft sukzessive das chemisch gebundene Kristallwasser (H<sub>2</sub>O). Auch Elemente, die in verschiedenen Oxidationsstufen oder Verbindungen vorliegen, werden durch die Temperaturen bis 900 °C umgebildet. So zerfällt z. B. ab 600 °C Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) zu Calciumoxid (CaO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Durch das Glühen verliert die Probe also insbesondere Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel.

Während Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff sowohl mit der WD-RFA als auch mit der ED-RFA nicht bestimmt werden können und somit kein Informationsverlust auftritt, kann sich dies durch das Glühen der Proben beim Schwefel anders darstellen. Schwefel bzw. Schwefelverbindungen können sich besonders durch

die Nutzung von keramischen Gefäßen bei der Nahrungsmittelzubereitung und deren Lagerung in den Poren anreichern. Ähnliches geschieht, wenn Scherben z. B. längere Zeit in Abfallgruben und Latrinen als Abfall lagern. So kann die Information, dass erhöhte Konzentrationen von Schwefel in der Probe vorliegen, wesentlich mit zur Deutung von Befunden beitragen<sup>38</sup>. Wenn eine Kontamination der Keramikprobe durch Schwefel ausgeschlossen werden kann, ist es sogar möglich, unterschiedliche Magerungsmittel chemisch zu differenzieren, sodass unter Umständen verschiedene Töpfertraditionen und Werkstätten unterschieden werden können<sup>39</sup>. Deshalb ist die Anfertigung von Pulverpresstabletten, bei der die Proben nicht geglüht werden, eigentlich für die Keramikanalyse mit der WD-RFA geeigneter.

Bei der Analyse von archäologischer Keramik liegen bei den Messungen mittels P-ED-RFA oder an Pressstabletten mit der WD-RFA trotz der durchgeführten empirischen Feinkalibration die Summenprozentage der Hauptelemente in der Regel deutlich schwankend zwischen 80 und 105 Gew.-%. Dies erklärt sich zunächst aus dem nicht erfolgten Glühen des Probenmaterials bei 900°C. In der Keramik und dem verdichteten Pulver der Presstabletten befindet sich zum einen noch Restfeuchtigkeit und vor allem das Kristallwasser. Zum anderen ist ein größerer Anteil von Kohlenstoff, besonders bei Keramiken, die in reduzierender Brennatmosphäre hergestellt wurden, oder das Calciumkarbonat enthalten. Hinzu kommt bei den Messungen unmittelbar am originalen keramischen Körper ein erhöhter Anteil von Gasen, der durch Luft in den Poren vorhanden ist. Alle genannten Punkte führen in der Summe zu einer Reduzierung der eigentlichen Keramikprobenmasse, die analysiert wird. Entscheidend ist nämlich, und dies wird nur selten thematisiert, dass die Röntgenfluoreszenzanalyse nicht nur eine Massenmessung, sondern auch vom bestrahlten Volumen der Probe abhängig ist<sup>40</sup>.

Bei einer gewöhnlichen chemischen Analyse wird die Menge eines Elements in einer Standardmasse des gesamten Materials gemessen. Eine Probe mit 9 Gew.-% Calcium weist beispielsweise 9 g Calcium pro 100 g Probe auf. Im Gegensatz dazu bestrahlt bei der Röntgenfluoreszenzanalyse die Röntgenquelle ein bestimmtes Probenvolumen, sodass die Menge der zurückkommenden Röntgenfluoreszenzstrahlen zum Teil von der Probenmasse in diesem Volumen abhängt. Elemente mit niedrigem Atomgewicht emittieren Röntgenfluoreszenzstrahlen mit niedrigerer Energie als Elemente mit hohen Atomgewichten. Diese energiearmen Röntgenfluoreszenzstrahlen werden leichter von anderen Elementen absorbiert, wenn sie aus der Probe austreten. Aus diesem Grund haben leichte Elemente ein kleineres charakteristisches Emissionsvolumen als schwere Elemente<sup>41</sup>. Dies verursacht besonders Probleme, wenn die Probe heterogen zusammengesetzt ist. Im Falle von nicht als Glasschmelztabletten vorliegenden Proben wird ein Teil des bestrahlten Volumens zudem vom Porenraum eingenommen, sodass das Volumen der emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlung geringer ist als das eines reinen Feststoffes.

Beim Vorhandensein von Poren wirkt sich der Volumeneffekt in erster Linie auf die Elemente aus, die in hohen Konzentrationen vorkommen. Im Falle von Keramik sind dies Silicium und Aluminium sowie Calcium, Eisen und Kalium. Der Anwender kann die »Verdünnung« einfach simulieren, indem er auf eine gewöhnliche chemische Zusammensetzung von Keramik z. B. 10 % als Anteil für leichte Elemente hinzunimmt und die Konzentrationen bezogen auf 100 % neu umrechnet. Die P-ED-RFA oder die WD-RFA an Pulverpresstabletten messen somit nicht »falsch«, sondern quantifizieren den tatsächlichen Gehalt eines messbaren Elements im bestrahlten Volumen sowie die nicht weiter differenzierbaren Konzentrationen der ganz leichten Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff etc., die zusammen 100 % ergeben.

Eine einfache Lösung des scheinbaren Problems mit den zu niedrigen Summen der gemessenen Haupt- und Nebenelemente ist die Normierung der Datensätze. Hierbei werden die betreffenden Elemente zunächst in Prozente ihrer Oxide umgerechnet (z. B. Si in SiO<sub>2</sub>). Danach wird ausgehend von der ursprünglichen Summe (z. B. 92 %) derjenige Faktor ( $f = 100/92 = 1,086956522$ ) errechnet, mit dem die Oxide der Haupt- und Nebenelemente in der entsprechenden Probe dann neu zusammen 100 % ergeben.

Mit der Normierung sind nicht nur die Proben einer Messserie untereinander vergleichbar, sondern z. B. auch mit publizierten Daten aus anderen Projekten, vorausgesetzt, dass die Messinstrumente ebenfalls empirisch kalibriert wurden. Durch das Normieren können zudem Datensätze, bei denen Natrium analysiert wurde, mit solchen ohne dieses Element verglichen werden. Hierfür wird Natriumoxid aus der Reihe der zehn Hauptelemente herausgenommen und die übrigen neun werden erneut auf 100 % normiert. Dass diese Verfahrensweise anwendbar ist, kann überprüft werden, indem dieselben Proben einer Serie sowohl mit der WD-RFA analysiert werden als auch mittels P-ED-RFA. Beim Plotten der beiden jeweils nach dem oben beschriebenen Verfahren normierten Messergebnisreihen sollten dieselben Proben sehr dicht beieinanderliegen. Werden größere Messabweichungen festgestellt, so ist eine (oder sind beide) der zwei empirischen Kalibrationen nicht genau genug oder es liegen Abweichungen vor, die z. B. durch die Probenpräparation entstanden sind. In diesen Fällen sind die möglichen Einflussfaktoren kritisch zu prüfen und zu korrigieren.

Die P-ED-RFA ist mit der Einschränkung, dass das Element Natrium nicht messbar ist und Magnesium erst ab einer Konzentration von ca. 2500 ppm, unter Berücksichtigung der maßgeblich für die Analyse relevanten Aspekte, für die Untersuchung von Keramik genauso geeignet wie die klassische WD-RFA. Dies gilt sowohl für Messungen an Pulverproben, Pulverpresstabletten als auch an frischen Brüchen. Die immer wieder von Vertreterinnen und Vertretern der Laboranalytik publizierte Ansicht, dass das Verfahren bestenfalls semi-quantitativ nutzbar ist, beruht allein auf der Unkenntnis über die gerätetechnischen, materiabedingten und methodischen Zusammenhänge sowie die notwendigen Voraussetzungen für die Messung<sup>42</sup>. Eine davon und sicherlich die wichtigste ist die empirische Feinkalibration, mit der die Anpassung des Instruments an die Matrix von Keramikproben vorgenommen wird. Diese wird im Folgenden aufgrund ihrer besonderen Bedeutung für die konkrete Anwendung bei der Analyse ausführlicher besprochen.

## EMPIRISCHE KALIBRATION

Zum Gebrauch der P-ED-RFA für Direktmessungen an festen oder pulverförmigen Keramikproben ist zusätzlich zur Kalibration der Gerätehersteller oder -vertreiber grundsätzlich eine empirische Feinkalibration notwendig<sup>43</sup>. Diese wichtige Anforderung wird von den meisten Autorinnen und Autoren zu Studien mit der P-ED-RFA inzwischen zwar erwähnt bzw. von den Herstellern deutlicher darauf hingewiesen, die praktische Umsetzung jedoch nicht beschrieben, da dies in der Regel als bekannt vorausgesetzt wird. Dabei stellt dies den wichtigsten Schritt für den erfolgreichen Einsatz des Verfahrens dar, der allerdings entsprechende Kenntnisse zu den Referenzproben und Erfahrung bei der Ableitung der notwendigen Kalibrationsgeraden für jedes Element, das analysiert werden soll, verlangt.

### Probenart

Bevor die Kalibration vorgenommen wird, ist zu entscheiden, in welcher Form die Probe gemessen werden soll<sup>44</sup>. Jede unterschiedliche Beschaffenheit benötigt eine eigenständige Kalibration. Im Fall von Keramikproben kann an der (gereinigten oder verunreinigten) Außen- oder Innenoberfläche gemessen werden, die an verschiedenen Stellen eines Gefäßes relativ plan ist. Der frische Bruch, bzw. die Messung am Querschnitt einer Scherbe, minimiert zwar eine mögliche Kontamination, geht jedoch meistens aufgrund der nicht-plastischen Bestandteile des Scherbens mit einer zum Teil starken Zerklüftung der Bruchfläche einher. Das Polieren der Bruchfläche bietet für die Messung mit der P-ED-RFA eine bessere Geometrie, da die Probe mit dem Anschliff vollkommen plan vor der Öffnung des Spektrometers liegt. Hierbei ist jedoch zu beachten,

dass die Probe durch das Schleifen und Polieren kontaminiert werden kann. Aus analytischer Sicht stellt eine Pulverprobe von einem keramischen Gegenstand sicher das Optimum dar. Wenn dieser Schritt durchgeführt wird, ist jedoch zu überlegen, ob die Probe nicht gleich für ein Laborverfahren verwendet werden kann, da dies mit der Vorbereitung (Reinigung der Scherbe, Zertrümmern, Pulverisieren und Trocknen, Reinigen der Werkzeuge) meist den größten Arbeits- und Kostenaufwand darstellt. Gleichwohl ist die Pulverisierung des Materials und dessen Abfüllen in Probenbehälter mit Mylarfolie diejenige, die den geringsten Aufwand für die Kalibration bedeutet, da die Grundkalibration der Spektrometer in der Regel mit gleichartigen Pulverproben von Standard-Referenzmaterialien durchgeführt wird. Es ist lediglich auf die Stärke der Mylarfolie, die Korngröße des Pulvers, dessen Trocknung, die Menge im Probenbehälter und die Verdichtung zu achten. Ansonsten wird wie bei der polierten Bruchfläche an einer sehr planen und damit optimalen Fläche gemessen.

### **Referenzproben – Voraussetzungen**

Für alle vier oben beschriebenen Messszenarien muss eine separate Kalibration an gleichartig beschaffenen Referenzproben durchgeführt werden. Die Beschaffung und Präparation ist dann die eigentliche Herausforderung. Da bislang für die Kalibration lediglich Referenzmaterialien in Pulverform erhältlich sind, muss so lange, bis feste Keramikstandards verfügbar sind, über einen Zwischenschritt gearbeitet werden. Zum einen können aus den Pulvern der Referenzstandards Tabletten geformt und zu festen Körpern gebrannt werden. Dies ist jedoch mit sehr hohen Kosten für das Material der Standards und dem technischen Aufwand für die Herstellung der Tabletten verbunden. Deshalb können zum anderen Keramikproben, die aus Analyseprojekten als »Rest« übriggeblieben sind und von denen bereits durch Laborverfahren Messergebnisse vorliegen, als Referenzproben genutzt werden. In der Regel liegen in den entsprechenden Laboren aus den Messserien nicht nur die Präparate, z. B. in Form von Glasschmelz- und Pulverpresstabletten, vor, sondern auch von den Keramikproben Bruchstücke des Originals und Reste der Pulver. Die verfügbaren Pulver können bei ausreichender Korngröße – ansonsten müssen diese nochmals feiner aufgemahlen werden – in die Probenbehälter gefüllt und verwendet werden. Die festen Keramikstücke können, falls nicht vorhanden, mit einem frischen Bruch und, falls groß genug, an einer anderen Stelle mit einem Anschliff versehen werden. Es versteht sich, dass hierfür die Keramikproben eine ausreichende Wanddicke aufweisen müssen, am besten 3 mm und mehr. Hierdurch scheidet sehr dünnwandige Feinkeramik meistens für die Verwendung als Probenkörper aus. Mit der genannten Vorbereitung liegen gleich drei geeignete Formen der Referenzproben vor. Anhand der vorhandenen Messwerte zu den Stücken aus dem oder eventuell mehreren Laborverfahren kann nun durch die Analyse der Pulver-, Anschliff- oder Bruchflächenpräparate für jedes Set separat die entsprechende empirische Feinkalibration vorgenommen werden.

### **Referenzproben – Eigenschaften**

Die Referenzproben des Kalibrationssets sollten insgesamt genommen idealerweise für die zu quantifizierenden Elemente die typische Konzentrationsspanne abdecken, also z. B. für  $\text{SiO}_2$  ca. 40–75 Gew.-% oder für  $\text{CaO}$  ca. 0,1–30 Gew.-%. Bei spezielleren Werkstoffen, wie z. B. für feuerfeste Schmelzriegel, können die Gehalte für  $\text{SiO}_2$  teilweise deutlich höher liegen<sup>45</sup>. So ist vor jeder Anwendung kritisch zu hinterfragen, ob der Konzentrationsbereich der Elemente von der entsprechenden Kalibration abgedeckt ist. Die Referenzproben sollten somit in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr divers sein und Stücke enthalten, die

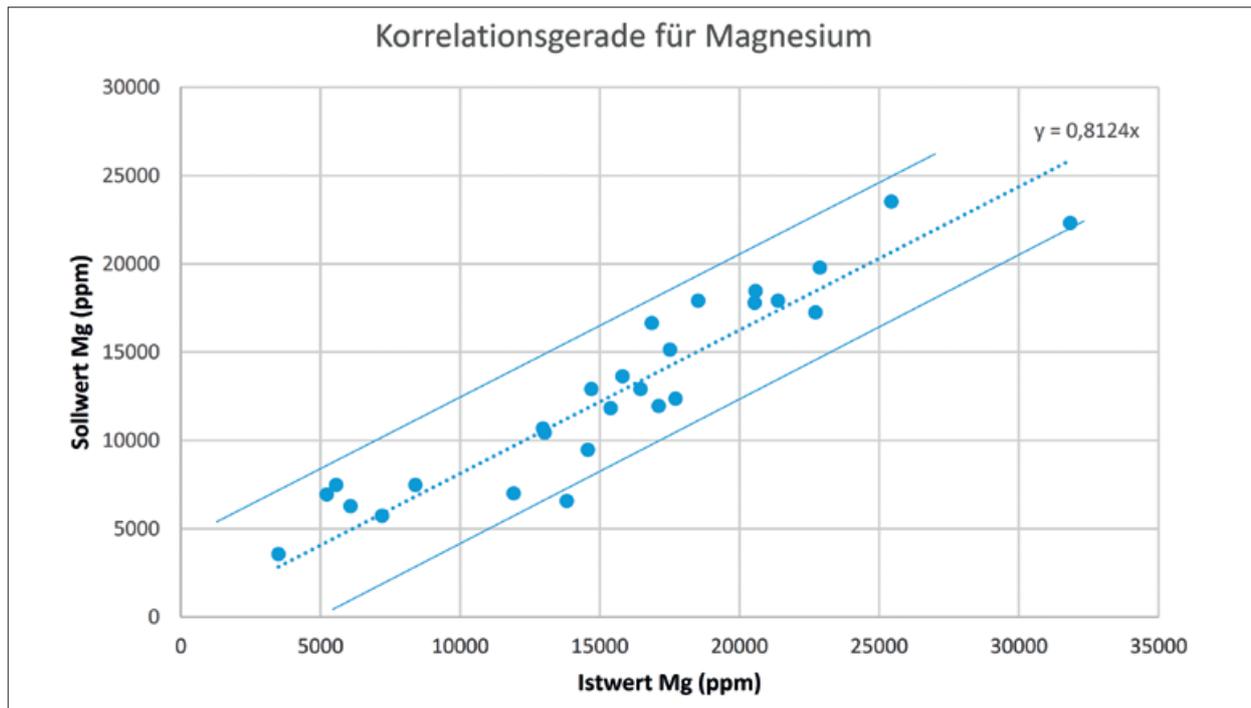
aus unterschiedlichen Tonmassen bzw. deren Tone, die zur Herstellung verwendet wurden, aus unterschiedlichen Ton-/Lehmlagerstätten stammen. Häufig verwendete Tone sind z. B. Auenlehme, Lößlehme oder kaolinitische Tone. Es reicht deshalb meistens nicht aus, nur Proben von einem Produktionsort als Referenz zu nehmen. Auf der anderen Seite ist es unerheblich, ob für die Referenzproben Stücke verwendet werden, die aus einer oder mehreren Epochen und Regionen stammen. Im Fokus stehen alleine die Konzentrationsbereiche. Es könnten sogar moderne Keramiken genutzt werden. Dann sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Keramikmatrices der Stücke weitestgehend übereinstimmend sind und nicht Proben aus Irdenware mit einer Referenz ausschließlich basierend auf Exemplaren aus dem bei höheren Temperaturen gebrannten Steingut oder gar Porzellan verglichen werden.

## Kalibration

Für die Kalibration werden zunächst die Referenzproben nacheinander gemessen. Besonders bei Messungen an den Keramikexemplaren kann versucht werden, wenn das Stück groß genug ist, ob mehrere Stellen messbar sind. Durch die Bildung des Mittelwerts aus den Einzelmessungen pro Probe kann für sehr heterogene Keramiken eine »virtuelle« Homogenisierung erreicht werden, die den Elementkonzentrationen der entsprechenden Pulverprobe sehr nahekommt<sup>46</sup>. Nach der Vermessung der Probenserie wird anhand der erhobenen Messdaten aus der Laboruntersuchung für jedes einzelne Element, das kalibriert werden soll, auf Grundlage von Sollwert und Istwert die Regressionsgerade berechnet. Meist empfiehlt sich zur Visualisierung eine graphische Darstellung, z. B. mit den gängigen Tabellenkalkulationsprogrammen. Zu beachten ist, dass die Messwerte der P-ED-RFA auf der x-Achse und die der Labormethode auf der y-Achse aufgetragen werden.

Während es bei den homogenisierten Pulverproben meistens keine oder nur sehr wenige Messwertausreißer gibt, entstehen diese besonders bei den Keramikproben mit Anschliff oder frischem Bruch. Dies liegt zum einen an der heterogenen Verteilung der Minerale in der Tonmatrix und zum anderen an der Größe und Verteilung der nichtplastischen Bestandteile<sup>47</sup>. Besonders deutlich sind in der Regel Messabweichungen für die Elemente Mangan und Eisen zu beobachten, da diese durch die Bodenlagerung in die offenen Poren der Scherben eindringen und die oberflächennahen Bereiche kontaminieren. Gleiches kann durch das Element Calcium in sehr kalkreichen Böden entstehen oder wenn Keramik in der Nähe von Knochen deponiert im Erdreich lagert. Offensichtliche Messausreißer, die übrigens auch bei den Labormessdaten vorkommen können, werden vor der Berechnung der Regressionsgeraden eliminiert. Da dieser Vorgang entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Geraden nehmen kann, ist die Herausnahme von Messausreißern mit der nötigen Sorgfalt vorzunehmen. Ein Effekt, der in erster Linie bei den leichten Elementen von Magnesium bis Silicium im Zusammenhang mit Messungen an keramischen Körpern auftritt, ist eine systematische, »korridorartige« Streuung der Messwerte auf beiden Seiten der Korrelationsgeraden (**Abb. 1**). Diese Schwankungen entstehen in erster Linie durch die heterogene Verteilung dieser Elemente in der Probe und die Gegebenheit, dass die genannten Elemente eine Informationstiefe an der Messstelle von wenigen µm besitzen und hierdurch nicht so repräsentativ gemessen werden wie die schwereren Elemente. Dies ist ein weiteres Argument dafür, stets an verschiedenen Stellen einer Probe mehrere Messungen durchzuführen.

Sind die Regressionsgeraden für die zur Analyse verwendeten Elemente bestimmt, können die Werte für Abschnitt und Steigung entweder über die Gerätesoftware in die Spektrometer als Korrekturdaten eingegeben werden, sodass diese während der Messung direkt anwendbar sind, oder die Messwerte werden nach dem Übertragen der Daten auf einen PC in einem Tabellenkalkulationsprogramm entsprechend korrigiert.



**Abb. 1** Streuung der Messwerte von Keramikstandards um die Korrelationsgerade im Zusammenhang von Soll- zu Istwerten am Beispiel des Elements Magnesium. – x-Achse = Istwert in ppm. – y-Achse = Sollwert in ppm. – gestrichelte Linie = Korrelationsgerade. – Linien = »Korridor«. – (Grafik M. Helfert).

Am Ende ergeben sich somit die empirisch kalibrierten Messergebnisse für die unterschiedlichen Messszenarien an Pulver- und festen Keramikproben, die dann in die eigentliche statistische Auswertung zur chemischen Charakterisierung und Herkunftsbestimmung gelangen.

## EVALUATION DES VANTA M SPEKTROMETERS DER FIRMA OLYMPUS

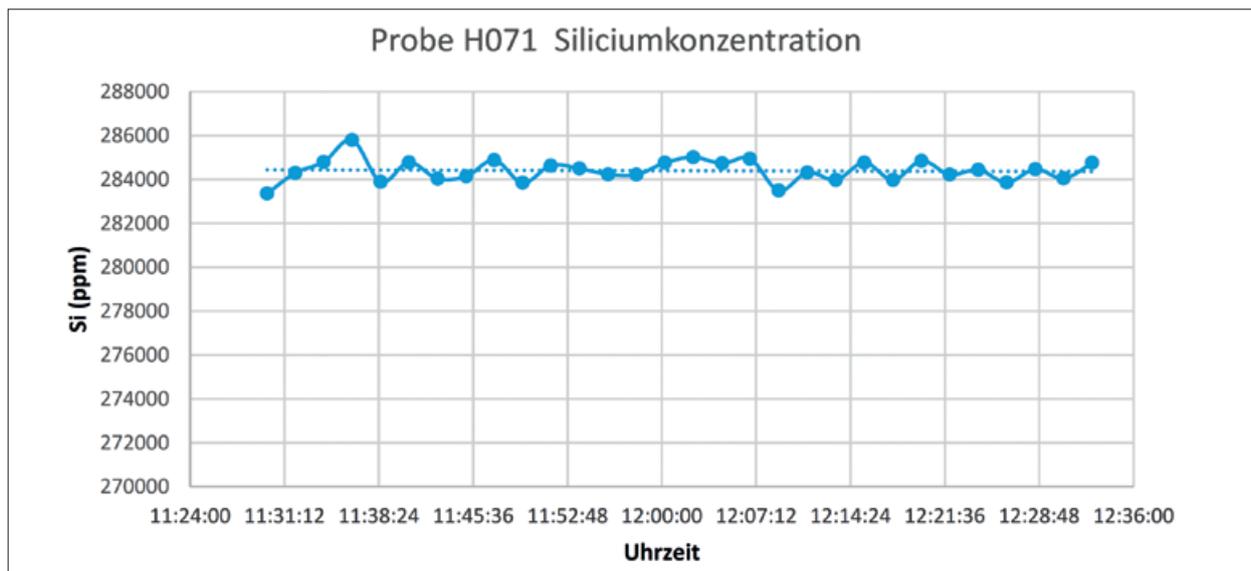
Seit 2018 verfügt die Forschungsstelle Keramik des Instituts für Archäologische Wissenschaften (IAW) der Goethe-Universität Frankfurt neben dem seit 2010 erfolgreich in vielen Projekten eingesetzten XI3t-900S He GOLDD+ der Firma Thermo Scientific Niton zusätzlich über ein Vanta M der Firma Olympus (**Abb. 2**). Das portable Röntgenfluoreszenz-Spektrometer zählt hinsichtlich seiner Hard- und Softwareausstattung zu den modernsten seiner Art. Das Spektrometer der Baureihe M besitzt in unserem Fall eine Röntgenröhre mit Rhodium-Anode und einen großflächigen Silicium-Driftkammer-Detektor, mit dem besonders die leichten Elemente ab Magnesium ohne die Erzeugung eines Vakuums oder eine Spülung der Messkammer mit Helium in niedrigen Konzentrationen messbar sind<sup>48</sup>. Zusätzlich verfügt das Instrument über ein integriertes Barometer für die automatisierte Korrektur des Luftdruckeinflusses bei Messungen in unterschiedlichen Höhen- oder Wetterlagen. Ein besonderes Merkmal ist der Detektorschutz in Form eines Verschlusses, der sich nur während der Messung öffnet. Hierdurch verringert sich gerade beim Einsatz des Gerätes im Freien eine Beschädigung oder Kontamination des Detektors, falls das eigentliche Schutzfenster in Form einer Mylarfolie einen Riss haben sollte oder ein spitzer Gegenstand in das Fenster sticht. Somit kann das Spektrometer sicherer als bislang z. B. zur *In-situ*-Analyse von Bodenproben verwendet werden.



**Abb. 2** Das Vanta-M-Spektrometer der Firma Olympus mit der wichtigsten Ausstattung (Netzteil, USB-Kabel, Ladestation mit Teststand). – (Foto M. Helfert)

## Stresstest

Vor der eigentlichen Verwendung des Spektrometers in den Projekten sollte zumindest einmal nach der Anschaffung des Gerätes ein Stresstest in der Form durchgeführt werden, dass das Instrument direkt nach dem Starten über einen längeren Zeitraum, z. B. im Rahmen von 30–50 unmittelbar hintereinander folgenden Messungen, an einem Objekt betrieben wird. Auf diese Weise kann verfolgt werden, wie sich das Gerät unter Dauerbelastung verhält. Ein kritischer Punkt kann die Kühlung des Detektors auf  $-20^{\circ}\text{C}$  bzw. die Ableitung der anfallenden Abwärme sein, die bei erhöhter Temperatur dazu führt, dass die Kühlung den Normbereich nicht mehr erreicht und die Messung unterbrochen wird. Das Vanta M verfügt in der uns vorliegenden Bauform über einen zusätzlichen Ventilator, der den Betrieb bis  $50^{\circ}\text{C}$  Umgebungstemperatur gewährleistet. Nach dem Test gilt es, mit den erhobenen Messdaten zu prüfen, ob es eine Temperaturdrift für ein oder mehrere Elemente gibt. Falls es diese gibt, ist eine angemessene Vorwärmphase zu definieren, in der sich das Spektrometer nach dem Einschalten thermisch stabilisiert hat (Kühlung des Detektors, Wärmeabgabe an das Gehäuse). Wie die Erfahrung aus den letzten Jahren zeigt, empfiehlt sich ähnlich wie bei Laborinstrumenten eine Vorwärmphase von ca. einer halben bis zu einer Stunde. Wie die Stresstest-Messungen zum Vanta M zeigen, gibt es erfreulicherweise in der Aufwärmphase des Instruments keinerlei Temperaturdrift (**Abb. 3**). Innerhalb der einstündigen Gesamtmesszeit kam es lediglich zu sehr geringen Schwankungen der Messwerte, die nicht im Zusammenhang mit der Temperaturentwicklung im Bereich des Messkopfes stehen, sondern offenbar von der Messelektronik stammen.



**Abb. 3** Aufwärmphase des Vanta M am Beispiel des Elements Silicium. Es ist keine Temperaturdrift zu erkennen. – x-Achse = Uhrzeit. – y-Achse = Messwerte in ppm. – (Grafik M. Helfert).

### Wiederholpräzision

Der nächste wichtige Schritt im Hinblick auf die Anwendung ist die Bestimmung der Präzision. Hierbei werden Messungen wiederholt, und zwar durch denselben Anwender, mit demselben Instrument, demselben Versuchsaufbau, am selben Ort, mit denselben Umgebungsparametern und innerhalb kurzer Zeitabstände an derselben Stelle der Probe<sup>49</sup>. Wie bereits in der Evaluationsstudie von 2013 dargestellt, ist der große Vorteil gegenüber von Messverfahren, bei denen das Probenmaterial verbraucht wird, dass bei der P-ED-RFA die Proben nach der Messung unverändert bleiben und für zukünftige Messungen zur Verfügung stehen<sup>50</sup>. Mit Hilfe der Ergebnisse aus den unabhängigen Einzelmessungen wird für jedes Element die Wiederholpräzision berechnet. Diese kann durch die Standardabweichung ( $\sigma$ ) oder den Variationskoeffizienten (VarK) ausgedrückt werden, wobei die Angabe des Variationskoeffizienten meist in Form einer Prozentangabe geschieht ( $\text{VarK} \cdot 100$ ). Für die Bestimmung der Wiederholpräzision sollten verschiedene Proben verwendet werden, die den typischen Konzentrationsbereich der zu untersuchenden Keramik abdecken. Denn je näher die in der Probe enthaltene Konzentration eines Elements an der Nachweisgrenze liegt, umso größer wird die zufällige Messabweichung. Für die Bestimmung der Wiederholpräzision des Vanta M an Keramik wurden dieselben Proben wie in der Evaluationsstudie von 2013 verwendet. Es sind dies eine Terra-Sigillata-Scherbe aus La Graufesenque (dép. Aveyron/FR) mit hohen Calciumgehalten und eine sandgemagerte Scherbe aus Groß-Gerauer (Kr. Groß-Gerau/DE) Produktion<sup>51</sup>. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 1** und **2** aufgeführt.

Wie die Variationskoeffizienten in Prozent anzeigen, liegt für die mit Sand gemagerte Probe H071 die höchste Messabweichung im Hinblick auf die neun messbaren Hauptelemente für Magnesium bei 4,85 %. Die ebenfalls leichten Elemente Aluminium und Silicium weisen hingegen mit 0,49 und 0,18 % sehr geringe Variationskoeffizienten auf. Bei den messbaren Spurenelementen besitzen lediglich vier Elemente einen Variationskoeffizienten über 5 % (Vanadium = 7,36 %, Chrom = 8,77 %, Nickel = 7,1 % und Kupfer 7,02 %). Ähnlich hohe Variationskoeffizienten und z. T. noch höhere werden für Labormethoden festgestellt<sup>52</sup>. Im Vergleich mit dem Niton XI3t-900S He aus der oben genannten Evaluationsstudie sind die Variationskoeffizienten des Vanta M bei den Haupt- und Spurenelementen mit Ausnahme von Chrom etwas oder sogar deutlich besser, wie z. B. für das Element Phosphor.

Messwertnr.	Einheiten	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Pb
1	ppm	283361	3468	67436	35180	460	12296	37873	20848	912	117	106	31	15	65	116	130	31	241	15	22
2	ppm	284296	3577	67832	35150	460	13108	38050	20903	940	106	95	34	13	66	116	131	30	242	15	25
3	ppm	284797	3468	67731	35275	451	13748	38101	20917	946	121	99	31	13	62	116	129	30	242	17	25
4	ppm	285799	3465	67982	35461	463	14172	38134	20925	955	113	95	30	13	67	117	130	30	242	15	23
5	ppm	283887	3613	67811	35248	463	12026	37908	20860	947	104	77	30	13	64	116	131	31	242	16	23
6	ppm	284776	3552	68049	35217	450	14936	38030	20854	908	126	83	34	13	65	115	129	31	241	16	25
7	ppm	284030	3470	67225	35229	475	12434	38027	20846	962	123	99	28	15	66	117	131	31	243	16	24
8	ppm	284145	3590	67708	35398	466	12826	38044	20946	934	117	88	30	13	66	116	130	30	244	16	25
9	ppm	284879	3529	68176	35336	440	12942	38127	20916	922	115	95	28	14	65	117	130	30	243	15	25
10	ppm	283849	3477	67910	35311	446	13509	38061	20862	935	124	102	29	14	65	115	130	31	243	16	24
11	ppm	284633	3536	68035	35454	437	12961	38023	20862	940	122	97	30	14	65	114	131	32	243	15	24
12	ppm	284497	3481	67151	35214	464	13219	37959	20841	947	108	81	30	11	64	117	130	30	241	15	24
13	ppm	284228	3599	67993	35170	456	12795	37995	20799	942	109	93	29	15	66	116	131	30	241	15	24
14	ppm	284216	3425	67852	35407	462	13182	38091	20908	941	130	84	27	15	68	116	131	31	243	15	25
15	ppm	284757	3631	67949	35306	452	13321	38025	20875	946	128	89	28	15	67	115	130	32	243	16	25
16	ppm	285009	3537	67134	35386	447	14318	38150	20892	932	115	92	33	13	67	116	131	31	243	17	25
17	ppm	284731	3440	67747	35375	449	12892	38039	20899	956	113	89	33	15	65	117	131	30	242	16	24
18	ppm	284940	3495	67353	35300	461	13052	38056	20905	938	113	95	33	14	67	116	130	30	242	17	21
19	ppm	283495	3445	68095	35057	436	12109	37842	20774	947	137	91	32	13	68	114	129	30	239	15	24
20	ppm	284316	3520	67592	35282	453	13350	37969	20801	940	109	87	31	13	67	116	131	30	240	16	23
21	ppm	283978	3522	67871	35331	469	12751	38136	20923	937	111	102	28	13	65	115	131	31	241	16	24
22	ppm	284760	3573	67943	35392	443	13847	38079	20822	952	107	111	35	14	67	117	130	31	241	17	24
23	ppm	283981	3580	67085	35216	446	13426	37935	20801	931	119	102	34	13	67	115	129	30	242	17	23
24	ppm	284845	3541	67996	35409	459	13304	38140	20894	966	117	90	32	14	69	116	131	30	242	16	22
25	ppm	284221	3509	67924	35242	446	13181	38027	20854	936	139	101	32	15	67	114	130	31	240	15	22
26	ppm	284436	3565	67227	35226	467	13095	38015	20860	944	112	79	31	14	68	115	130	29	242	15	24
27	ppm	283860	3506	68103	35282	446	12684	38001	20869	937	121	99	31	14	66	116	130	30	242	17	23
28	ppm	284468	3541	67593	35391	467	12971	38138	20867	943	115	92	32	13	66	115	132	31	243	16	24
29	ppm	284045	3584	68065	35333	461	13371	38101	20880	929	113	87	27	13	68	116	131	32	240	15	23
30	ppm	284762	3482	67347	35428	460	14005	38152	20943	940	124	85	31	13	67	117	132	31	244	16	24
Mittelwert	ppm	284400	3524	67731	35300	455	13194	38041	20872	940	118	93	31	14	66	116	130	31	242	16	24
Standardabweichung	ppm	507	55	333	99	10	639	82	44	12	9	8	2	1	1	1	1	1	1	1	1
VarK Vanta M	%	0,18	1,56	0,49	0,28	2,22	4,85	0,22	0,21	1,33	7,36	8,77	7,10	7,02	2,25	0,80	0,62	2,38	0,50	4,82	4,51
VarK Niton X13t	%	0,36	1,14	0,93	1,00	3,72	8,68	0,75	0,85	5,20	7,31	6,68			2,66	1,27	1,02	2,69	1,31	3,00	5,53

Tab. 1 Probe H071 aus Groß-Gerau. Messwerte und statistische Kennzahlen der dreißigfachen Wiederholmessung an derselben Messstelle.

Messwertnr.	Einheiten	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Pb
1	ppm	248411	5827	99011	40991	476	7905	68795	29644	1052	120	149	69	26	126	172	284	35	182	23	24
2	ppm	245852	5903	97997	40622	480	7956	68192	29453	1052	139	162	67	27	125	170	280	36	180	21	22
3	ppm	246986	5826	98395	40771	446	8345	68411	29523	1052	131	143	61	24	121	171	283	36	182	23	22
4	ppm	246248	5869	97966	40593	482	7085	68257	29484	1059	116	141	65	27	123	171	280	36	182	22	20
5	ppm	247169	5916	98707	40758	449	7660	68402	29550	1032	114	157	62	25	124	172	283	36	182	22	23
6	ppm	246844	5845	98105	40611	486	7427	68341	29455	1068	130	143	64	29	121	170	283	36	184	23	22
7	ppm	246239	5922	98244	40723	448	6513	68341	29510	1069	128	148	58	28	121	172	282	35	182	23	24
8	ppm	247520	5986	97987	40701	472	7939	68285	29523	1069	103	142	68	28	123	170	280	36	183	22	22
9	ppm	247353	5898	98388	40702	467	8121	68468	29498	1065	100	142	64	29	121	170	282	37	183	22	25
10	ppm	246810	5840	98415	40638	465	6419	68344	29558	1064	107	158	59	31	125	171	281	36	182	21	24
11	ppm	247886	5879	98227	41012	470	7077	68750	29674	1045	129	163	68	27	124	172	283	37	186	24	22
12	ppm	247290	5952	98326	40835	473	7313	68620	29564	1056	129	135	65	25	124	173	283	38	184	22	23
13	ppm	245984	5839	98384	40609	477	6233	68127	29414	1057	135	143	63	28	124	170	281	35	183	22	25
14	ppm	246596	6027	98771	40688	466	7805	68433	29465	1055	123	153	61	28	120	169	279	35	182	22	23
15	ppm	246384	6025	97767	40584	454	6091	68135	29407	1057	109	123	60	25	121	171	281	34	183	23	22
16	ppm	246723	6056	98440	40686	469	7401	68266	29483	1045	115	119	65	26	121	170	280	35	181	23	23
17	ppm	247021	5939	99044	40714	461	8383	68452	29485	1063	119	162	62	28	120	168	283	37	180	23	25
18	ppm	246697	5842	98256	40715	460	8286	68484	29571	1058	149	131	66	26	121	172	280	35	184	22	24
19	ppm	246852	5951	98133	40792	466	6953	68407	29525	1061	109	162	55	25	125	171	284	34	185	23	24
20	ppm	247682	6054	98400	40895	470	6891	68572	29600	1047	112	152	68	26	125	172	281	37	182	22	23
21	ppm	247607	5912	98134	40704	462	8224	68414	29493	1084	127	127	70	29	121	171	280	36	183	24	25
22	ppm	247349	5826	98550	40688	490	7748	68374	29506	1085	124	172	64	26	121	172	282	36	182	22	23
23	ppm	247208	5748	98686	40521	464	6620	68468	29604	1046	123	173	68	29	121	172	281	36	182	23	23
24	ppm	247353	5941	98754	40652	470	7478	68358	29502	1046	140	144	60	29	122	169	281	36	181	22	22
25	ppm	246726	6075	98419	40525	457	7290	68288	29518	1066	113	136	54	27	125	171	281	35	182	23	22
26	ppm	247214	5819	98099	40793	466	7093	68369	29624	1089	115	130	64	28	121	172	281	36	184	22	23
27	ppm	247613	5907	98371	40785	470	8280	68494	29508	1052	132	138	57	26	126	171	281	36	183	23	23
28	ppm	246926	5816	98569	40562	489	7505	68375	29476	1060	138	142	67	27	123	171	282	37	184	22	22
29	ppm	247060	5908	98359	40770	483	7111	68404	29518	1044	134	144	64	26	122	171	280	35	182	21	22
30	ppm	246545	5882	98649	40550	477	7919	68233	29457	1070	106	148	64	29	122	170	282	36	183	22	24
Mittelwert	ppm	247005	5908	98385	40706	469	7436	68395	29520	1059	122	146	63	27	123	171	281	36	183	22	23
Standardabweichung	ppm	570	82	303	122	11	653	153	64	13	12	14	4	2	2	1	1	1	1	1	1
VarK Vanta M	%	0,23	1,38	0,31	0,30	2,45	8,78	0,22	0,22	1,21	10,04	9,27	6,48	6,02	1,54	0,66	0,47	2,55	0,73	3,44	5,16
VarK Niton Xl3t	%	0,56	0,92	0,93	0,67	4,42	12,00	0,68	0,84	8,34	6,26	4,80	7,30		2,49	0,95	0,86	2,18	1,30	4,14	3,75

**Tab. 2** Probe TSLG aus La Graufesenque. Messwerte und statistische Kennzahlen der dreifachen Wiederholmessung an derselben Messstelle.

Die Probe südgallischer Terra Sigillata aus La Graufesenque (TSLG) zeigt bei den Messungen mit dem Vanta M ein ähnliches Bild. Gegenüber den Messungen aus der Studie von 2013 weist Titan einen etwas höheren Variationskoeffizienten auf. Deutlich über 5 % liegen die Elemente Vanadium mit 10,04 % und Chrom mit 9,27 %. Insgesamt betrachtet, verfügt das Vanta M über eine bessere Wiederholpräzision, besonders für die leichten Elemente von Magnesium bis Phosphor. Die Ursache für die etwas bessere Wiederholpräzision ist das größere Messfenster von einem Zentimeter (gegenüber 8 mm beim XI3t-900S) bzw. die größere Probenfläche, die hierdurch bestrahlt werden kann.

### **Langzeitmonitoring**

Essentiell für den Betrieb eines Spektrometers ist als Qualitätskontrolle das Langzeitmonitoring. Hierbei werden im Idealfall über den gesamten Zeitraum, in dem ein Spektrometer an einer Einrichtung existiert, regelmäßig eine oder mehrere Referenzproben vermessen und die Konzentrationsänderungen der gemessenen chemischen Elemente im Verhältnis zur Zeitspanne dokumentiert. Messabweichungen können sich im Verlauf eines Tages, einer Woche oder während des Jahres z. B. durch Veränderungen des Luftdrucks, der relativen Luftfeuchtigkeit und der Außentemperaturen in den unterschiedlichen Jahreszeiten ergeben. Besonders beim Einsatz des Spektrometers in anderen Klimazonen konnten Messabweichungen des Frankfurter XI3t-900S He beobachtet werden. Neben diesen äußeren Faktoren kann eine kontinuierliche oder abrupte Messgerätedrift entstehen, wenn der Detektor eine Beschädigung aufweist oder die Röntgenröhre nach jahrelangem Einsatz ihre Leistung verliert. Dann kann das Langzeitmonitoring genutzt werden, um rechtzeitig eine Geräteüberprüfung durch den Hersteller oder Vertrieber vornehmen und gegebenenfalls Bauteile auswechseln zu lassen. Ohne die regelmäßigen Kontrollmessungen würde sich ein langsam einsetzender Defekt des Instruments erst nach längerer Zeit in den Messserien bemerkbar machen. Eine weitere Quelle für Messabweichungen kann die Kontamination des Spektrometers mit Staubpartikeln sein, wenn z. B. ohne regelmäßige Prüfung und Reinigung der Messfensterfolie gearbeitet wird. Ebenso ließ sich bereits beobachten, dass die Referenzproben über die Zeit hinweg durch das Anfassen der Messoberfläche mit den Fingern durch Chlor, Phosphor und Schwefel kontaminiert wurden, sodass der Keramikstandard gereinigt werden musste. Deshalb empfiehlt es sich, das Personal, das das Spektrometer bedient, im Bereich der Probenhandhabung und Sauberkeit des Instruments gut zu schulen.

### **Empirische Kalibration – Vergleich der Werkskalibration mit den Referenzproben**

Für das Vanta M Spektrometer des IAW wurde nach dem oben vorgestellten Prinzip eine empirische Kalibration für die Anwendung an frischen Brüchen von Keramikobjekten durchgeführt. Hierzu wurden die Keramikstücke von Proben aus dem Projekt zu den Groß-Gerauer Töpfereien vermessen, die zwischen den Jahren 2000 und 2003 mittels WD-RFA analysiert worden waren<sup>53</sup>. Es ergaben sich mit Ausnahme von Thorium lineare Regressionen von Soll- zu Istwert. Die meisten Regressionsgeraden weisen eine Steigung zwischen 0,90 und 1,15 auf. Die Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) liegen für das Gros zwischen 0,82 und 99. Etwas größere Streuungen um die Regressionsgerade weisen Yttrium mit  $R^2=0,74$  und Blei mit  $R^2=0,71$  auf. Wie die Messungen an den Referenzproben zeigen, sind für den Einsatz des Spektrometers an frischen Keramikbruchflächen kleinere Anpassungen der werksseitigen Kalibration notwendig. Die größten Herausforderungen bei der Ermittlung der Kalibration pro Element sind sicherlich die zerklüfteten Bruchflächen, die besonders die gemessenen Konzentrationen der leichten Elemente beeinflussen, und die heterogene

Verteilung der Minerale in der Scherbenmatrix, die vor allem die in geringen Konzentrationen vorkommenden Spurenelemente betreffen. Je sorgfältiger die Messungen der Referenzproben durchgeführt werden, d. h. umso mehr unterschiedliche Stellen an der Referenzprobe gemessen werden können und hierdurch die heterogene Verteilung der chemischen Elemente besser ermittelt werden kann, desto bessere Ergebnisse können für die Kalibration erzielt werden.

## AUSBLICK

Die P-ED-RFA hat sich inzwischen zu einer wichtigen Analysemethode in der Keramikarchäometrie entwickelt. Auch wenn ihr Start in der Archäologie bzw. Archäometrie aus den eingangs genannten Gründen schwierig war, ist es doch inzwischen bei sachgerechter Anwendung und der Verwendung von empirischen Kalibrationen möglich geworden, dass die Messergebnisse mit anderen chemischen Multielementverfahren kompatibel sind. Dies war von Beginn an eine zentrale Bestrebung, um die Resultate mit bereits generierten, publizierten Daten vergleichen zu können. Auf dieser Grundlage eröffnet die P-ED-RFA vielfältige Möglichkeiten, Keramik zu untersuchen. So können mit der Methode beispielsweise schnell und umfangreich Referenzmaterialien aus vor- und frühgeschichtlichen Töpferwerkstätten analysiert werden, inklusive der örtlich anstehenden Tonvorkommen. Insbesondere bei der archäologischen Vorlage von Töpfereien sollte das lokal produzierte Waren- und Typenrepertoire durch umfassende geochemische Analysen begleitet werden. Da es sich um Referenzgruppen handelt, empfiehlt es sich, einhergehend mit der größeren P-ED-RFA Probenreihe im Rahmen der Qualitätssicherung gleichzeitig ein Laborverfahren anzuwenden<sup>54</sup>.

Die P-ED-RFA ist ein ideales Verfahren, um bereits bestehende Referenzgruppen aus Laboranalysen nochmals zu messen, wenn Originalmaterial der Keramikproben erhalten geblieben ist und in den Archiven aufbewahrt wurde. So wäre es möglich, beispielsweise die in vielen Ländern in unterschiedlichen Laboren vorhandenen Terra-Sigillata-Proben der verschiedenen römischen Manufakturen erneut zu analysieren. Hierdurch könnte zum einen eine wichtige Vergleichsgrundlage zwischen den Labormethoden und bei gleichen Verfahren zwischen den verschiedenen Instrumenten geschaffen werden. Zum anderen könnte insbesondere für Proben, die in der Frühphase der Keramikarchäometrie untersucht worden sind, das damals relativ kleine Elementspektrum von 8–10 Elementen<sup>55</sup> nun auf 20–25 deutlich erweitert werden. Gerade aus konservatorischer Sicht ist dieses Vorgehen von Vorteil, denn auf diese Weise muss kein neues Fundmaterial für die Analysen zur Verfügung gestellt und beschädigt oder gar zerstört werden. Die P-ED-RFA hat somit das große Potential, eine Klammer zwischen alten und neuen Analyseserien zu bilden und dabei Kosten zu minimieren.

Die sicherlich größten Möglichkeiten der P-ED-RFA ergeben sich in der massenhaften Untersuchung der meist bei archäologischen Ausgrabungen in großen Mengen auftretenden Keramikfunde. Die verschiedenen Projekte, die bereits durchgeführt wurden, zeigen deutlich, welchen Erkenntniszuwachs die Forschung mit der systematischen Analyse umfangreicher Befunde erwarten kann. Je größer und vollständiger dabei die untersuchte Stichprobe von einer Siedlungsstelle ist, umso genauer wird das Bild vom Konsum lokal hergestellter und importierter Produkte<sup>56</sup>. Erst durch die Anwendung der P-ED-RFA auf mehrere Hundert Proben pro Projekt ist die Archäologie in der Lage, für die Rekonstruktion der Wirtschaft mit Keramikprodukten aussagekräftige statistische Ergebnisse zu erhalten<sup>57</sup>. Zum Teil werden jetzt im Fundmaterial Gruppen bestimmter Provenienz erkannt, die vorher bei der makroskopischen Bestimmung »sicher« anderen Gruppen zugewiesen wurden, wie das Beispiel der römischen Terra Sigillata vom Fundplatz einer *villa rustica* bei Mömlingen (Lkr. Miltenberg/DE) zeigt<sup>58</sup>. Mit der Möglichkeit, sehr große Probenreihen analysieren zu können, verändert sich zunehmend die Beprobungsstrategie. Während in der Vergangenheit vorwiegend

überprüfend gearbeitet wurde, d. h. dass Hypothesen zur Herkunft von einzelnen Keramikgefäßen und Warengruppen mit Hilfe der Analytik verifiziert wurden, wird nun zunehmend explorativ vorgegangen. Nur auf diese Weise ist für eine Siedlung in einer bestimmten Zeitphase ein Großteil der importierten Keramiken erkennbar und im besten Fall, je nach Vorarbeiten in einem Untersuchungsraum, sogar einem Produktionsort zuweisbar. Hierdurch kann eine immer präzisere Rekonstruktion des Austauschs und Handels mit Keramik vorgenommen werden, die auf quantitativen Ergebnissen beruht<sup>59</sup>. Dies bedeutet, dass nicht mehr nur festgestellt werden kann, wohin Austausch- und Handelsbeziehungen bestanden, sondern auch in welchem prozentualen Umfang zu den insgesamt an einem Ort zu einer gewissen Zeit auftretenden Keramikprodukten.

Den geeigneten Rahmen für die neue Art der quantitativen Keramikanalytik kann mit ihren methodischen Ansätzen die moderne Wirtschaftsarchäologie bilden<sup>60</sup>. Gleichwertig stehen dabei die Fragen nach Produktion, Distribution und Konsumtion von Keramik auf lokaler, regionaler und überregionaler Ebene mit dem Ziel im Mittelpunkt, den Wirtschaftssektor Keramik zu rekonstruieren<sup>61</sup>. Entscheidend für die kulturhistorische Interpretation ist, dass die Frage, welche Bedeutung eigentlich das naturwissenschaftliche Analyseergebnis für die archäologische Ausgangsfragestellung hat, auch zukünftig nur von den Archäologinnen und Archäologen beantwortet werden kann, da diese aufgrund ihrer Ausbildung die Kenntnisse zu den Objekten und Befunden in ihren historisch-geographischen Kontexten besitzen. Dies setzt jedoch gerade im Hinblick auf die in den Projekten durchgeführten naturwissenschaftlichen Verfahren voraus, dass die Archäologinnen und Archäologen entsprechend ausgebildet sind, die Messergebnisse zusammen mit den archäologischen Merkmalen der Fundcharakterisierung und den Fundkontexten auswerten zu können. Deshalb ist die Einbindung der Keramikarchäometrie in die universitäre Lehre, so wie es an der Goethe-Universität am Institut für Archäologische Wissenschaften im Nebenfachstudiengang Archäometrie seit 2001 umgesetzt wird, ein zentraler Baustein, um einerseits die Studierenden in den Methoden auszubilden und das Wissen zu den Anwendungen weiter zu vermitteln sowie andererseits durch den stetigen Diskurs die Methoden weiterzuentwickeln und die Einführung neuer Verfahren kritisch zu begleiten. Denn eines ist gewiss, so wie sich die Technik insgesamt weiterentwickeln wird, werden sich die P-ED-RFA, aber auch andere Analyseverfahren weiterentwickeln.

## Anmerkungen

- 1) Dammers u. a. 2012. – Ramminger/Kahl 2012.
- 2) Dragendorff 1895, 3–4.
- 3) Dragendorff 1895, 3–4. – Zum aktuellen Forschungsstand vgl. Leon 2010; Sciau u. a. 2020.
- 4) Zur Entwicklung der Archäometrie s. Pollard/Heron 2008, 3–11. – Speziell zur Keramikarchäometrie Maggetti 2006.
- 5) Helfert 2013a, 15.
- 6) von Kaenel/Helfert 2016, 431–438. – Klein u. a. 2023, 211–214.
- 7) Sayre u. a. 1957, 35.
- 8) Emeleus 1958; Emeleus/Simpson 1960. – Zur weiteren Entwicklung s. Perlman/Asaro 1971; Speakman/Glascock 2007.
- 9) Picon/Vertet 1970. – Picon u. a. 1971; 1975.
- 10) Maggetti 1974. – Küpfer/Maggetti 1978. – Schneider 1978; Maggetti 1994.
- 11) Riederer 1981.
- 12) Zur Entwicklung der Keramikarchäometrie in Italien: Olcese 1993, 43–49.
- 13) Mommsen u. a. 1987.
- 14) Riehle u. a. 2023.
- 15) Helfert 2009; Ehmig 2010, 61–93; Ramminger u. a. 2010, 51–74. – In anderen Ländern gibt es erfolgreiche Ansätze und Weiterentwicklungen zur Nutzung der LA-ICP-MS an Sedimenten und Keramiken, vgl. Vannoorenberghe u. a. 2020.
- 16) García-Heras 1997.
- 17) Helfert 2012, 1.
- 18) Vgl. Hein u. a. 2021, 1–45.
- 19) von Kaenel/Helfert 2016, 439–440. – Klein u. a. 2023, 211–214.
- 20) Die Methode wird bewusst auf diese Weise abgekürzt. Zum einen geschieht dies in Anlehnung an die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, die üblicherweise WD-RFA abgekürzt wird, zum anderen ist der Buchstabe p bereits durch

die Abkürzung für polarisierte Röntgenfluoreszenzanalyse (pRFA) belegt. Portabel leitet sich von dem lateinischen *portare* mit der Bedeutung »tragen«, »mit sich tragen« ab. Das p von portabel wird ebenfalls bewusst großgeschrieben, da die Methode gleichwertig zur WD-RFA, ED-RFA oder TRFA ist.

- 21) Vgl. die einschlägigen Fachzeitschriften wie z. B. *Archaeometry*, *Journal of Archaeological Science*, *Journal of Geochemical Exploration*, *X-Ray Spectrometry*.
- 22) Vgl. Helfert 2013b, 382–390.
- 23) Helfert 2021a.
- 24) Vgl. Carr u. a. 2008.
- 25) Vgl. die Aufsätze in Shugar/Mass 2012.
- 26) Vgl. z. B. Frahm u. a. 2014.
- 27) Vgl. zu dem Streit: Frahm 2012; 2013a; 2013b; Frahm/Dooan 2013; Shackley 2010; Speakman/Shackley 2012.
- 28) Vgl. die Resümees der verschiedenen Beiträge in Shugar/Mass 2012 mit durchwegs negativen Einschätzungen zur Anwendung der P-ED-RFA.
- 29) Vgl. beispielhaft die Studien von Hunt/Speakman 2015 und Tykot 2016.
- 30) So wird ebenfalls von verschiedenen Fachvertretern auf Tagungen die Ansicht vertreten, dass die P-ED-RFA bestenfalls als Voruntersuchungsmethode von Artefakten dienen kann und die eigentliche, »richtige« Analyse dann im Labor erfolgen muss. Tite 2012, 11 weist bspw. irrig darauf hin, dass mit der portablen RFA lediglich semiquantitative Messergebnisse möglich seien.
- 31) Vgl. den Beitrag von Holmquist 2017 im *Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*.
- 32) Vgl. z. B. Stapfer 2017.
- 33) Hahn-Weinheimer u. a. 1995, 97–101.
- 34) Shackley 2011, 28.
- 35) Shackley 2011, 99–100.
- 36) Hunt/Speakman 2015, 630.
- 37) Zur Probenvorbereitung vgl. Hahn-Weinheimer u. a. 1995, 62–64.
- 38) Biegert u. a. 2009, 70.
- 39) Helfert 2010, 152–158.
- 40) Lyle u. a. 2012, 2.
- 41) Tjallingii u. a. 2007, 2–6.
- 42) Hunt/Speakman 2015, 626. 629–630. 637. – Karacic/Osborne 2016, 7. – Jones/Campbell 2021, 73.
- 43) Hunt/Speakman 2015, 630–636. – Speakman u. a. 2011, 3483.
- 44) Helfert 2013a, 27 Tab. 1.
- 45) Furger 2018, 115–120, Tiegeltongruppe 1.
- 46) Helfert 2013a, 37.
- 47) Helfert u. a. 2011, 12–15.
- 48) In dem für die Keramikanalytik verwendeten Messmodus Geochem (3-Beam) gelten folgende Parameter: Strahl 1=40,0kV, 62,48µA, Filter aus Aluminium der Stärke 2mm; Strahl 2=10,0kV, 87,36µA, kein Filter; Strahl 3=50,0kV, 54,59µA, Filter aus Kupfer der Stärke 0,35mm.
- 49) Vgl. Barwick/Prichard 2011, 20–21.
- 50) Helfert 2013a, 32.
- 51) Vgl. Helfert 2013a, 32–40. – Vgl. zur Probe H071 Helfert 2010, 242.
- 52) Helfert 2013a, 32. 34 Tab. 4.
- 53) Helfert 2010, 141–143.
- 54) Im Rahmen des Frankfurter Olbia-Pontike-Projekts wurden bspw. aus den mittels P-ED-RFA erkannten Gruppen ausgewählte Proben durch Neutronenaktivierungsanalyse gemessen. Vgl. Fornasier u. a. 2017, 48–55; Helfert 2021b; Krutilov u. a. 2021.
- 55) Vgl. z. B. die Arbeit von Lasfargues/Picon 1982 zur Terra Sigillata aus Haltern.
- 56) Vgl. Helfert 2013b.
- 57) Hahn/Helfert 2012. – Agricola 2012.
- 58) Helfert 2017, 306–312.
- 59) Vgl. von Kaenel/Helfert 2016, 440.
- 60) von Kaenel/Helfert 2016, 441.
- 61) Vgl. Kerig 2015.

## Literatur

- Agricola 2012: C. Agricola, Die »Helleburg« im aktuellen Licht der Forschung. *HessenArch.* 2012, 113–115.
- Barwick/Prichard 2011: V. Barwick / E. Prichard (Hrsg.), *Eurachem. Terminologie bei Analytischen Messungen. Eine Einführung in den VIM 3* (London 2011).
- Biegert u. a. 2009: S. Biegert / M. Helfert / G. Schneider, Geochemische Analysen römischer Keramik aus Heidelberg. In: A. Hensen, *Das römische Brand- und Körpergräberfeld von Heidelberg I. 1: Katalog und Untersuchungen. Forsch. u. Ber. Vor- u. Frühgesch. Baden-Württemberg* 108 (Stuttgart 2009) 69–78.
- Carr u. a. 2008: R. Carr / C. Zhang / N. Moles / M. Harder, Identification and Mapping of Heavy Metal Pollution in Soils of a Sports Ground in Galway City, Ireland, Using a Portable XRF Analyser and GIS. *Environmental Geochemistry and Health* 30, 2008, 45–52.
- Dammers u. a. 2012: B. Dammers / A. Franz / R. G. Sobott / K. Bente, Erste Ergebnisse archäometrischer Untersuchungen zur mittel- und spätneolithischen Keramik von Uivar (Rumänien) unter besonderer Berücksichtigung der 3D-µ-Röntgen-Computertomographie. In: B. Ramminger / O. Stilborg (Hrsg.), *Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik. 2: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten. Univforsch. Prähist. Arch.* 216 (Bonn 2012) 33–58.

- Dragendorff 1895: H. Dragendorff, *Terra sigillata*. Ein Beitrag zur Geschichte der griechischen und römischen Keramik. Bonner Jahrb. 96/97, 1895.
- Ehmig 2010: U. Ehmig, Dangstetten. 4: Die Amphoren. Untersuchungen zur Belieferung einer Militäranlage in augusteischer Zeit und den Grundlagen archäologischer Interpretation von Fund und Befund. *Forsch. u. Ber. Vor- u. Frühgesch. Baden-Württemberg* 117 (Stuttgart 2010).
- Emeleus 1958: V. M. Emeleus, The Technique of Neutron Activation Analysis as Applied to Trace Element Determination in Pottery and Coins. *Archaeometry* 1, 1958, 6–15.
- Emeleus/Simpson 1960: V. M. Emeleus / G. Simpson, Neutron Activation Analysis of Ancient Roman Potsherds. *Nature* 185, 1960, 196.
- Fornasier u. a. 2017: J. Fornasier / A. V. Bujskich / A. G. Kuz'miščev / A. Patzelt / M. Helfert / N. Kratzsch, Vor den Toren der Stadt. Deutsch-ukrainische Forschungen in der Vorstadt von Olbia Pontike. *Arch. Anz.* 2017(1), 19–61.
- Frahm 2012: E. Frahm, Evaluation of Archaeological Sourcing Techniques: Reconsidering and Re-Deriving Hughes' Four-Fold Assessment Scheme. *Geoarch.* 27, 2012, 166–174.
- 2013a: E. Frahm, Validity of »Off-the-Shelf« Handheld Portable XRF for Sourcing Near Eastern Obsidian Chip Debris. *Journal Arch. Scien.* 40, 2013, 1080–1092.
- 2013b: E. Frahm, Is Obsidian Sourcing about Geochemistry or Archaeology? A Reply to Speakman and Shackley. *Journal Arch. Scien.* 40, 2013, 1444–1448.
- Frahm/Doonan 2013: E. Frahm / R. C. P. Doonan, The Technological versus Methodological Revolution of Portable XRF in Archaeology. *Journal Arch. Scien.* 40, 2013, 1425–1434.
- Frahm u. a. 2014: E. Frahm / B. A. Schmidt / K. Melikse / D. S. Adler / B. Gasparyan, Ten Seconds in the Field: Rapid Armenian Obsidian Sourcing with Portable XRF to Inform Excavations and Surveys. *Journal Arch. Scien.* 41, 2014, 333–348.
- Furger 2018: A. Furger, Antike Schmelztiegel (Ancient Crucibles). *Archäologie und Archäometrie der Funde aus Augusta Raurica*. Beitr. Technikgesch. 1 (Basel 2018).
- García-Heras u. a. 1997: M. García-Heras / R. Fernández-Ruiz / J. D. Tornero, Analysis of Archaeological Ceramics by TXRF and Contrasted with NAA. *Journal Arch. Scien.* 24, 1997, 1003–1014.
- Hahn/Helfert 2012: Th. Hahn / M. Helfert, Geschirr in der Stallgrube – die Keramikversorgung des römischen Lagers von Groß-Gerau-Wallerstädten. *HessenArch.* 2012, 109–112.
- Hahn-Weinheimer u. a. 1995: P. Hahn-Weinheimer / A. Hirner / K. Weber-Diefenbach, Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften (Braunschweig 1995).
- Hein u. a. 2021: A. Hein / A. Dobosz / P. M. Day / V. Kilikoglu, Portable ED-XRF as a Tool for Optimizing Sampling Strategy: The Case Study of a Hellenistic Amphora Assemblage from Paphos (Cyprus). *Journal Arch. Scien.* 133, 2021, 105436. DOI: 10.1016/j.jas.2021.105436.
- Helfert 2009: M. Helfert, Chemische Keramikanalysen. In: M. Scholz, *Das Reiterkastell Aquileia/Heidenheim: Die Ergebnisse der Ausgrabungen 2000–2004*. *Forsch. u. Ber. Vor- u. Frühgesch. Baden-Württemberg* 110 (Stuttgart 2009) 341–347.
- 2010: M. Helfert, Groß-Gerau. 2: Die römischen Töpfereien von Groß-Gerau, »Auf Esch«. *Archäologische und archäometrische Untersuchungen zur Keramikproduktion im Kastellvicus*. *Frankfurter Arch. Schr.* 11 (Bonn 2010).
- 2012: M. Helfert, The Application of Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF) to Archaeometric Ceramic Research at the Goethe-University of Frankfurt. *European Mineralogical Conference 2012(1)*, 440.1.
- 2013a: M. Helfert, Die portable energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) – Studie zu methodischen und analytischen Grundlagen ihrer Anwendung in der archäologischen Keramikforschung. In: B. Ramminger / O. Stilborg / M. Helfert (Hrsg.), *Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik. 3: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten*. *Univforsch. Prähist. Arch.* 238 (Bonn 2013) 13–47.
- 2013b: M. Helfert, Geochemische Untersuchungen an spätlatènezeitlicher und frühromischer Keramik vom Martberg. Erste Ergebnisse zur Entwicklung des lokalen Töpferhandwerks und des Keramikimports von der Stufe LT D2 bis zur Mitte des 1. Jahrhunderts n. Chr. im Moseltal. In: C. Nickel, *Martberg. Heiligtum und Oppidum der Treverer. 3: Die Siedlung*. *Ber. Arch. Mittelrhein u. Mosel* 19 (Koblenz 2013) 381–472.
- 2017: M. Helfert, Geochemische Analysen an Gefäßkeramik aus der Villa rustica Altmauer. In: A. Reis, *Im Hinterland des Mainlimes – römerzeitliche ländliche Besiedlung in Mömlingen, Lkr. Miltenberg*. *Beitr. Arch. Ober- u. Unterfranken* 10 (Büchenbach 2017) 287–372.
- 2021a: M. Helfert, Geochemical Investigations on Soil Samples from Excavations in the Bronze Age Settlement of Kamennyi Ambar (Trans-Urals, West Siberia) as Evidence of Metallurgical Activities. In: L. N. Koryakova / R. Krause (Hrsg.), *The Bronze Age in the Karagaily-Ayat Region (Trans-Urals, Russia). Culture, Environment and Economy*. *Frankfurter Arch. Schr.* 43 (Bonn 2021) 515–540.
- 2021b: M. Helfert, Geochemische Untersuchungen an Keramik des 6. und 5. Jhs. v. Chr. aus Olbia Pontike. Ergebnisse der portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse. In: J. Fornasier / A. Bujskich (Hrsg.), *An den Ufern des Bug. Deutsch-ukrainische Ausgrabungen in Olbia Pontike im Kontext internationaler Forschungen zu antiken Migrationsprozessen*. *Frankfurter Arch. Schr.* 42 (Bonn 2021) 277–290.
- Helfert u. a. 2011: M. Helfert / O. Mecking / F. Lang / H.-M. von Kaelnel, Neue Perspektiven für die Keramikanalytik. Zur Evaluation der portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) als neues Verfahren für die geochemische Analyse von Keramik in der Archäologie. *Frankfurter Elektron. Rundschau Altkde.* 14, 2011, 1–30.
- Holmquist 2017: E. Holmquist, Handheld Portable Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (pXRF). In: A. M. W. Hunt (Hrsg.), *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis* (Oxford 2017) 363–381.
- Hunt/Speakman 2015: A. M. W. Hunt / R. J. Speakman, Portable XRF Analysis of Archaeological Sediments and Ceramics. *Journal Arch. Scien.* 53, 2015, 626–638.
- Jones/Campbell 2021: R. Jones / L. Campbell, Testing Composition by pXRF Analysis against Ceramic Shape, Style and Stamp: A Case Study from Samian Found on Hadrian's Wall. In: M. Hege-wisch / M. Daszkiewicz / G. Schneider (Hrsg.), *Using pXRF for the*

- Analysis of Ancient Pottery. An Expert Workshop in Berlin 2014. Berlin Stud. Ancient World 75 (Berlin 2021) 63–89.
- von Kaenel/Helfert 2016: H.-M. von Kaenel / M. Helfert, Keramikforschung und Wirtschaftsarchäologie – Das Frankfurter Konzept. In: T. Kerig / K. Nowak / G. Roth (Hrsg.), Alles was zählt .... Festschrift für Andreas Zimmermann. Univforsch. Prähist. Arch. 285 (Bonn 2016) 431–451.
- Karacic/Osborne 2016: S. Karacic / J. F. Osborne, Eastern Mediterranean Economic Exchange during the Iron Age: Portable X-Ray Fluorescence and Neutron Activation Analysis of Cypriot-Style Pottery in the Amuq Valley, Turkey. PLoS ONE 11, 2016, e0166399. DOI: 10.1371/journal.pone.0166399.
- Kerig 2015: T. Kerig, Ein Instrument vergleichender Bilanzierung: Das Kölner Tableau (KöTa). Version 12/2015. [https://www.academia.edu/34287790/link\\_to\\_Tim\\_Kerig\\_Data\\_for\\_comparing\\_prehistoric\\_and\\_ancient\\_economies\\_The\\_Cologne\\_Tableau\\_K%C3%B6lner\\_Tableau\\_K%C3%B6Ta\\_version\\_12\\_2015](https://www.academia.edu/34287790/link_to_Tim_Kerig_Data_for_comparing_prehistoric_and_ancient_economies_The_Cologne_Tableau_K%C3%B6lner_Tableau_K%C3%B6Ta_version_12_2015) (6.12.2023).
- Klein u. a. 2023: S. Klein / M. Helfert / H.-M. von Kaenel / G. P. Brey, Archäologie und Archäometrie an der Goethe-Universität Frankfurt a. M. (1994–2022). In: C. Pankau / H. Baitinger / A. Stobbe (Hrsg.), Ein Schwabe in der Welt. Festschrift für Rüdiger Krause zu seinem 65. Geburtstag. Frankfurter Arch. Schr. 46 (Bonn 2023) 203–218.
- Krutilov u. a. 2021: V. V. Krutilov / H. Mommsen / J. Fornasier, Ein Ofenkomplex des 6. Jhs. v. Chr. aus Borysthenes. Neue Perspektiven zur Herkunftsbestimmung griechischer Keramik im nordwestlichen Schwarzmeerraum. In: J. Fornasier / A. Bujskich (Hrsg.), An den Ufern des Bug. Deutsch-ukrainische Ausgrabungen in Olbia Pontike im Kontext internationaler Forschungen zu antiken Migrationsprozessen. Frankfurter Arch. Schr. 42 (Bonn 2021) 253–276.
- Küpfer/Maggetti 1978: T. Küpfer / M. Maggetti, Die Terra Sigillata von La Peniche (Vidy/Lausanne). Schweizer. Mineralog. u. Petrogr. Mitt. 58, 1978, 189–212.
- Lasfargues/Picon 1982: J. Lasfargues / M. Picon, Die chemischen Untersuchungen. In: S. von Schnurbein, Die unverzierte Terra Sigillata aus Haltern. Bodenalt. Westfalen 19 (Münster 1982) 6–21.
- Leon 2010: Y. Leon, Etude de la diffusion en Gaule d’une technique romaine d’élaboration de Sigillées à travers l’analyse microstructurale des surfaces décoratives (ou engobes) [Diss. Univ. Toulouse 3 2010]. <https://theses.hal.science/tel-01098597/> (5.12.2023).
- Lyle u. a. 2012: M. Lyle / A. O. Lyle / Th. Gorgas / A. Holbourn / Th. Westerhold / E. Hathorne / K. Kimoto / S. Yamamoto, Data Report: Raw and Normalized Elemental Data along the Site U1338 Splice from X-Ray Fluorescence Scanning. In: H. Pälke / M. Lyle / H. Nishi / I. Raffi / K. Gamage / A. Klaus / and the Expedition 320/321 Scientists, Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program 320/321, 2012, 1–19. DOI: 10.2204/iodp.proc.320321.203.2012.
- Maggetti 1974: M. Maggetti, Mineralogie und antike Keramik. Bull. Soc. Fribourg Scien. Nat. 63(1), 1974, 45–57.
- 1994: M. Maggetti, Mineralogical and Petrographical Methods for the Study of Ancient Pottery. In: F. Buragato / O. Grubessi / L. Lazzarini (Hrsg.), 1<sup>st</sup> European Workshop on Archaeological Ceramics, 10.–12.10.1991 (Roma 1994) 23–35.
- 2006: M. Maggetti, Archaeometry: quo vadis? In: M. Maggetti / B. Messiga (Hrsg.), Geomaterials in Cultural Heritage. Geological Soc. Special Publ. 257 (London 2006) 1–8.
- Mommsen u. a. 1987: H. Mommsen / A. Kreuser / J. Weber / H. Büsch, Neutron Activation Analysis of Ceramics in the X-Ray Energy Region. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A257, 1987, 451.
- Olcese 1993: G. Olcese, Il contributo delle analisi di laboratorio allo studio e alla classificazione della ceramica in archeologia. In: Acte du 8<sup>e</sup> Congrès SIMCER (Simposio Internazionale della Ceramica) »Archeometria della ceramica: problemi di metodo« (Bologna 1993) 35–53.
- Perlman/Asaro 1971: I. Perlman / F. Asaro, Pottery Analysis by Neutron Activation. In: R. H. Brill (Hrsg.), Science and Archaeology (Cambridge MA 1971) 182–195.
- Picon/Vertet 1970: M. Picon / H. Vertet, La composition des premières sigillées de Lezoux et le problème des céramiques calcaires. Revue Arch. Est 21(1–2), 1970, 207–218.
- Picon u. a. 1971: M. Picon / M. Vichy / E. Meille, Composition of the Lezoux, Lyon and Arezzo Samian Ware. Archaeometry 13 1971, 191–208.
- 1975: M. Picon / C. Carre / M. L. Cordoliani / M. Vichy / J. A. Hernandez / J. L. Mignard, Composition of the La Graufesenque, Banassac and Montans Terra Sigillata. Archaeometry 17, 1975, 191–199.
- Pollard/Heron 2008: A. M. Pollard / C. Heron, Archaeological Chemistry (Cambridge 2008).
- Ramminger/Kahl 2012: B. Ramminger / W.-A. Kahl, Zerstörungsfreie Analysen prähistorischer Keramik mittels hochauflösender Mikro-Computertomographie am Beispiel spätmesolithischer und neolithischer Funde aus Hamburg-Boberg. In: B. Ramminger / O. Stilborg (Hrsg.), Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik. 2: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten. Univforsch. Prähist. Arch. 216 (Bonn 2012) 33–58.
- Ramminger u. a. 2010: B. Ramminger / M. Helfert / O. Mecking, Zur Herkunftsbestimmung bandkeramischer Gefäße: das Beispiel Herxheim. In: B. Ramminger / O. Stilborg (Hrsg.), Naturwissenschaftliche Keramikanalysen. Tagungsband der Workshops Februar 2008 und 2009. Univforsch. Prähist. Arch. 176 (Bonn 2010) 51–74.
- Riederer 1981: J. Riederer, Zum gegenwärtigen Stand der naturwissenschaftlichen Untersuchung antiker Keramik. In: D. Arnold (Hrsg.), Studien zur altägyptischen Keramik. Sonderschr. Dt. Arch. Inst. Kairo 9 (Mainz 1981) 193–220.
- Riehle u. a. 2023: K. Riehle / E. Kistler / B. Öhlinger / Ch. Heitz / D. Ben-Shlomo / R. Jung / H. Mommsen / J. H. Sterba / S. Gimatzidis / A. Fantalkin / S. Prillwitz / A. Hein / L. Geissler / G. Lehmann / J. Kindberg Jacobsen / R. Posamenttir / U. Schlottbauer, Neutron Activation Analysis in Mediterranean Archaeology: Current Applications and Future Perspectives. Arch. and Anthr. Scien. 15, 2023, 25. DOI: 10.1007/s12520-023-01728-1.
- Sayre u. a. 1957: E. V. Sayre / R. W. Dodson / D. Burr Tompson, Neutron Activation Study of Mediterranean Potsherds. Am. Journal Arch. 61, 1957, 35–41.
- Schneider 1978: G. Schneider, Anwendung quantitativer Materialanalysen auf Herkunftsbestimmungen antiker Keramik. Berliner Beitr. Archäometrie 3, 1978, 63–122.

- Sciau u. a. 2020: Ph. Sciau / C. Sanchez / E. Gliozzo, Ceramic Technology: How to Characterize Terra Sigillata Ware. *Arch. and Anthr. Scien.* 12, 2020, 211. DOI: 10.1007/s12520-020-01137-8.
- Shackley 2010: M. S. Shackley, Is There Reliability and Validity in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry (PXRF)? *The SAA Arch. Record* 2010, 17–20.
- 2011: M. S. Shackley (Hrsg.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (New York u. a. 2011).
- Shugar/Mass 2012: A. N. Shugar / J. L. Mass (Hrsg.), *Handheld XRF for Art and Archaeology*. *Stud. Arch. Scien.* 3 (Leuven 2012).
- Speakman/Glascock 2007: R. J. Speakman / M. D. Glascock, Acknowledging Fifty Years of Neutron Activation Analysis in Archaeology. *Archaeometry* 49(2), 2007, 179–183.
- Speakman/Shackley 2012: R. J. Speakman / M. S. Shackley, Silo Science and Portable XRF in Archaeology: A Response to Frahm. *Journal Arch. Scien.* 40, 2013, 1435–1443.
- Speakman u. a. 2011: R. J. Speakman / N. C. Little / D. Creel / M. R. Miller / J. G. Iñáñez, Sourcing Ceramics with Portable XRF Spectrometers? A Comparison with INAA Using Mimbres Pottery from the American Southwest. *Journal Arch. Scien.* 38, 2011, 3483–3496.
- Stapfer 2017: R. Stapfer, Special Pottery in »Cortaillo« Settlements of Neolithic Western Switzerland (3900–3500 BC). In: C. Heitz / R. Stapfer (Hrsg.), *Mobility and Pottery Production. Archaeological and Anthropological Perspectives* (Leiden 2017) 141–167.
- Tite 2012: M. S. Tite, History of Scientific Research. In: A. M. W. Hunt (Hrsg.), *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis* (Oxford 2017) 7–15.
- Tjallingii u. a. 2007: R. Tjallingii / U. Röhl / M. Kölling / T. Bickert, Influence of the Water Content on X-Ray Fluorescence Core-Scanning Measurements in Soft Marine Sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8(2), 2007, 1–12. DOI: 10.1029/2006GC001393.
- Tykot 2016: R. H. Tykot, Using Nondestructive Portable X-Ray Fluorescence Spectrometers on Stone, Ceramics, Metals, and Other Materials in Museums: Advantages and Limitations. *Applied Spectroscopy* 70(1), 2016, 42–56. DOI: 10.1177/0003702815616745.
- Vannoorenberghe u. a. 2020: M. Vannoorenberghe / T. Van Acker / J. Belza / D. Teetaert / Ph. Crombé / F. Vanhaecke, Multi-Element LA-ICP-MS Analysis of the Clay Fraction of Archaeological Pottery in Provenance Studies: A Methodological Investigation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 35, 2020, 2686–2696.

### *Zusammenfassung / Summary / Résumé*

#### **Die portable energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse und ihre Anwendung zur Untersuchung von archäologischer Keramik. Zum aktuellen Stand des Messverfahrens in der Keramikanalytik**

Die moderne Archäometrie verfügt inzwischen über ein breites Instrumentarium zur naturwissenschaftlichen Analyse von Keramikartefakten. Im Gegensatz zu den sich stetig weiterentwickelnden Messinstrumenten und Verfahren zeichnet sich die Keramikarchäometrie in Deutschland aufgrund von strukturbedingten Gegebenheiten durch veraltete Konzepte zur Untersuchung von Keramik aus. Im Rahmen des Beitrags werden der Umgang mit einem der jüngsten Verfahren, der portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, kritisch beleuchtet und grundlegende Gesichtspunkte für die erfolgreiche Anwendung von Spektrometern beschrieben. Darüber hinaus wird die Evaluation des Spektrometers Vanta M der Firma Olympus für die Analyse von Keramik vorgestellt.

#### **The Portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis and Its Use for Analysing Archaeological Ceramics. On the Present State of the Measurement Methods in Pottery Analysis**

Nowadays, modern archaeometry has at its disposal a wide range of tools for the scientific analysis of pottery finds. In contrast to the continual evolution of measuring equipment and methods, the archaeometry of pottery in Germany, as the result of structural factors, is characterised by archaic ideas concerning the investigation of pottery. In this paper the handling of one of the latest methods, the portable energy dispersive X-ray fluorescence analysis, is examined critically and fundamental aspects for the successful use of spectrometers described. Moreover, the evaluation of the Vanta M spectrometer from Olympus for analysing pottery is discussed.

Translation: C. Bridger

#### **L'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie portable et son utilisation pour l'analyse de céramiques archéologiques. Sur l'état actuel de la méthode de mesure utilisée dans l'analyse de la céramique**

L'archéométrie moderne dispose de tout un arsenal d'outils permettant une analyse scientifique d'objets en céramique. En raison de conditions structurelles, l'archéométrie allemande se distingue par des concepts dépassés sur l'analyse de céramiques contrairement à l'évolution constante des instruments de mesure et des méthodes utilisées. Dans cet article, nous jetons un regard critique sur l'utilisation d'une des méthodes les plus récentes, l'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie portable, et présentons des points de vue essentiels pour une utilisation réussie des spectromètres. Cet article présente en outre une évaluation du spectromètre Vanta M de l'entreprise Olympus pour l'analyse de céramiques.

Traduction: Y. Gautier

*Schlüsselwörter / Keywords / Mots-clés*

Keramikarchäometrie / Methoden / portable energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse / Evaluation  
Archaeometry of pottery / methods / portable energy dispersive X-ray fluorescence analysis / evaluation  
Archéométrie de la céramique / méthodes / analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie portable / évaluation

**Markus Helfert**

Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Institut für Archäologische Wissenschaften  
Abt. II: Archäologie und Geschichte der römischen Provinzen  
Norbert-Wollheim-Platz 1  
DE - 60629 Frankfurt am Main  
m.helfert@em.uni-frankfurt.de