

## MINERALOGISCHE UND CHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG VON KERAMIK AUS DER FRÜH- BIS HOCHMITTELALTERLICHEN SIEDLUNG »IM VOGELGESANG«, SPEYER

Bei der archäologischen Erforschung der kulturhistorischen Entwicklung Zentraleuropas nimmt Rheinland-Pfalz, und hier insbesondere der Raum des Städtedreiecks Mainz-Speyer-Mayen, eine besonders exponierte Stellung ein. Die kulturhistorische und ethnologische Entwicklung dieser Region wird durch die prä-römische und römische Periode sowie durch das Mittelalter besonders geprägt.

Archäologische und naturwissenschaftliche Untersuchungen an metallischen und keramischen Ausgrabungsfunden aus dieser Region sind in der Lage fundierte Informationen zu liefern, die zu einem besseren Verständnis der soziologischen, technischen und wirtschaftlichen Entwicklung dieses Besiedlungsraums in den verschiedenen Epochen beitragen.

So liefert die chemisch-mineralogische Untersuchung archäologischer Artefakte wertvolle Hinweise über die stoffliche Zusammensetzung, die materialspezifischen Eigenschaften und die Produktionstechnik der Untersuchungsobjekte.

Durch die Interpretation und die Synthese der erhaltenen Ergebnisse und in Verbindung mit den archäologischen Vorgaben ist es in der Regel möglich, den Ausbreitungsraum der betrachteten Artefakte recht genau zu definieren und Rückschlüsse über die ökonomische und soziokulturelle Entwicklung einer Region zu ziehen.

Im Rahmen dieser naturwissenschaftlichen Untersuchung, die parallel zu der archäologischen Bearbeitung erfolgte (Schenk 1998), wurden 120 keramische Artefakte (»2. Lieferung«), die aus der Siedlung »Vogelgesang« in Speyer stammen und archäologisch als Produkte des 8.-12. Jhs. n. Chr. datiert werden, chemisch und mineralogisch untersucht. Die Proben wurden uns von Herrn Dr. H. Bernhard, Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Archäologische Denkmalpflege, Amt Speyer, überlassen. Dafür sei ihm vielmals gedankt.

Zielsetzung dieser Untersuchung war, die gruppenspezifischen Materialparameter dieser Keramikgruppe zu quantifizieren, diese als Diskriminanzkriterium für »gruppenfremde« Scherben einzusetzen und mögliche Gruppierungstendenzen zu dokumentieren. Die sich daraus ergebenden, archäologisch relevanten Interpretationsmöglichkeiten sollten herausgestellt und kritisch diskutiert werden.

### Archäometrische Untersuchungen

Historische Gegenstände und besonders keramische Objekte stellen kulturhistorische Indikatoren dar, mit deren Hilfe Informationen über die zeitliche und räumliche soziokulturelle und technisch-ökonomische Entwicklung eines archäologisch dokumentierten Populationsraumes »extrahiert« werden können (Shepart 1954; Tite 1972; Riederer 1976, 1985; Noll 1976; Rapp 1977; Horuda 1978; Maggetti 1986; Kritsotakis 1986).

Derartige Informationen sind nur mittels aufwendiger Untersuchungen erzielbar und können regional-historischer, morphologischer und/oder materialwissenschaftlicher Natur sein.

Die materialwissenschaftlich relevante Untersuchung historischer Objekte führte zur Etablierung einer

relativ jungen naturwissenschaftlichen Forschungsdisziplin, die allgemein als Archäometrie bezeichnet wird.

Archäometrische Untersuchungen liefern Informationen über objektspezifische, materialstoffliche Kenngrößen historischer Artefakte.

Durch die Quantifizierung einer möglichst großen Anzahl von einander unabhängigen, materialspezifischen physikalisch-chemischen Parameter und deren Synthese mit archäologischen Vorgaben können historisch postulierte Thesen überprüft und dadurch stärker gewichtet werden.

Die Auswahl der für die Charakterisierung und Typisierung kulturhistorischer Objekte geeigneten Materialkenngrößen wird in der Regel von der speziellen archäologischen Fragestellung sowie von der stofflichen Natur der zu untersuchenden Objekte bestimmt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß für die chronologische und geographische Zuordnung metallischer und tonkeramischer Produkte sowohl ihre Materialzusammensetzung (Chemie & Mineralogie) als auch ihre herstellungstechnischen und morphologischen Eigenschaften von Bedeutung sind (Noll, 1976).

Historische keramische Objekte bilden eine archäologisch interessante Gruppe aus deren materialspezifischen Daten Hinweise über die regionalen und urbanen Strukturen des historischen Besiedlungsraumes aus dem sie stammen, erhalten werden können. Die Zuordnung von Keramikfunden in bestimmten Siedlungsräumen und historischen Zeitabschnitten kann wichtige Informationen über den technologischen Stand und die regionalen Handelsbeziehungen innerhalb eines Besiedlungsraumes und für eine bestimmte Epoche liefern (Schneider und Hoffmann 1976; Schneider 1978; Blackman 1984; Maggetti et al. 1984; Kritsotakis 1986, 1992).

Archäometrische Untersuchungen an historischen Keramikprodukten liefern exakte materialspezifische Kenndaten mit deren Hilfe eine eindeutige Klassifizierung und Gruppenzuordnung der einzelnen Objekte erreicht werden kann. In dieser Hinsicht haben sich mineralogische und chemisch-analytische Arbeitsmethoden besonders gut bewährt (Matson 1974; Brooks et al. 1974; Kempe et al. 1983; Allen and Hamrous 1984; Nungässer et al. 1985; Annis and Jacobs 1986; Kritsotakis et al. 1987, 1992).

In der Regel ist die Summe der mineralogischen und chemischen Merkmale einer keramischen Objektgruppe ortsspezifisch und dokumentiert den technologischen Entwicklungsstand der Keramikproduktion eines Besiedlungsraumes für eine Archäoepoche.

Mit Hilfe der chemischen Pauschalanalyse einer archäologisch vorgegebenen Keramikgruppe können »gruppenfremde« Stücke leicht diskriminiert und die chemisch »ähnlichen« keramischen Objekte zu einer ortsspezifischen »Referenzgruppe« assoziiert werden.

Außerdem ist es auch möglich, Rückschlüsse über die chemische und mineralogische Zusammensetzung der eingesetzten Tone zu ziehen, was unter Umständen zur Lokalisierung der abgebauten Paläolagerstätte(n) führen kann (Rands and Bargielski Weimar, 1992).

Röntgenographische, lichtoptische (Durchlicht- und Auflichtmikroskopie) und raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen liefern qualitative und quantitative Informationen über die stabil/metastabil koexistierenden mineralischen Phasen, über ihre räumliche Anordnung, Verteilung und Korngröße (Textur und Struktur) in den keramischen Objekten. Die Kombination dieser Informationen mit thermochemischen Daten, die mittels der Differential-Thermoanalyse (DTA, DTG) ermittelt werden können, erlaubt mehr oder weniger exakte Aussagen über wichtige materialspezifische Parameter. So sind z.B. Aussagen über die mineralogische und chemische Zusammensetzung der verwendeten Tone, über die Art, die Menge und die Wirkung eines eventuellen Magerungszuschlages, über die erreichten Brenntemperaturen sowie über den Brenn- und Herstellungsprozeß einer keramischen Ware erfahrungsgemäß möglich (Wilson 1978; Maggetti 1982, 1986; Kritsotakis 1986, 1987, 1989, 1992; Schneider 1990, 1991).

Durch die Synthese der gewonnenen Informationen und mit Hilfe der archäometrischen Vorgaben, lassen sich mögliche Herstellungsräume eingrenzen und innerhalb dieser, potentielle Produktionszentren definieren und dadurch mögliche Handelswege rekonstruieren.

## Mineralogische Untersuchungen

### Probenbeschreibung

Die für die Untersuchung vorgelegten Keramikproben aus Speyer sind, nach den von H. Schenk 1998 archäologisch vordefinierten Gruppierungen angeordnet, in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Zur Erarbeitung statistisch gewichteter und gruppenrepräsentativer Aussagen wurden 97 zufällig ausgewählte Scherben für die mineralogisch-chemische Untersuchung herangezogen.

Die Größe der einzelnen Scherben erlaubte zwar für die chemisch-analytische Arbeit die Entnahme von genügend Probemenge, um mögliche chemische Inhomogenitätseffekte zu minimieren, sie reichte aber nicht aus um alle Proben sowohl mineralogisch als auch chemisch zu untersuchen. Aus diesem Grunde wurden 72 Scherben, die sämtliche archäologische Gruppen repräsentieren für die chemische Analyse eingesetzt, während die restlichen 25 nur für die mineralogische Untersuchung verwendet wurden.

Die Untersuchung des makroskopischen Gefüges dieser Keramik erfolgte lichtoptisch durch die Betrachtung von gereinigten oder »frischen« Bruchstellen der Scherben mit einem Binokular bei 80facher Gesamtvergrößerung.

5a	5b	5c	5e	6	8a	8b	9b
737/1	946	737/1	737	946/1	1302/1	1302/1	946/1
737/2	1267/1	737/2#	1267/1#	946/3#	1302/2#	1302/2#	946/2
737/4#	1267/2#	946/1	1267/2	1171/1	1313	1317/1	2986
746	1343	946/2#	2998	1343#	2517/2#	1317/2	3136
946/1#	2949#	977		2998	2986	1317/3	
946/2	2998	1171/1#	5f	3133#	2998/1	1367/1#	9b-Ping.
1267/1#	3133	1171/3	737	3139	2998/2#	1367/2	946/1
1267/2		1267	946/1		3041	2517/1	946/2
1367#		1313	946/2	7		2517/2	3041
2549		1343/1#	1188	2986		2984#	
2986/2		1343/2	1313/1#	3041		2998	9c
3032		2549	1313/2			3058#	1302
3133		3133	2997			3133	2517/1
3139/1		3139/1#					2517/2#
3139/2		3139/2					2998
		5d				8c	
		1171				1302	3041/1
		1267#				2989	3042/2
		1317					Run.Berg
		3139					946

Tab. 1 Die untersuchte Speyerer Keramik nach archäologisch definierten Gruppen (fett), entsprechend der für die naturwissenschaftliche Untersuchung mitgelieferten Liste. Dieser Liste sind auch die aufgeführten Scherbennummern entnommen, die sich auf Fundstellen beziehen. Zur archäologischen Gruppierung vgl. Schenk 1998 (# nur mineralogisch untersucht).

### Probenvorbereitung

Vor der Probennahme wurden die Scherben mit einer Kunststoffbürste (Zahnbürste) von anhaftenden Bodenverunreinigungen gereinigt, der Staub mit Preßluft abgeblasen, in einem Ultraschallbad mit Methanol kurz (5 min) beschallt und in einem Exicator getrocknet. Das Scherbenmaterial wurde in eine Retsch-Mühle mit Achateinsatz bis auf eine Korngröße von etwa 60µ gemahlen und anschließend durch langes Schütteln homogenisiert.

Jeweils 1-2g des analysenfein pulverisierten Materials wurden in einem flachen Porzellantiegel bis auf vier Nachkommastellen genau eingewogen und in einem Ofen bei 950°C für fünf Stunden unter Raumtemperatur geblüht, um durch Dehydratation, Dehydroxylierung, Decarbonatisierung und Oxidation Gewichtskonstanz zu erreichen. Die noch etwa 300°C warmen Proben wurden erneut in den Exicator gestellt und bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Glüh-Gewichtsverlust (L. O. I.: Loss on Ignition) der Proben in Gew.-% wurde durch erneute Probeeinwaage ermittelt und die Daten zusammen mit den chemischen Analysedaten als LOI-Werte in Gew.-% zusammengefaßt.

Der LOI-Wert ist ein Maß für den Gehalt der Proben an leichtflüchtigen Bestandteilen. Deshalb kann die thermische Vorbehandlung über längere Zeit und bei hoher Temperatur zu erheblichen Verlusten auch an leichtflüchtigen Elementen, wie z.B. K, Na, Fe, Hg, Tl, Se, As, Sb u.a. führen, was zu berücksichtigen ist, wenn diese Elemente in den geblühten Proben mitbestimmt werden sollen. Um dadurch verursachte Fehlbestimmungen zu vermeiden sollte die chemische Analyse möglichst an ungeblühtem Material durchgeführt werden und die Ergebnisse, wenn erforderlich, auf die geblühte Probe umgerechnet werden.

Ungeblühtes Probenmaterial wurde sowohl für die röntgenographische Phasenanalyse und die Differential-Thermoanalyse (DTA) als auch für die chemische Analyse verwendet.

### Analytisches

Jeweils 0,1g des ungeblühten und homogenisierten Pulvermaterials der 72 Scherben wurden direkt in dem Tefloneinsatz eines Druckaufschlußbehälters bis auf vier Nachkommastellen genau eingewogen, 15 ml einer Säuremischung, bestehend aus zehn Teilen konz. Flußsäure (40% HF p.a.) und fünf Teilen Salpetersäure (65% HNO<sub>3</sub> p.a.) hinzugefügt und die Tefloneinsätze in dem Aufschlußbehälter verschlossen. Die Druckbehälter wurden in einen Trockenschrank gestellt und die Proben bei 170°C in sechs Stunden aufgeschlossen. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Aufschlußbehälter geöffnet und die Lösungen in den Tefloneinsätzen isotherm bei 130°C abgeraucht, der Rückstand mit 10 ml 2n HNO<sub>3</sub> aufgenommen und mit der gleichen Säure auf 20 ml Endlösungsvolumen verdünnt.

Diese Lösungen wurden mit einem simultan-sequentiell messenden ICP-OES auf 21 Elemente (Haupt- und Spurenelemente) analysiert. Zum Meßprinzip der ICP-OES, der Röntgendiffraktometrie und der Differential-Thermoanalyse vgl. eine frühere Arbeit (Kritsotakis 1986).

Für die röntgenographische Phasenanalyse wurde das ungeblühte Pulvermaterial der ausgewählten 25 Scherben auf Glasobjektträger, so weit wie möglich texturfrei präpariert. Alle Messungen fanden am gleichen Röntgendiffraktometer und unter Einhaltung konstanter Meßbedingungen statt. Die qualitative Phasenidentifizierung erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datei.

Bei den DTA-Untersuchungen wurden jeweils 80mg der ebenfalls ungeblühten Substanz eingesetzt. Diese wurde in einem Platintiegel genau eingewogen und mit einem Metallstempel auf konstante Packungsdichte gepreßt. Alle Proben wurden gegen calciniertes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Referenzsubstanz unter den gleichen Meßbedingungen gemessen. Dies ist erforderlich, um reproduzierbare und miteinander vergleichbare thermische Daten zu erhalten, die mindestens halbqualitative Aussagen ermöglichen (Pope and Judd 1977).

### Optische Untersuchung

Die Erfassung der makroskopischen Merkmale der Keramik (Farbe, Struktur, Textur, Matrix) erfolgte lichtoptisch bei 80-facher Vergrößerung. Es soll hier nur eine kurze subjektiv-qualitative Zusammenfassung der beobachteten makroskopischen Merkmale der Scherben präsentiert werden.

Die Farbe der meisten Scherben ist, vorwiegend im Innenbereich rötlichgrau bis grau, wobei der graue Farbton an den Außenflächen etwas an Intensität verliert. Innerhalb einer sehr dünnen Oberflächenschicht geht er in einen rötlich-grauen Farbton über. Einige Scherben besitzen an beiden Oberflächen

(konkave und konvexe) eine gut entwickelte, etwa 0,1 mm dünne hellgraue bis rötliche Schicht, die sich glatt anfühlt und eine relativ scharfe Abgrenzung zum inneren grauen Kern zeigt.

Charakteristisch für die meisten Scherben ist eine feinkörnige bis grobkörnige Matrix. Die grobkörnige Matrix der Scherben besteht hauptsächlich aus Gesteinsfragmenten unterschiedlicher Korngrößenverteilung ( $\varnothing \leq 0,5$  mm), aus Quarzen und aus relativ großen Hellglimmeraggregaten. Die Gesteinsfragmente besitzen einen grauen Farbton und bestehen hauptsächlich aus Quarz, Hellglimmer (Muskovit) und zum Teil serizitisierten Feldspäten und etwas Biotit.

Gesteinsbruchstücke und Quarzkörner sind mehr oder weniger deutlich scharfkantig, was einen fluvialen Transport dieser Bestandteile ausschließt. Erkennbar ist eine deutliche Einregelung der Gesteinsfragmente, der Minerale und insbesondere der Glimmer parallel bis subparallel zu der Scherbenoberfläche, was auf eine schiebengedrehte Keramik hinweist.

Bei dieser Keramik handelt es sich zum größten Teil um eine weiche, hellglimmerhaltige und handgeformte Ware. In einigen Scherben, die keinen Hellglimmer enthalten und eine hohe Härte besitzen sind im Mikrogefüge Glasanteile erkennbar, die auf eine partielle Schmelzbildung während des Brennprozesses hinweisen.

### Röntgenographie und Differential-Thermoanalyse

Keramische Erzeugnisse stellen anorganische Werkstoffe dar, die bei hohen Temperaturen und Atmosphärendruck aus tonmineralischen Rohstoffen hergestellt werden. Während des Brennprozesses finden innerhalb der keramischen Körper thermodynamisch kontrollierte, irreversible Reaktionen statt, die bei gegebenem Chemismus und Ausgangsmineralogie der Rohstoffe zur Bildung temperaturcharakteristischer Mineralassoziationen führen. Thermodynamisch betrachtet bestehen keramische Erzeugnisse aus heterogenen, Hochtemperatur-Mineralassoziationen, die bei niedrigen Temperaturen metastabile Materialzustände darstellen.

Außer dem Chemismus und der Mineralogie der Rohstoffe und der maximalen Brenntemperatur hängt die Art der die Keramikmasse zusammensetzenden Mineralassoziationen sowie die Struktur und die Textur der Keramik auch von der Temperzeit ab, durch welche die Kinetik der Mineralbildungsreaktionen und die Gleichgewichtseinstellung beeinflusst wird (Kromer und Schüller 1974; Schmidt und Bilz 1976; Schmidt 1981).

Aus der jeweils vorhandenen Mineralassoziation sowie aus der mikroskopischen Struktur und Textur der mineralischen Matrix der Keramikprodukte, lassen sich die Brenntemperatur, die Brennatmosphäre, und z.T. auch die Brenndauer und die Brenntechnik mit relativ guter Genauigkeit definieren. Durch temperaturgeregeltes Nachbrennen der Keramik innerhalb eines definierten Temperaturintervalls kann schließlich das Sinter- und Schmelzverhalten spezifiziert werden.

Die physikalischen Methoden Pulver-Röntgendiffraktometrie und Differential-Thermoanalyse sind für die Erfassung, Charakterisierung und Quantifizierung der mineralischen Zusammensetzung und der thermochemischen Eigenschaften keramischer Produkte besonders gut geeignet (Trojer et al. 1981; Kempe and Templeton 1983).

Die Mineralzusammensetzung und das thermische Verhalten der Keramikproben aus Speyer wurde an Hand von 25 Scherben, welche einen repräsentativen Durchschnitt aller archäologisch selektierten Scherbentypen darstellen, bestimmt. Wir erhofften, dadurch Anhaltspunkte über die verwendeten Rohstoffe, die Brennbedingungen und die Brenndauer zu erhalten.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse und der DTA-Messungen werden zusammen diskutiert. Zu beachten ist dabei, daß röntgenographisch nur solche Phasen erfaßt werden können, die kristallin sind und deren Anteil in der Matrix mehr als 5% beträgt.

Es werden nur zwei, für diese Keramik weitgehend charakteristische Röntgendiagramme und Thermogramme vorgestellt und diskutiert. Die nicht diskutierten Röntgendiagramme und Thermogramme der restlichen Scherben liefern äquivalente Informationen.

Bei den Röntgendiagrammen in Abb. 1 werden die Beugungsintensitäten logarithmisch dargestellt, um

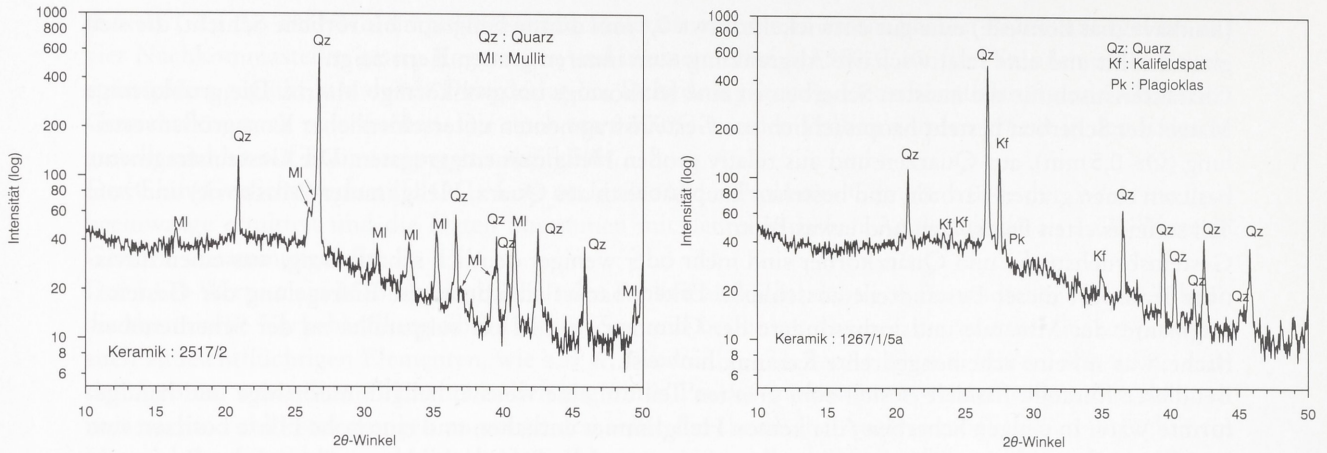


Abb. 1 Zwei für die untersuchte Keramik charakteristische Röntgendiagramme 9c/2517/2 und 5a/1267/1.

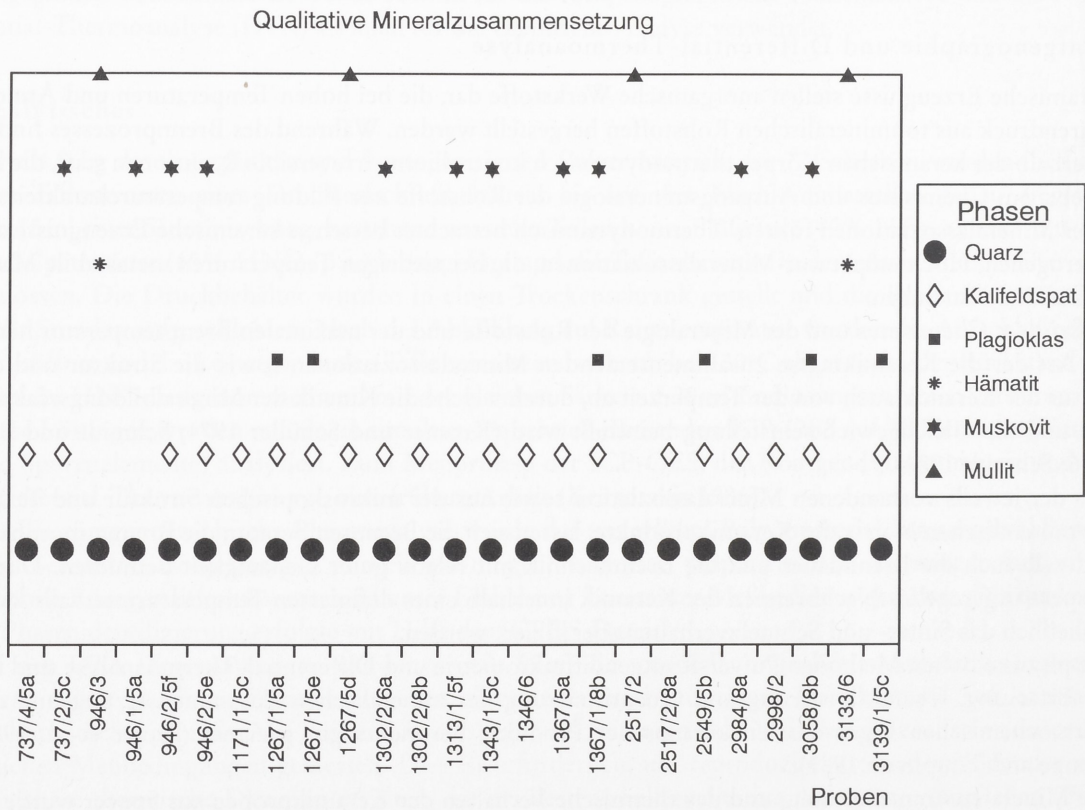


Abb. 2 Qualitative Mineralzusammensetzung der Keramikscherben aus Speyer.

auch die schwachen Reflexe besser zu visualisieren. Das linke Röntgendiagramm ist kennzeichnend für die Scherben mit der hoher Härte. Diese Scherben enthalten in der Keramikmasse das Hochtemperaturmineral Mullit ( $Al_6Si_3O_{13}$ ) und das Mineral Quarz ( $\alpha$ - $SiO_2$ ). Die Keramikmasse selbst besteht offensichtlich aus der röntgenamorphen Mineralphase Metakaolinit ( $Al_2Si_2O_7$ ). Im rechten Röntgendiagramm der Scherbe 5a/1267/1 dominieren in der Keramikmasse die Minerale Quarz und Kalifeldspat

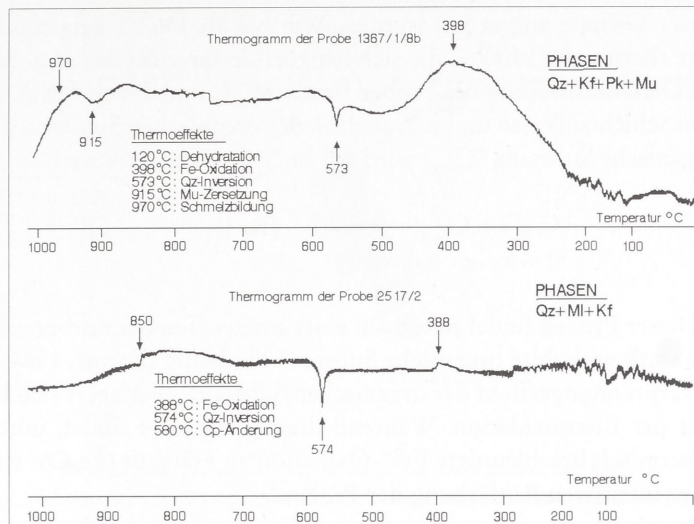


Abb. 3 Thermogramme von zwei Scherben der Speyerer Keramik 8b/1367/1 und 9c/2517/2.

Mineral	Chemische Zusammensetzung
Quarz (Qz)	$\alpha\text{-SiO}_2$
Muskovit (Mu)	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$
Kalifeldspat (Kf)	$(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Plagioklas (Pk)	$(\text{Na}, 0.5\text{Ca})_2(\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{3-2}\text{O}_8)$
Mullit (Ml)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Hämatit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

Tab. 2 Charakteristische Minerale der Speyerer Keramik.

( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), während das Feldspatmineral Plagioklas  $[(\text{Na}, 0.5 \text{Ca})_2 (\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{3-2}\text{O}_8)]$  nur in geringen Mengen in der metakaolinitischen Keramikmatrix vorkommt. Alle Scherben mit dieser Mineralzusammensetzung weisen eine geringe Härte auf.

Die röntgenographisch ermittelte Mineralzusammensetzung der 25 untersuchten Scherben ist in der Abbildung 2 graphisch dargestellt. Wie daraus hervorgeht, wird diese Keramik durch die Mineralassoziation Quarz + Kalifeldspat (Sanidin) + Muskovit  $\pm$  Plagioklas  $\pm$  Mullit  $\pm$  Hämatit charakterisiert. Während der Quarz in allen Scherben in erheblichen Mengen vorhanden ist, tritt der Kalifeldspat in den meisten Scherben mit stark schwankenden Gehalten auf. Der Muskovit ist in allen Scherben enthalten, in denen kein Mullit vorhanden ist. Die mineralischen Phasen Plagioklas und Hämatit sind nur in wenigen Scherben nachzuweisen.

Die Speyerer Keramik kann deshalb in zwei mineralogisch unterschiedlichen Gruppen diskriminiert werden. Eine relativ kleine Gruppe wird durch die Mineralassoziation Quarz + Mullit  $\pm$  Kalifeldspat gekennzeichnet. Der größte Teil der Scherben wird jedoch durch die Mineralzusammensetzung Quarz + Kalifeldspat + Muskovit  $\pm$  Albit charakterisiert; diese kann deshalb als gruppencharakteristisch für diese Keramik betrachtet werden. Sehr feinkörniger und schlecht kristallisierter Metakaolinit bildet die Grundmatrix aller Keramikscherben dieser Gruppe.

Das thermische Verhalten der 25 Scherben wurde mit der DTA untersucht. Zu diesem Zweck wurde feingepulvertes Keramikmaterial unter Luftatmosphäre und bei konstanter Heizrate ( $10 \text{ °C}/\text{min}$ ) von  $50 \text{ °C}$  bis zu  $1200 \text{ °C}$  aufgeheizt und die innerhalb dieses Temperaturbereiches auftretenden exotherme und endotherme thermische Effekte in Form eines Thermogrammes registriert.

Die abgebildeten Thermogramme (Abb. 3) können als repräsentativ für das thermische Verhalten der

meisten Scherben dieser Gruppe angesehen werden. Wie bei 8b/1367/1 zeigen alle muskovithaltigen Scherben vergleichbare thermische Effekte, die sich lediglich in ihrer Intensität unterscheiden. Bei diesen beginnt die Dehydratisierung der Proben bei ca. 80 °C und dauert bis ca. 200 °C. Dieses Wasser ist adsorptiv an den Schichtsilikaten und z.T. auch an der organischen Substanz gebunden. Die in der Probe vorhandene organische Substanz ( $C_{org}$ ) wird bei ca. 350 °C oxidativ nach



zerstört (verbrannt). Dieser Prozeß findet innerhalb eines breiten Temperaturbereiches statt, was auf eine mehr oder weniger stark verkohlte organische Substanz hindeutet (Earnst, 1984).

Auf den exothermen Verbrennungseffekt der organischen Substanz überlagert sich bei 398 °C der ebenfalls exotherme Effekt der Eisenoxidation. Während dieses Prozesses findet, unter der Wirkung des Luftsauerstoffes die thermisch beschleunigte  $Fe^{2+}$ -Oxidation zu Hämatit ( $Fe_2O_3$ ) statt. Die Bildung des Hämatits führt zu einer intensiven Rotfärbung der Proben.

Sowohl nach der Glühverlustbestimmung als auch nach der thermischen Behandlung mit der DTA waren alle Proben wegen der Eisenoxidation stark rot gefärbt. Dies dokumentiert, daß in den Scherben  $Fe^{2+}$ -haltige Mineralphasen (Pyrit, Limonitminerale) enthalten sind, deren Oxidation zur Hämatitbildung führt. Die obigen Betrachtungen verdeutlichen, daß diese Scherben unter reduzierenden Bedingungen gebrannt wurden, weil sie sonst stark rot gefärbt wären.

Temperaturbereich (oC)	thermischer Effekt	thermischer Prozeß
100 -120	endotherm	Dehydratation
300-350	exotherm	Cogr.-Oxidation
400-450	exotherm	Eisenoxidation
570-572	endotherm	Quarzinversion
900-950	endotherm	Muskovit-Zersetzung
970-1000	endotherm	Schmelzbeginn

Tab. 3 Thermochemische Effekte der muskovithaltigen Keramikscherben aus Speyer.

Die mullithaltigen Scherben zeigen, wie es aus dem Thermogramm der Scherbe 9c/2517/2 hervorgeht (Abb. 3), bis 1100 °C refraktäres thermisches Verhalten, was auf eine Brenntemperatur größer als 950 °C hinweist.

Das thermische Verhalten der muskovitführenden Scherben läßt die Schlußfolgerung zu, daß unter den reduzierenden Bedingungen die Brenntemperatur unterhalb 850 °C blieb. Dafür spricht die Gegenwart des gut kristallisierten Muskovits in den Scherben. Während sich der Muskovit bei etwa 120 °C dehydratisiert, zersetzt er sich innerhalb des Temperaturbereiches 850 °C - 890 °C (Smykatz-Kloos, 1974).

Die Zersetzung des Muskovits bei 850 °C - 890 °C kann durch folgende Reaktion schematisch beschrieben werden:



Das sich bildende  $Al_2O_3$ , das keine Korund ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) sondern  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und/oder  $\delta$ - $Al_2O_3$  ist, kann bei Temperaturen oberhalb 1000 °C mit überschüssigem  $SiO_2$  zu Mullit reagieren:



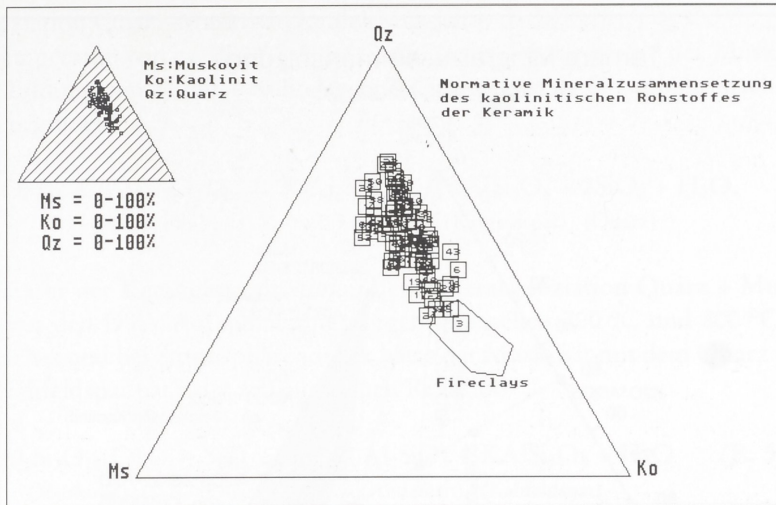
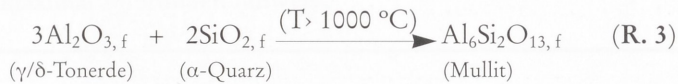


Abb. 4 Ternäre Mineralzusammensetzung der Keramikscherben aus Speyer.



Der im Verlauf der Reaktion 2 sekundär entstehende Kalifeldspat würde bei  $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$  inkongruent aufschmelzen und bei relativ rascher Abkühlung partiell als Glasphase ausscheiden. Dieser Prozeß würde eine hochgebrannte und damit auch eine hochwertige Keramik liefern, was bei den muskovitführenden Scherben nicht der Fall ist.

Die Tatsache, daß in diesen Scherben einerseits der Muskovit mit den Feldspäten und dem Quarz koexistiert und andererseits, weder Mullit noch eine Glasphase festgestellt wurden, zeigt, daß die für die Reaktion 2 erforderliche Temperatur von  $850\text{ }^\circ\text{C}$  nicht erreicht werden konnte. Dagegen überschreitet die Brenntemperatur der mullithaltigen Scherben mit Sicherheit die  $950\text{ }^\circ\text{C}$  Grenze, sonst hätte sich das Mineral Mullit gemäß Reaktion 3 nicht bilden können.

#### Schlußfolgerungen aus der mineralogischen Untersuchung

Die diskutierten Ergebnisse der mineralogischen Untersuchung erlauben es, in Verbindung mit den chemischen Daten einige Rückschlüsse über die Mineralogie der eingesetzten Rohstoffe, die Brenntemperatur und die Brennosphäre sowie über die Herstellungstechnik dieser Keramik zu ziehen.

Aus der röntgenographisch ermittelten Mineralzusammensetzung ist erkennbar, daß für die Herstellung der Speyerer Keramik ein kaolinartiger Ton mit der Mineralzusammensetzung *Tonminerale (Kaolinit, Illit) + Muskovit (Sericit) + Feldspäte (Kalifeldspat, Plagioklas)* und *Quarz* als Rohstoff verwendet wurde. Dieser Kaolinrohstoff wurde, wenigstens beim größten Teil der Scherben, ohne weitere Aufbereitung für die Herstellung der Keramik eingesetzt. Ein Indiz dafür sind die relativ großen Feldspateinsprenglinge und die kantigen Gesteinsfragmente sowie das verkohlte organische Material in diesen Scherben.

Mit Hilfe der chemisch-analytischen Daten wurde der normative Gehalt der röntgenographisch bestimmten Minerale in den einzelnen Scherben berechnet. Die darstellenden Punkte der Scherben wurden im ternären Diagramm Quarz-Muskovit-Kaolinit dargestellt (Abb. 4). Zum Vergleich sind auch die darstellenden Punkte einiger Analysen von Fireclay-Tone (Worrall 1986) eingetragen.

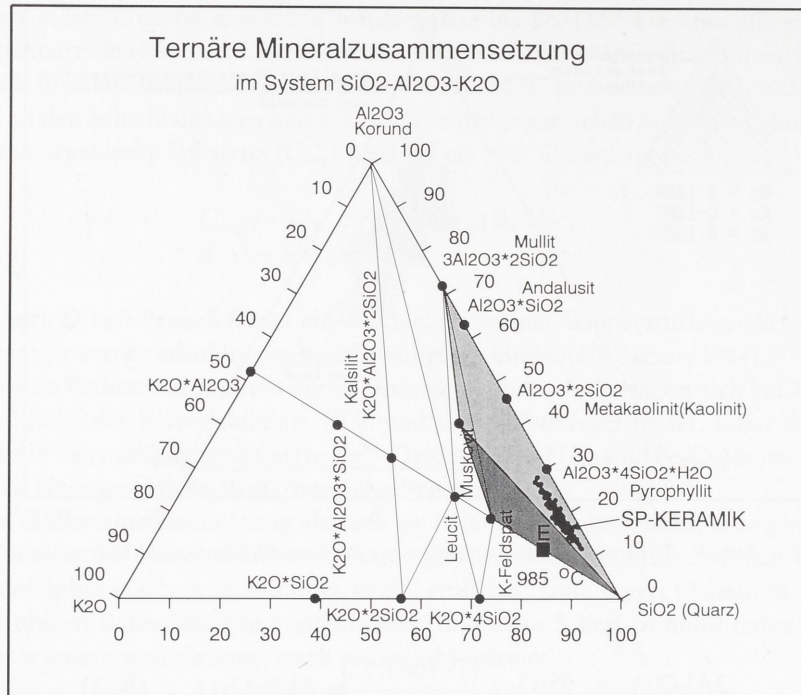


Abb. 5 Chemographische Projektion der analytischen Daten der Keramikscherben im ternären System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ .

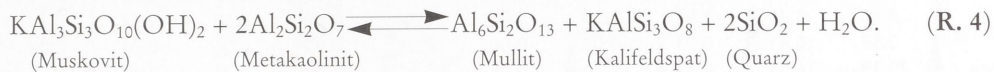
Der ternäre Darstellungsbereich der Scherben erstreckt sich vom quarzreichen bis zum kaolinitreichen Bereich hin und überlagert sich z.T. mit dem Dominanzbereich der Fireclay-Tone. Der Muskovitgehalt der Scherben variiert zwischen acht und elf Gew.-% und stimmt mit dem Muskovitgehalt der Fireclays gut überein. Dagegen schwankt das (Quarz/Kaolinit)-Verhältnis stark und erstreckt sich bis zum Bereich der Fireclay-Tone. Das dürfte ein Indiz dafür sein, daß die mineralische Zusammensetzung der Rohstoffe von quarzreichen bis zu quarzarmen Kaoline schwankte.

Hinweise über die Brenntemperatur und die Brennatmosphäre der untersuchten Keramikprodukte liefert die petrologische Analyse der vorhandenen Mineralassoziationen sowie das thermische Verhalten der Scherben. Das Brennverhalten dieses Rohstoffes kann durch die Betrachtung des ternären Zustandsdiagramms  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  von Schaieler und Bowen (1955) verdeutlicht werden. Zu diesem Zweck wurden die analytisch bestimmten Gew.-%-Gehalte der Komponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  der 72 analysierten Scherben in dieses ternäre System chemographisch projiziert (Abb. 5).

Alle darstellenden Punkte der Scherben liegen innerhalb des bivalenten Feldes der stabilen subsolidus Gleichgewichts-Mineralassoziation Quarz-Mullit-Kalifeldspat. Die Liquidustemperatur dieser Mineralassoziation liegt bei  $985^\circ\text{C}$ , dem ternären Eutektikum (E) mit 9,5 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$ , 10,9 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 79,6 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ . Bei allen Keramikprodukten, die bei Temperaturen oberhalb  $985^\circ\text{C}$  gebrannt wurden, hat sich diese Mineralassoziation eingestellt. Das ist bei allen Scherben, in denen das Mineral Mullit enthalten ist, der Fall, d.h. daß für diese Scherben eine Brenntemperatur von  $T \geq 985^\circ\text{C}$  angenommen werden muß.

In den meisten Scherben ist die Mineralvergesellschaftung Quarz + Muskovit + Kalifeldspat vorherrschend, was darauf hinweist, daß die Brenntemperaturen dieser Scherben deutlich unterhalb von  $900^\circ\text{C}$  lagen. Der Koexistenzbereich dieser Mineralassoziation ist ebenfalls im Diagramm eingezeichnet. Er koinzidiert zum größten Teil mit dem Feld der stabilen Mineralkoexistenz Mullit-Kalifeldspat-Quarz und ragt auch z.T. in das Koexistenzfeld Leucit-Mullit-Kalifeldspat hinein.

Die Mineralasoziation Quarz-Muskovit-Kalifeldspat kann deshalb bei  $T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht stabil existieren. Bei einer Temperatur von ca.  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ - $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und 1 atm Druck würde der Muskovit mit dem Metakaolinit unter Bildung von Mullit + Kalifeldspat + Quarz (Quarz, Cristobalit) nach folgender Reaktion zu reagieren beginnen:



Die Brenntemperatur der Keramikprodukte mit der Mineralasoziation Quarz + Muskovit + Kalifeldspat lag, wie es aus den DTA-Aufnahmen hervorgeht, zwischen  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Innerhalb dieses Temperaturbereiches und bei Atmosphärendruck hätte der Muskovit mit dem Quarz unter Bildung von Andalusit und Kalifeldspat nach der schematischen Reaktion



reagieren müssen. In keiner der untersuchten Scherben wurde das Mineral Andalusit nachgewiesen. Obwohl die erforderliche Bildungstemperatur des Andalusits erreicht wurde, blieb die Andalusitbildung offensichtlich aus reaktionskinetischen Gründen (geringe Reaktionszeit) aus, was auf eine Begrenzung des Brennprozesses auf maximal 24 Stunden hinweist.

### Chemische Untersuchung

Die mineralogische Phasenzusammensetzung kann zwar wichtige Hinweise über die Brennbedingungen keramischer Produkte liefern, ist aber für deren Zuordnung in Kulturräumen und Epochen wenig geeignet. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß aus einem tonigen Rohstoff, in Abhängigkeit von den Brennbedingungen unterschiedliche Mineralkoexistenzen möglich sind, die zu inadäquaten Rückschlüssen bezüglich der räumlichen und zeitlichen Zuordnung führen können. Andererseits können Tone aus verschiedenen Regionen, bei mehr oder weniger vergleichbaren Brenntemperaturen, äquivalente Mineralasoziationen liefern, was zu mehrdeutigen Interpretationen veranlassen kann. Die röntgenographisch und lichtoptisch erfaßbaren Mineralzusammensetzungen sind deshalb als Indikatoren für die Zuordnung von historischen Keramikprodukten in Abstammungsprovinzen nur bedingt geeignet.

Im Gegensatz dazu spiegelt die chemische Zusammensetzung keramischer Objekte weitgehend den Chemismus der tonigen Rohstoffe wieder. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß keine gravierenden Verschiebungen des Chemismus durch unkontrollierte Magerung mit nicht tonigen Zuschlägen sowie während der Bodenlagerung erfolgte. Solche sekundären Einflüsse verursachen in der Regel eine nicht reproduzierbare Streuung der analytischen Daten und damit auch Fehlinterpretationen.

Durch die Analyse einer großen Anzahl von Keramikscherben und den Einsatz von möglichst vielen und gut homogenisierten Proben kann die statistische Sicherheit des analytischen Datenmaterials erheblich gesteigert werden. Das führt in der Regel zu konsistenten und reproduzierbaren analytischen Datensätzen. Aus solchen Datensätzen lassen sich durch die chemographische Darstellung von binären und ternären Elementkorrelationen mögliche regionalcharakteristische Bereiche definieren und innerhalb dieser potentielle Gruppierungen erkennen.

Die chemische Zusammensetzung der Scherben aus Speyer wurde durch die Bestimmung von insgesamt 21 Haupt- und Spurenelementen mit der ICP-OES quantifiziert und die analytischen Daten wurden mit Hilfe geochemischer und statistischer Kriterien bearbeitet und interpretiert. Eine Zusammenfassung der Haupt- und Spurenelementkonzentrationen der einzelnen Keramikscherben aus Speyer ist in tabellari-

Statistische Daten der Hauptelemente

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
Sum	5137.34	1254.56	240.20	93.31	1.34	48.24	40.53	177.84	18.04	53.59	126.92
Mean	71.35	17.42	3.34	1.30	0.02	0.67	0.56	2.47	0.25	0.74	1.76
Standard deviation	4.80	3.45	1.91	0.29	0.01	0.30	0.27	0.50	0.11	0.18	1.73
Standard error	0.57	0.41	0.23	0.03	0.00	0.04	0.03	0.06	0.01	0.02	0.20
Lower 1% confidence	70.19	16.59	2.87	1.23	0.02	0.60	0.50	2.35	0.22	0.70	1.34
Lower 5% confidence	70.42	16.76	2.97	1.24	0.02	0.61	0.51	2.37	0.23	0.71	1.43
Upper 5% confidence	72.28	18.09	3.71	1.35*	0.02	0.73	0.62	2.57	0.27	0.78	2.10
Upper 1% confidence	72.51	18.26	3.80	1.37	0.02	0.74	0.63	2.59	0.28	0.79	2.18
Median	71.58	17.58	2.82	1.29	0.01	0.67	0.51	2.45	0.21	0.76	1.20
Lower quartile	68.37	15.04	2.22	1.17	0.01	0.40	0.38	2.05	0.18	0.64	0.48
Upper quartile	74.40	19.87	3.30	1.43	0.02	0.87	0.66	2.85	0.30	0.85	2.07
Interquartile range	3.01	2.41	0.54	0.13	0.01	0.24	0.14	0.40	0.06	0.11	0.80
Minimum	59.63	10.14	1.61	0.65	0.01	0.13	0.18	1.50	0.13	0.38	0.05
Maximum	80.52	24.19	10.41	2.16	0.07	1.59	1.49	3.69	0.64	1.38	6.58
Number of cases	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00
Hammonic mean	71.02	16.72	2.75	1.23	0.01	0.52	0.45	2.37	0.22	0.70	0.42
Geometric mean	71.19	17.08	2.98	1.26	0.02	0.60	0.51	2.42	0.23	0.72	1.01

Statistische Daten der Spurenelemente

	Sr(ppm)	Zn(ppm)	V(ppm)	Dr(ppm)	Cu(ppm)	Ni(ppm)	Be(ppm)	Co(ppm)	Zr(ppm)	Li(ppm)	Ba(ppm)
Sum	7526.05	3710.19	9110.43	10020.57	1735.64	6364.19	219.26	303.74	4198.28	7097.05	30168.74
Mean	104.53	51.53	126.53	139.17	24.11	88.39	3.05	4.22	58.31	98.57	419.01
Standard deviation	34.59	26.52	43.77	58.97	10.59	38.82	1.05	3.77	19.58	38.66	129.60
Standard error	4.08	3.13	5.16	6.95	1.25	4.57	0.12	0.44	2.31	4.56	15.27
Lower 1% confidence	96.17	45.12	115.96	124.93	21.55	79.01	2.79	3.31	53.58	89.23	387.70
Lower 5% confidence	97.84	46.40	118.07	127.78	22.06	80.89	2.84	3.49	54.53	91.10	393.96
Upper 5% confidence	111.21	56.66	134.99	150.57	26.15	95.89	3.25	4.95	62.09	106.04	444.06
Upper 1% confidence	112.88	57.94	137.11	153.42	26.66	79.77	3.30	5.13	63.04	107.91	450.32
Median	104.73	45.18	112.73	119.67	21.88	79.91	2.78	3.52	64.49	89.68	396.29
Lower quartile	83.92	31.37	94.62	102.51	15.80	62.62	2.29	1.23	38.65	71.35	323.54
Upper quartile	121.54	68.47	163.79	157.20	30.39	96.95	3.53	5.46	75.19	118.35	495.85
Interquartile range	18.81	18.55	24.59	27.35	7.30	17.16	0.62	2.12	18.27	23.50	86.15
Minimum	37.85	9.89	43.42	77.56	7.80	37.59	1.52	0.33	18.31	32.73	202.60
Maximum	209.57	125.11	225.15	386.62	51.78	262.90	7.86	19.81	91.65	212.27	740.06
Number of cases	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00
Hammonic mean	92.01	39.32	112.58	122.77	20.04	76.54	2.77	1.86	50.35	83.67	380.67
Geometric mean	98.54	45.25	119.39	129.88	21.97	81.89	2.90	2.87	54.54	91.18	399.63

Tab. 4 Durchschnittschemismus und statistische Daten der untersuchten Keramik aus Speyer.

scher Form als Anhang beigefügt. Der Durchschnitts-Chemismus der Gruppe sowie einige relevante statistische Kennwerte werden in der Tabelle 4 präsentiert.

Die untersuchte Keramik zeigt bezüglich der Hauptelemente einen weitgehend homogenen Chemismus, während einige der Spurenelemente einen etwas breiteren Streubereich aufweisen. Die Konzentrationsverteilung der Haupt- und Spurenelemente innerhalb dieser Keramikgruppe wird in der Abbildung 6 dokumentiert. Durch die logarithmische Darstellung der Konzentrationsverteilung der Elemente werden vorhandene Gruppierungstendenzen besser erkennbar. Die Balken neben den Verteilungen stellen den Mittelwert sowie die Verteilungsschiefe der Daten dar. Einige der Hauptelemente und die meisten der Spurenelemente lassen unterschiedlich ausgeprägte Konzentrations-Klassenbildungen erkennen. So liefert das Eisen gemäß Abbildung 7 insgesamt vier Scherbenklassen mit unterschiedlichen Konzentrationsbereichen, wobei die größte Klasse aus 59 Scherben besteht. Die statistisch verbliebenen restli-

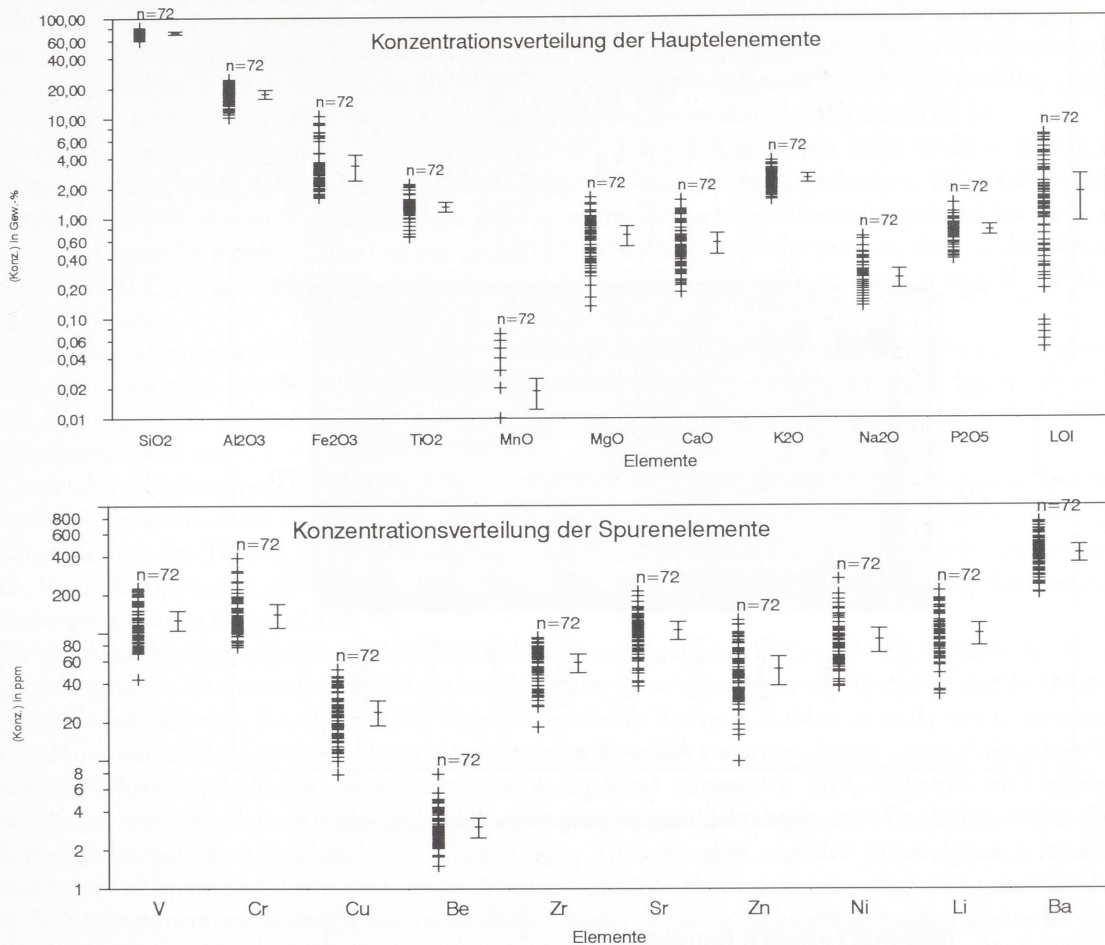


Abb. 6 Konzentrationsverteilung der Haupt- und Spurenelemente der untersuchten Keramikscherben aus Speyer.

chen zwölf Scherben verteilen sich in drei kleinere Konzentrationsklassen. Auf Grund der Eisenkonzentration werden die Scherben also in eine große und drei kleine Gruppen getrennt, wobei die kleinste Gruppe mit nur einer Scherbe vertreten ist.

Dagegen verteilen sich die Scherben auf Grund der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen fast gleichmäßig auf vier Hauptklassen, wobei eine Scherbe mit 25,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine fünfte Klasse definiert. Die größte Klasse besteht aus 22 Scherben mit einer Durchschnitts- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von 17,13 Gew.-%.

Auf Grund der Hauptelementkonzentrationen deuten sich also schwache Gruppierungen der Keramikscherben an. Dies wird auch bei Betrachtung der Verteilung der darstellenden Punkte der Scherben im binären  $\text{TiO}_2$ - $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ -Korrelationsdiagramm erkennbar (Abb. 8).

Während der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt der meisten Scherben innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches (1,0-1,5 Gew.-%) schwankt, führt die Streuung der  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ -Konzentrationen (1,7-4,0 Gew.-%) zu einer deutlichen Gruppierung der Scherben. Wie aus der Steigung (b) der Regressionsgeraden und aus dem Korrelationskoeffizienten hervorgeht (Abb. 8), besteht kein unmittelbarer geochemischer Zusammenhang zwischen der  $\text{TiO}_2$ - und der  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ -Konzentration der Scherben. Diese Gruppierungstendenz zeigt, daß diese Speyerer Keramik eine chemisch heterogene Keramikgruppe darstellt. Zwar deutet die weitgehend enge Schwankungsbreite der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration der meisten Scherben auf eine mehr oder weniger homogene Verteilung der  $\text{TiO}_2$ -Komponente (Rutil, Anatas) innerhalb der abgebaut-

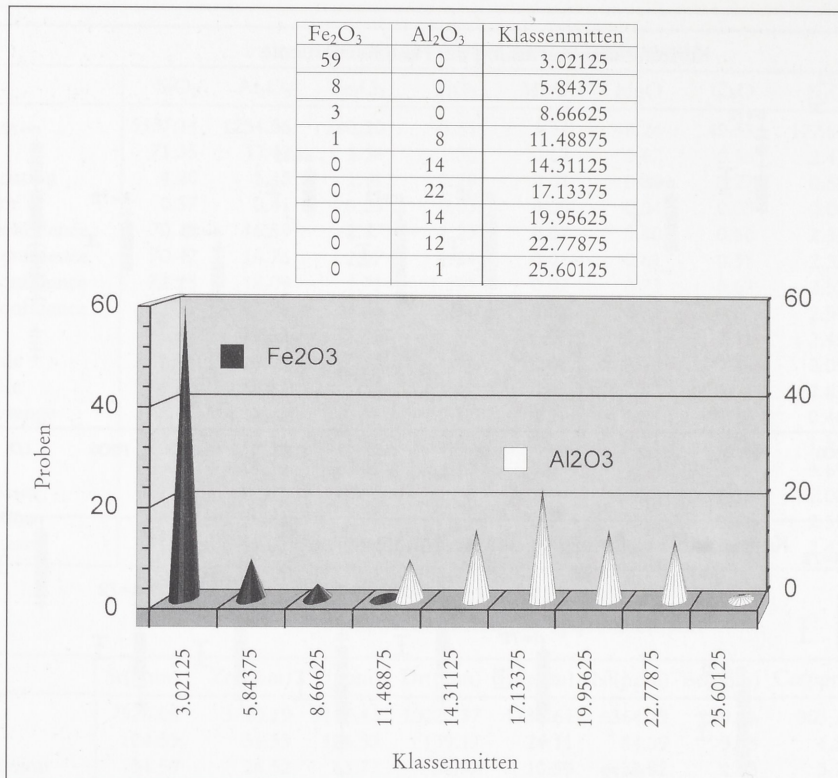


Abb. 7 Klassenverteilung der Keramik aus Speyer.

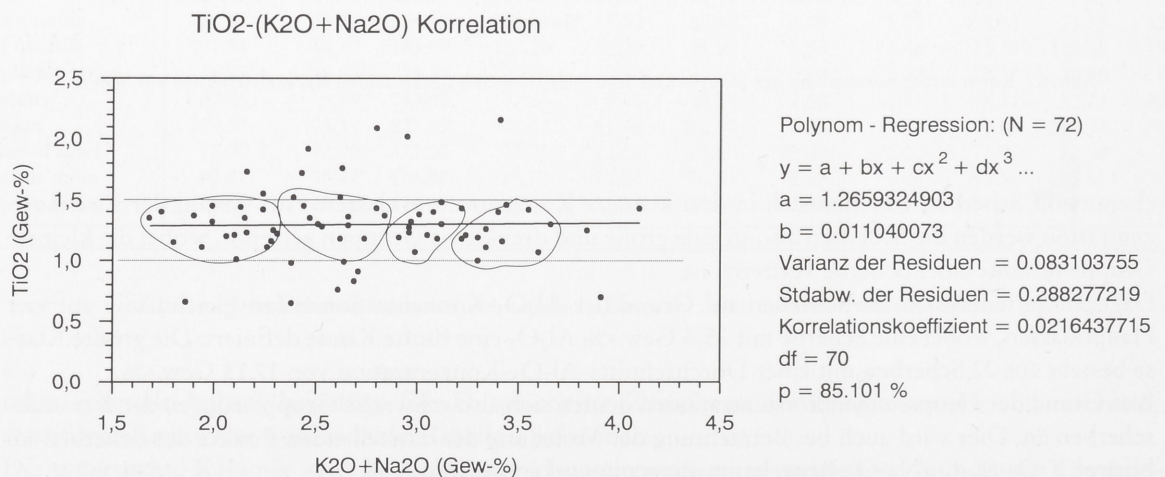


Abb. 8 Verteilung der darstellenden Punkte der Scherben aus Speyer.

ten Kaolinlagerstätte hin; dagegen dürfte die relativ breite Streuung der Alkalien hauptsächlich auf die inhomogene räumliche Verteilung der alkalihaltigen, nicht argillitischen Mineralphasen (Feldspäte, Muskovitglimmer) im Rohstofflager zurückzuführen sein, was auch durch die unterschiedlichen Gehalte dieser Minerale in den einzelnen Scherben zum Ausdruck kommt.

Eine Veränderung des Chemismus durch sekundäre Behandlung (feldspat- und/oder muskovitglimmerhaltige Magerungszuschläge, Schlämmen des Rohstoffes) des tonigen Rohstoffes wäre ebenfalls hier denkbar, ist aber nicht realistisch, da die Streuung der Alkalikonzentration recht gleichmäßig und unabhängig (Korrelationskoeffizient = 0.0) von der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration in den Scherben ist.

Betrachtet man die Verteilung der darstellenden Punkte der Scherben mit Hilfe ternärer Konzentrationssysteme, so zeigt sich hier ebenfalls eine schwache Gruppierung der Scherben. Diese Clusteringstendenzen treten aber nur dann deutlich hervor, wenn die ternären Darstellungsbereiche stark vergrößert dargestellt werden. Die chemographischen Darstellungsbereiche der Scherben in den ternären Systemen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(CaO+MgO)-(K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) und  $\text{TiO}_2$ -(CaO+MgO)-(K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) sind in der Abbildung 9 gegeben.

In beiden Systemen sind bei der 100%-igen ternären Darstellung keine eindeutigen Gruppierungen der Scherben erkennbar. Erst bei starker Vergrößerung der ternären Darstellungsbereiche deutet sich in beiden Systemen eine schwache Gruppendifferenzierung in Richtung hoher (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)-(CaO+MgO) Konzentrationen an.

Diese schwache Gruppentrennung in dem System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(CaO+MgO)-(K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) ist, wie bereits erwähnt, hauptsächlich auf die unterschiedlichen Alkaligehalte der Scherben zurückzuführen. Bei starker Vergrößerung des  $\text{TiO}_2$ -(CaO+MgO)-(K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)-Systems deutet sich eine, subjektiv vorgenommene, Vierer-Gruppierung der Scherben an, die auch in diesem Fall durch die Streuung der Alkalikonzentrationen zustande kommt (Abb. 9).

Da die Alkalikonzentration in den kaolinitischen Tonen hauptsächlich durch die Gehalte der di- und trioktaedrischen Tonminerale (Illit, Montmorillonit usw.) sowie der Minerale Muskovit und Feldspat bestimmt wird, bedeutet das, daß für die Herstellung dieser Keramik Kaolinrohstoffe mit unterschiedlichen Tonmineral/(Muskovit+Feldspat)-Verhältnissen eingesetzt wurden. Diese unterschiedlichen Tonmineral/(Muskovit+Feldspat)-Verhältnisse, bei weitgehend konstanten  $\text{TiO}_2$ -Gehalten sind erklärbar, wenn man annimmt, daß entweder innerhalb einer über längere Zeit abgebauten Kaolinlagerstätte räumliche Inhomogenitäten bezüglich der alkalihaltigen Tonmineralen und der Mineralphasen Muskovit und/oder Feldspäte und damit auch in der Alkalienkonzentration existierten, oder wenn mehrere lokale Tonvorkommen mit schwach unterschiedlicher Mineralogie als Rohstofflieferanten dienten.

Die beobachteten Unterschiede in der mineralischen und damit auch in der chemischen Zusammensetzung der Scherben könnte möglicherweise als ein Hinweis dafür betrachtet werden, daß die Rohstoffgewinnung entweder an verschiedenen lokalen Lagerstätten oder aber an mehreren Stellen der gleichen, mineralisch inhomogenen Lagerstätte erfolgte. Sie kann aber auch durch einen langzeitigen Abbau an einem Lagerstättenbereich interpretiert werden. In allen drei Fällen würden sich räumliche Verteilungsgradienten der leicht mobilisierbaren alkalihaltigen Mineralphasen durch schwache Gruppierungstendenzen bemerkbar machen.

Die weitgehend konstante  $\text{TiO}_2$ -Konzentration der meisten Scherben unterstützt jedoch zunächst die Annahme einer lokalen Keramikproduktion, wobei der größte Teil dieser Keramikware von mehreren, möglicherweise in verschiedenen Zeitabschnitten tätigen Töpfereien produziert wurde, welche den benötigten Rohstoff aus verschiedenen Gruben eines lokalen Tonlagers oder aus verschiedenen lokalen Tonvorkommen mit ähnlicher Mineralzusammensetzung bezogen.

Die Annahme, daß für die Produktion dieser Keramik tonige Rohstoffe eingesetzt wurden, die aus verschiedenen »lokalen« Tonvorkommen ähnlicher Mineralzusammensetzung stammen, wird durch die Betrachtung des ternären Systems  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ - $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$  bekräftigt (Abb. 10). In diesem ternären Darstellungssystem verteilen sich die 72 untersuchten Keramikscherben in mehrere Gruppen. Bezeichnend ist hierbei die Tatsache, daß die Streubreite der Darstellungsparameter  $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$  für die meisten Scherben sehr gering (13-20%) ist.

Dagegen streut der Wert der Darstellungsparameter  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  für diese Scherben sehr stark (etwa 25-60%).

Da das  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis mit guter Näherung das (Quarz/Tonmineral)-Verhältnis der eingesetzten Tonrohstoffe wiedergibt, kann die vorhandene starke Streuung der  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Werte bei weitge-

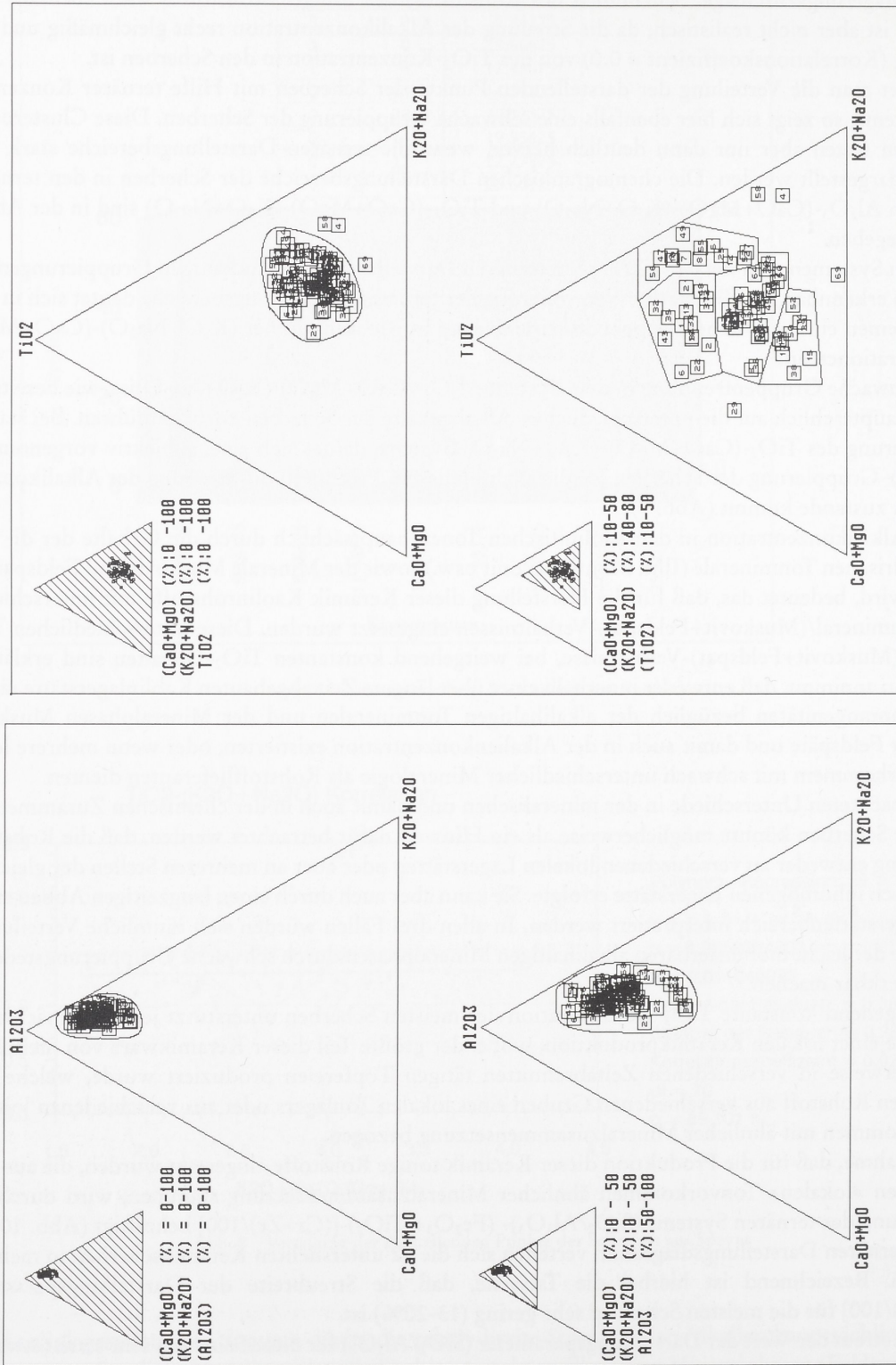


Abb. 9 Ternäre Verteilung der Scherben in den Systemen:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $\text{CaO}+\text{MgO}$ )-( $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ) und  $\text{TiO}_2$ -( $\text{CaO}+\text{MgO}$ )-( $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ ).



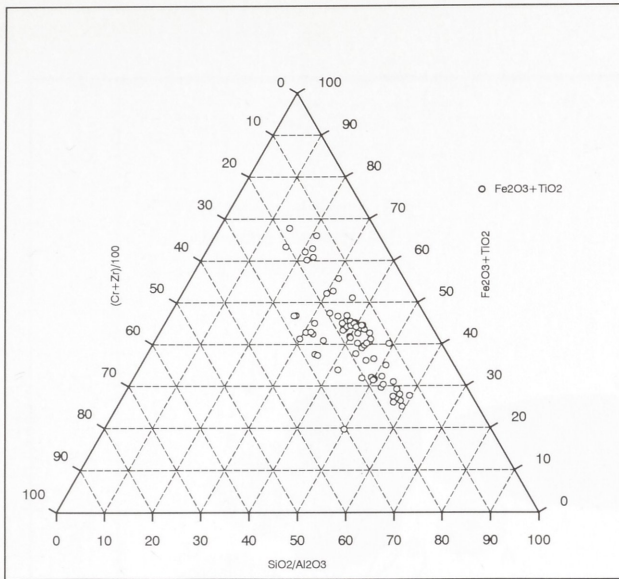


Abb. 10 Darstellung der untersuchten Scherben im ternären System  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ - $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$ .

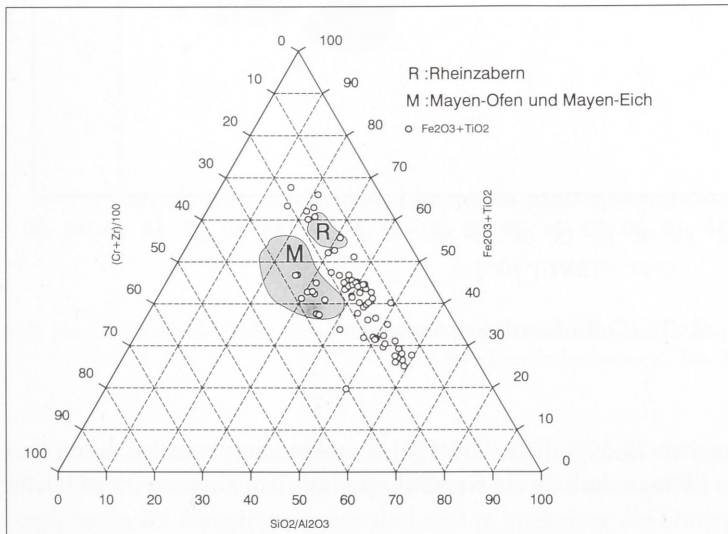


Abb. 11 Vergleichende Darstellung der untersuchten Speyerer Keramik mit den Keramik-Referenzgruppen aus Mayen-Ofen, Mayen-Eich und aus Rheinzaubern.

hend konstanten  $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$ -Werten, als Indiz für den Abbau mehrerer »lokaler« Tonvorkommen angesehen werden.

Die  $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$ -Projektionswerte einiger Scherben fallen mit 20-30%  $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$  deutlich außerhalb des für die meisten Scherben charakteristischen Bereiches von 13-20%  $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$ . Es ist deshalb anzunehmen, daß diese Scherben nicht von den erwähnten »lokalen« Tonen hergestellt wurden und deshalb nicht – wie oben zunächst angenommen – zusammen mit dem übrigen Material als lokale Produkte zu betrachten sind.

Um Anhaltspunkte über eine mögliche Provenienz der untersuchten Scherben zu erhalten wurden im obigen ternären System die Darstellungsfelder der Referenz-Keramikgruppen von Mayen-Ofen (65 Scherben), Mayen-Eich (40 Scherben) und Rheinzaubern (50 Scherben) projiziert (Abb. 11).

Im ternären System  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ - $[(\text{Cr} + \text{Zr})/100]$  koinzidieren die darstellenden Felder der Keramikgruppen aus Mayen-Ofen und Mayen-Eich vollständig unter Bildung eines relativ großen Mayener-Keramikfeldes (M), während alle Scherben der Terra Sigillata-Keramik aus Rheinzaubern ein eng geschlossenes Feld (R) bilden.

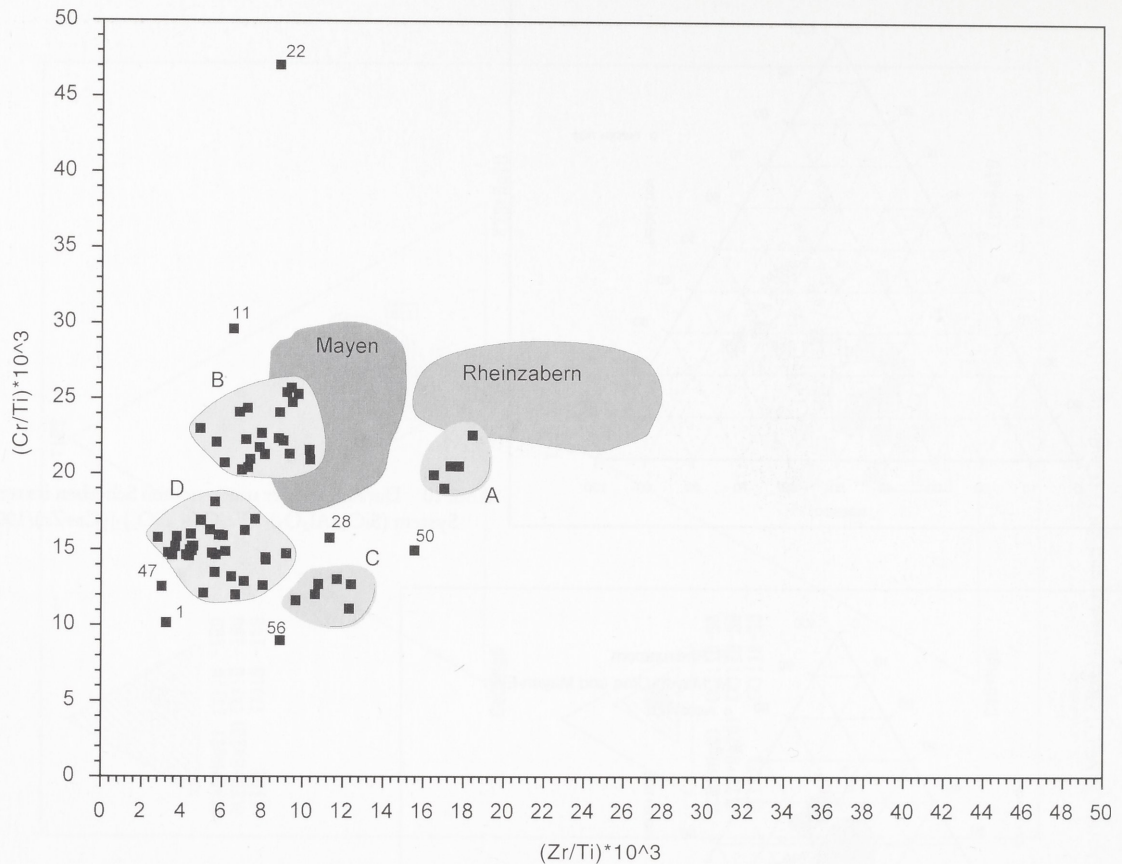


Abb. 12 (Zr/Ti)-(Cr/Ti)-Korrelationsdiagramm.

Alle Speyerer Scherben, die mit Werten von 20-30%  $[(Cr+Zr)/100]$  charakterisiert werden, fallen eindeutig in das Mayener Keramikfeld; sie können deshalb als Keramikware aus der Mayener Produktion betrachtet werden.

Einige Scherben (5-7 Stück) liegen im Bereich des Rheinzaberner Feldes, was Ihre mögliche Abstammung aus dortigen Produktionsstätten dokumentiert.

Für die restlichen Scherben, die außerhalb der beiden Referenzbereiche liegen, ist eine zuverlässige Provenienzangabe auf Grund des uns z. Z. zur Verfügung stehenden Datenmaterials nicht möglich. Diese Keramik wird von uns vorläufig als eine Ware betrachtet, die möglicherweise aus lokalen Produktionsstätten innerhalb des Speyerer Raumes stammen kann.

Um mögliche geochemische Clusterungen innerhalb der Gruppe deutlich erkennbar zu machen eignen sich solche Spurenelemente, die in den argillitisierten Gesteinen chemisch immobile Mineralphasen bilden, sich deshalb in den Tonlagern anreichern und durch sekundäre Lösungsprozesse nicht beeinflusst werden. Solche Mineralphasen wären z.B. die akzessorischen Minerale Zirkon ( $ZrSiO_4$ ), Chromit  $[(Fe, Mg) Cr_2 O_4]$ , Rutil ( $TiO_2$ ), um nur einige zu nennen.

Da die Gehalte dieser chemisch resistenten Minerale in den Tönen durch die petrologische Art des tonifizierten Ausgangsgesteines bestimmt werden, können sich die Konzentrationen dieser Minerale in genetisch unterschiedlichen Tönen signifikant unterscheiden.

Die Durchschnittsgehalte dieser Mineralphasen und damit auch die Konzentrationen der entsprechenden Spurenelemente variieren in der Regel innerhalb eines genetisch primären Tonlagers nur geringfügig. Die einzelnen Konzentrationswerte können jedoch um den Durchschnittswert räumlich stark schwanken.

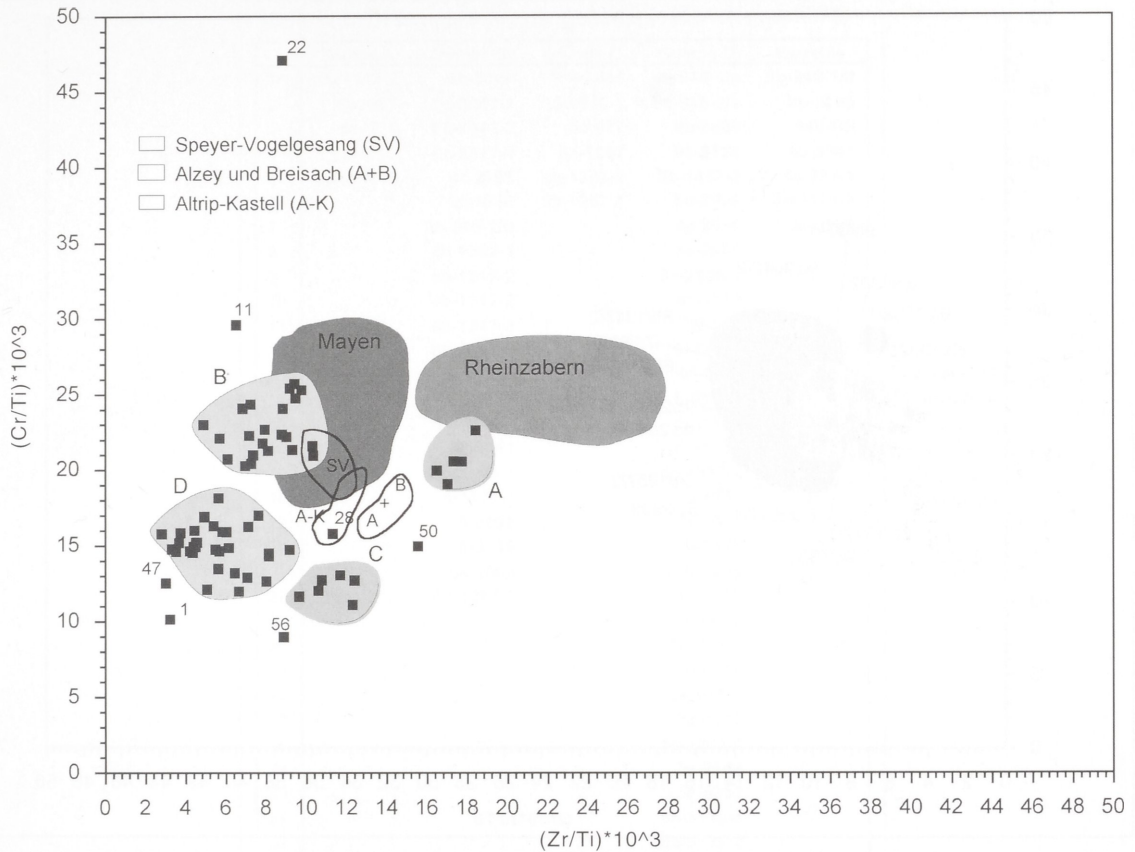


Abb. 13a Darstellende Felder einiger Keramikgruppen Mayener Art im (Zr/Ti)-(Cr/Ti)-Korrelationsdiagramm. – Zur Numerierung der »Einzelscherben« vgl. Tab. 5-8.

ken, was durch die inhomogene räumliche Verteilung dieser Mineralphasen in der Lagerstätte verursacht wird. Der zu erwartende Inhomogenitätsgrad wird um so größer sein, je niedriger die Gehalte dieser Mineralphasen im Ausgangsgestein sind und je intensiver die Umlagerung (Transport) des primären tonigen Materials war. Elementkonzentrationen von immobilen Mineralphasen sind deshalb als Gruppendiskriminanzparameter besonders gut geeignet.

Um mögliche Gruppierungen der Keramikscherben deutlicher zu visualisieren, wurden die auf die Titankonzentration (Ti) normierten Cr- und Zr-Konzentrationen der einzelnen Scherben miteinander korreliert und graphisch dargestellt (Abb. 12). In der derselben Abbildung sind auch die darstellenden Bereiche der Mayener (Mayen-Ofen) sowie der Rheinzaberner Keramik (Terra Sigillata) zum Vergleich projiziert.

Bei dieser binären Korrelation findet eine eindeutige Aufspaltung der Scherbengruppe in vier Untergruppen statt. Einige Scherben lassen sich keiner der großen Gruppierungen zuordnen. Die mit D und B bezeichneten Gruppen sind die dominierenden, während die mit A und C signierten Felder nur aus wenigen Scherben bestehen.

Während zwischen den einzelnen Gruppen keine Koinzidenz stattfindet, überlagert sich die Scherbengruppe B zum Teil mit dem Mayener Feld, was eine mögliche Abstammung der darin liegenden Scherben aus der Mayener Produktion vermuten läßt.

In der Abbildung 13a sind zusätzlich auch die charakteristischen Felder für die archäologisch als »Mayener Art« bezeichneten Keramikgruppen aus Altrip-Kastell, Alzey, Breisach sowie aus Speyer-Vogelgesang (6.-7. Jh.; »1. Lieferung«) eingetragen (Kritsotakis 1986).

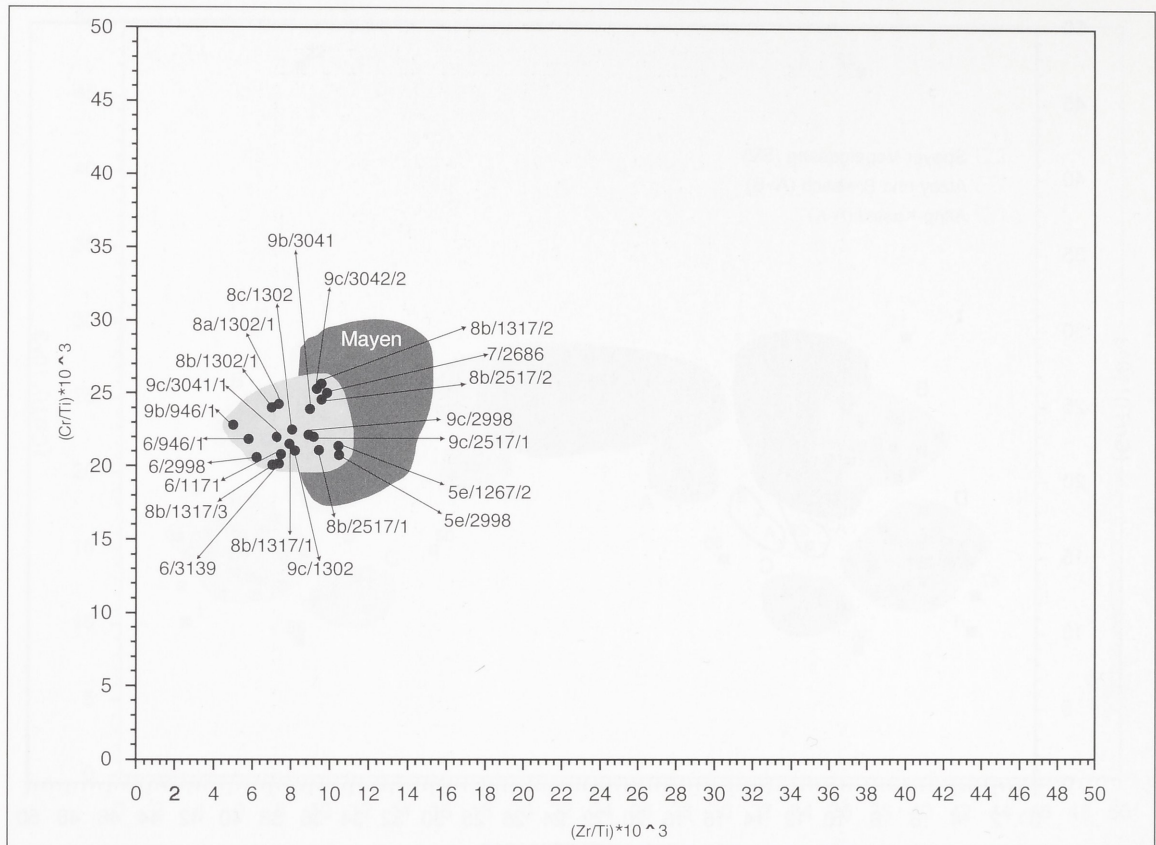


Abb. 13b Ausschnitt aus Abb. 13a: Scherbenkennzeichnung der B-Keramikgruppe im (Zr/Ti)-(Cr/Ti)-Korrelationsdiagramm.

Es findet keine Überlagerung der definierten Speyerer Scherbengruppen mit den Gruppen aus Breisach und Alzey sowie Altrip-Kastell statt, was als Indiz für eine provinzspezifische Produktion dieser Keramik bewertet werden kann. Lediglich in den Darstellungsbereich der Keramikgruppe Speyer-Vogelgesang (1. Lieferung), welcher voll im Mayener Feld liegt, fallen zwei Scherben der Gruppe B.

Die Position der einzelnen Scherben der Gruppe B innerhalb des dargestellten Bereiches ist in der Abbildung 13b eingetragen. Für die innerhalb des Überlagerungsbereiches der Gruppe B mit dem Feld Mayen-Ofen enthaltenen Scherben könnte eine Abstammung aus der Mayener Produktion in Betracht kommen. Die Tatsache jedoch, daß Scherben der gleichen archäologischen Gruppe, wie z.B. der archäologischen Gruppe 9c oder 8b, sowohl innerhalb wie auch außerhalb des Überlagerungsbereiches liegen, und daß die Gruppe B in sich einen relativ kleinen Darstellungsbereich bildet, kann als ein Hinweis dafür angesehen werden, daß die Keramikware der Gruppe B trotz gewisser geochemischer Ähnlichkeit, nicht aus der Mayener Produktion, sondern aus lokalen Produktionsstätten des Speyerer Raumes stammt.

Die Abbildungen 12 und 13 a.b belegen die bereits geäußerte Ansicht, daß die untersuchten Keramikscherben eine inhomogene Ware repräsentieren, die sich aus mindestens zwei großen und zwei kleinen homogenen Gruppen zusammensetzt. D und B sind Produktgruppen unbekannter Provenienz, die vermutlich in verschiedenen Töpferwerkstätten des Speyerer Raumes aus lokalen tonigen Rohstoffen hergestellt wurden. Die übrigen Scherbengruppierungen können ebenfalls als unabhängige lokale Keramikgruppen charakterisiert werden.

Es ist aber nicht möglich zu entscheiden, ob die Werkstätten zeitkonform oder zeitversetzt produziert haben. Die Zuordnung der einzelnen Scherben zu den chemischen Gruppen sowie deren prozentualer Gruppenanteil sind in der Abbildung 14 angegeben.

(Cr/Ti)-(Zr/Ti)-Gruppierung der Scherben (Scherbenzahl 72)					
	Gruppe A	Gruppe B	Gruppe C	Gruppe D	Einzelne
1	5f-1313-2	9b-3041	7-2986	9b-946-1/a	9b-946-1/b
2	5f-2997	9c-3041-1	5c-946-1	9b-946-2/a	8b-3133
3	5e-733	9c-3041-2	5c-977	9b-2989	946-RB
4	5c-1313	9c-2517-1	5c-1267	9b-3139	8a-3041
5	5a-2986-2	9c-2998	5c-1343-2	8b-1367-2	5c-737-1
6		9c-1032	5b-1267-1	8b-2998	5c-1171-3
7		9b-946-2/b		8c-2986	5c-2549
8		8b-1302-1		8a-2986	
9		8b-1317-2		8a-2998-1	
10		8b-1317-2		8a-1313	
11		8b-1317-3		5f-737	
12		8b-2517-1		5f-946-1	
13		8b-2517-2		5f-1188	
14		8c-1302		5d-1171	
15		8a-1302-1		5d-1317	
16		7-3041		5d-3139	
17		6-946-1		5c-1339-2	
18		6-1171-1		5c-1333	
19		6-2998		5b-946	
20		6-3139		5b-1343	
21		5e-2998		5b-2998	
22		5e-1267-2		5b-3133	
23				5a-737-2	
24				5a-737-1	
25				5a-746	
26				5a-946-2	
27				5a-3133	
28				5a-1267-2	
29				5a-2549	
30				5a-3032	
31				5a-3139-1	
32				5a-3139-2	

Abb. 14 Gruppenzugehörigkeit der Scherben der Speyerer Keramik: A (6,9%), B (30,6%), C (8,4%), D (44,4%), Einzelne (9,7%). – Zur teilweise im Text verwendeten fortlaufenden Numerierung dieser Scherben vgl. Tab. 5-8.

Die Scherbengruppe D umfaßt 44,4% der untersuchten Scherben, während die Gruppe B 30,6% der Scherben enthält. In den Gruppen A, C und Einzelne sind 25 % der Scherben konzentriert. Diese Gruppen sind jedoch in sich nicht konsistent und lassen Untergruppierungen erkennen. Mögliche Untergruppierungen und der chemische Verwandtschaftsgrad der einzelnen Scherben zueinander wurden mit Hilfe der Clusteranalyse mit den Variablen (Cr/Ti) und (Zr/Ti) für alle Scherben untersucht.

Das Ergebnis wird in den Abbildungen 15, 16, 17 und 18 dokumentiert.

Mit Hilfe dieses Dendrogrammes werden einige Untergruppierungen deutlich erkennbar. So bestehen die Gruppe D aus drei und die Gruppe B aus zwei Untergruppen, innerhalb derer weitere kleinere Gruppen definierbar sind.

Zwecks eindeutiger Zuordnung wurden die Gruppenbereiche des Dendrogramms stark vergrößert dargestellt und die jeweiligen Gruppenscherben tabellarisch zusammengefaßt (Abb. 16). Dabei sind die Ähnlichkeitsbeziehungen der Scherben zueinander deutlich erkennbar. So wird die Scherbe 50, die in der Abbildung 12 zu keiner der Gruppen gehört und deshalb als »Einzel« bezeichnet wird, bei der Clusterung mit einer geringen Signifikanz mit der Gruppe A vereinigt.

Die »Einzel«-Scherbe 56 wird erwartungsgemäß der Gruppe C zugeschlagen. Es zeigt sich außerdem, daß der Ähnlichkeitsgrad zwischen der Gruppe A und C sehr gering ist. Dokumentiert wird außerdem, daß die Gruppe C aus kleinen Untergruppen besteht, die sich jedoch nicht signifikant unterscheiden. Die Zugehörigkeit der Scherben zu der jeweiligen Gruppe wird in den Tabellen 5 und 6 angegeben.

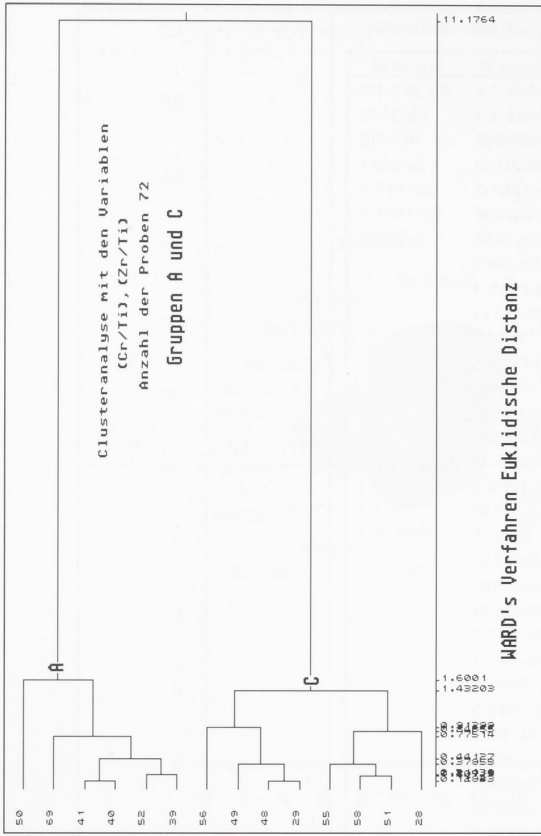


Abb. 16

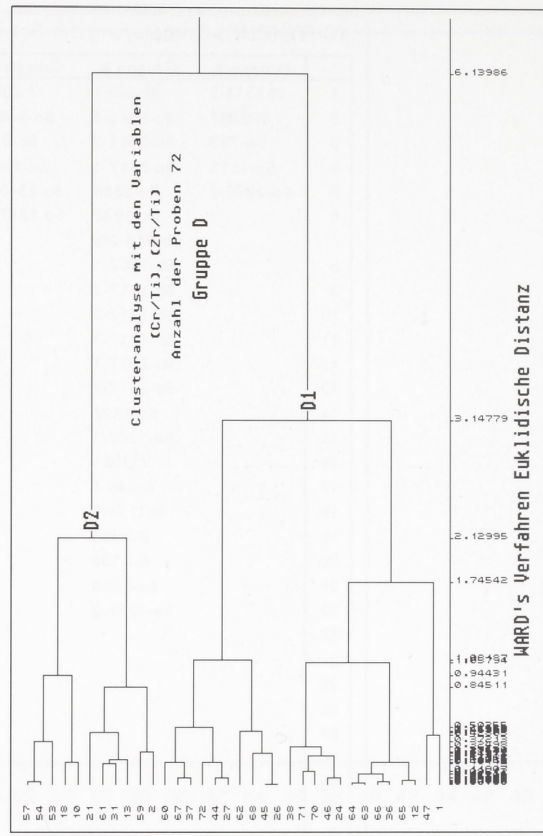


Abb. 18

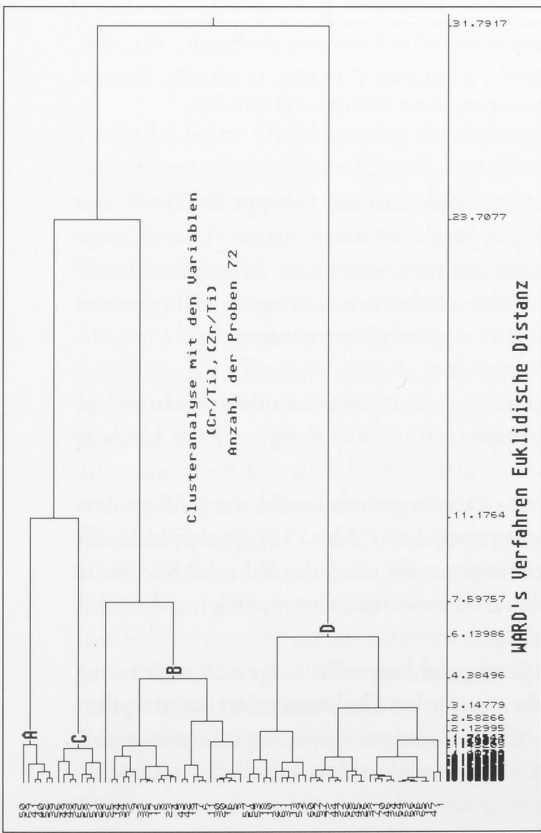


Abb. 15

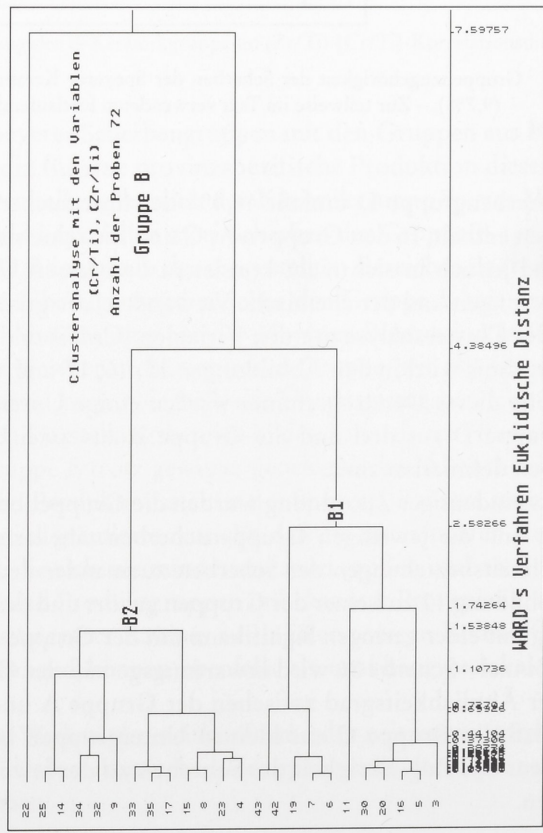


Abb. 17

Abb. 15-18 Dendrogramme der Clusteranalyse. Mit A, B, C und D sind alle chemisch diskriminierten Scherbengruppen erfasst. – Zur Nummerierung der Scherben vgl. Tab. 5-8.

Scherben No.	Scherbenbezeichnung
50	5c/1171/3
69	5b/2986/2
41	5e/737
40	5f/2997
52	5c/1313
39	5f/1313/2

Tab. 5 Scherben der Gruppe A.

Scherben No.	Scherbenbezeichnung
56	5c/2549
49	5c/977
29	7/2986
55	5c/1343/2
58	5b/1267/1
51	5c/1267
28	8a/3041

Tab. 6 Scherben der Gruppe C.

Scherben No.	Scherbenbezeichnung
22	R.B./946
25	8a/1302/1
14	8b/1302/1
34	6/2998
32	6/946/1
9	9b/946/1/a
33	6/1171/1
35	6/3139
17	8b/1317/3
15	8b/1317/1
8	9c/1302
23	8c/1302
4	9c/3041/1
43	5e/1267/2 M
42	5e/2989 M
19	8b/2517/1 M
7	9c/2998 M
6	9c/2517/1 M
11	8b/3133
30	7/2986 M
20	8b/2517/2 M
16	8b/1317/2 M
5	9c/3041/2 M
3	9b/3041 M

Tab. 7 Scherben der Gruppe B.

Scherben No.	Scherbenbezeichnung
57	5b/946
54	5c/3133
53	5c/3139/2
18	8b/1367/2
10	9b/946/2
21	8b/2998
61	5b/3133
31	8a/1313
13	9b/3139
59	5b/1343
2	9b/946/2b
60	5b/2998
67	5a/1267/2
37	5f/946/1
72	5a/3139/2
44	5d/1171
27	8a/2998/1
62	5a/737/2
68	5a/2549
45	5d/1317
26	8a/2986
38	5f/1188
71	5a/3139/1
70	5a/3032
46	5d/3139
24	8c/2986
64	5a/746
63	5a/737/1
66	5a/3133
36	5f/737
65	5a/946/2
12	9b/2968
47	5c/737/1
1	9b/946/1b

Tab. 8 Scherben der Gruppe D.

Die Verteilung der übrigen Scherben in den geochemischen Gruppen B und D ist in den Abbildungen 17, 18 und in den Tabellen 7 und 8 gegeben.

Die Scherbengruppe B scheint relativ inhomogen zu sein. Sie besteht aus den zwei Untergruppen B1 und B2, die sich wiederum aus mehreren Gruppierungen zusammensetzen. Bemerkenswert ist hier, daß alle

Archäologische Gruppen														
Chem. Gruppen	5a	5b	5c	5d	5e	5f	6	7	8a	8b	8c	9b/1	9b/2	9c
A	1	0	2	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0
B	0	0	0	0	2	0	<b>4</b>	1	1	<b>7</b>	1	1	<b>1</b>	<b>5</b>
C	0	1	4	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
D	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	0	3	0	0	<b>3</b>	2	1	<b>3</b>	2	0
Einzelne	0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0

Tab. 9 Korrelation der archäologischen (nach Schenk 1998, siehe unten) und chemischen Keramik-Gruppen des späten 7. bis 11. Jahrhunderts aus der Siedlung von »Speyer Vogelsang«. Angegeben ist die Anzahl der untersuchten Scherben der jeweiligen archäologischen Gruppe, die in eine der chemischen Gruppen fallen. Für den Fall, daß alle oder der überwiegende Teil der untersuchten Scherben einer archäologischen Gruppe sich in einer chemischen Gruppe konzentrierten, ist die Zahl »fett« eingetragen.

#### Archäologische Keramik-Gruppen/Warenarten (nach Schenk 1998)

Ware 5: Ältere, gelbrtöne Drehscheibenware Hellchromgelb gebrannte Keramik mit einer oft fleckig grauschwarzen bis braungrau verfärbten Oberfläche und einer Magerung aus opakem, weißem Quarzsand.

– Var. 5a):

Grob pockige Oberfläche; mittelstarke Magerung in mittlerer bis grober Korngröße; Scherbenhärte 4-5 (nach Mohs).

– Var. 5b):

Kreidige Oberfläche, auf der die grobe Magerung sichtbar ist; mittlere bis geringe Magerung bei mittlerer bis grober Korngröße; Scherbenhärte 3-4 (nach Mohs).

– Var. 5c):

Kreidige Oberfläche; starke, jedoch feine bis sehr feine Magerung; wenig zerklüfteter, relativ dichter Bruch; Scherbenhärte 2-4 (nach Mohs).

– Var. 5d):

Oberfläche ist angesintert, wirkt oft glänzend (gelegentlich mit hellgrauem Schleier) und hat pockig hervortretende Körnchen; Magerung aus Quarzsand mittlerer Größe in geringer bis mittlerer Menge; Bruch sehr splittig und dicht; sehr hart gebrannt; Scherbenhärte 7-8 (nach Mohs).

– Var. 5e):

Sehr körnige Oberfläche; starke Magerung mit feiner bis mittlerer Korngröße; sehr hart gebrannt, Scherbenhärte 8-9 (nach

Mohs), wegen der Ähnlichkeit mit Ware 9c evtl. identisch mit unbemalten Scherben der »Pingsdorfer Ware«.

– Var. 5f):

Oberfläche blättert oft in Schichten ab; kaum erkennbare Magerung; Bruch stark schiefrig und zerklüftet; sehr weicher Brand, Scherbenhärte 1-2 (nach Mohs).

Ware 6: Mayener, steinzeugartige Ware

Oberfläche leicht glänzend versintert, grobpockig und steinzeugartig. Magerung in kleinen Mengen grober Korngröße aus schwarzgrauen, blaugen und gelben, kalkigen Partikeln von bis zu 5 mm Größe, die die Oberfläche auch durchbrechen können; Bruch splittig und dicht; sehr hart gebrannt, Scherbenhärte 7-8 (nach Mohs).

Ware 7: Streifengeglättete, grauschwarze Keramik

Kreidige, grauschwarze Oberfläche mit Glätstreifen, feine Magerung; schwach poröser, zerklüfteter Bruch von hellgrauer Farbe, zum Teil mit schwarzem Kern; mäßig harter Brand.

Ware 8: Ältere, grautönige Ware

Drehscheibenkeramik mit mattgrauer bis grauschwarzer, vereinzelte braunlichrer Oberfläche und auffälliger Magerung aus weißem, opakem Quarzsand.

– Var. 8a)

Kreidige Oberfläche, im unteren Gefäßteil unregelmäßig streifig geglättet; feine Magerung in mittlerer bis starker Menge.

Bruch wenig zerklüftet und porös; Scherbenhärte 2-3 (nach Mohs).

– Var. 8b)

Feinkörnige Oberfläche; mittelstarke Magerung bei feiner bis mittlerer Korngröße; Bruch zerklüftet und porös; Scherbenhärte 4-5 (nach Mohs).

– Var. 8c)

Rissige Oberfläche mit gelegentlich dunkelgrauem Schimmel, manchmal leicht gesintert; Magerung aus eckigem, weißem Quarz; Bruch splittig und porös, gelegentlich mit rötlichem Kern; hart gebrannt, Scherbenhärte 5-6 (nach Mohs).

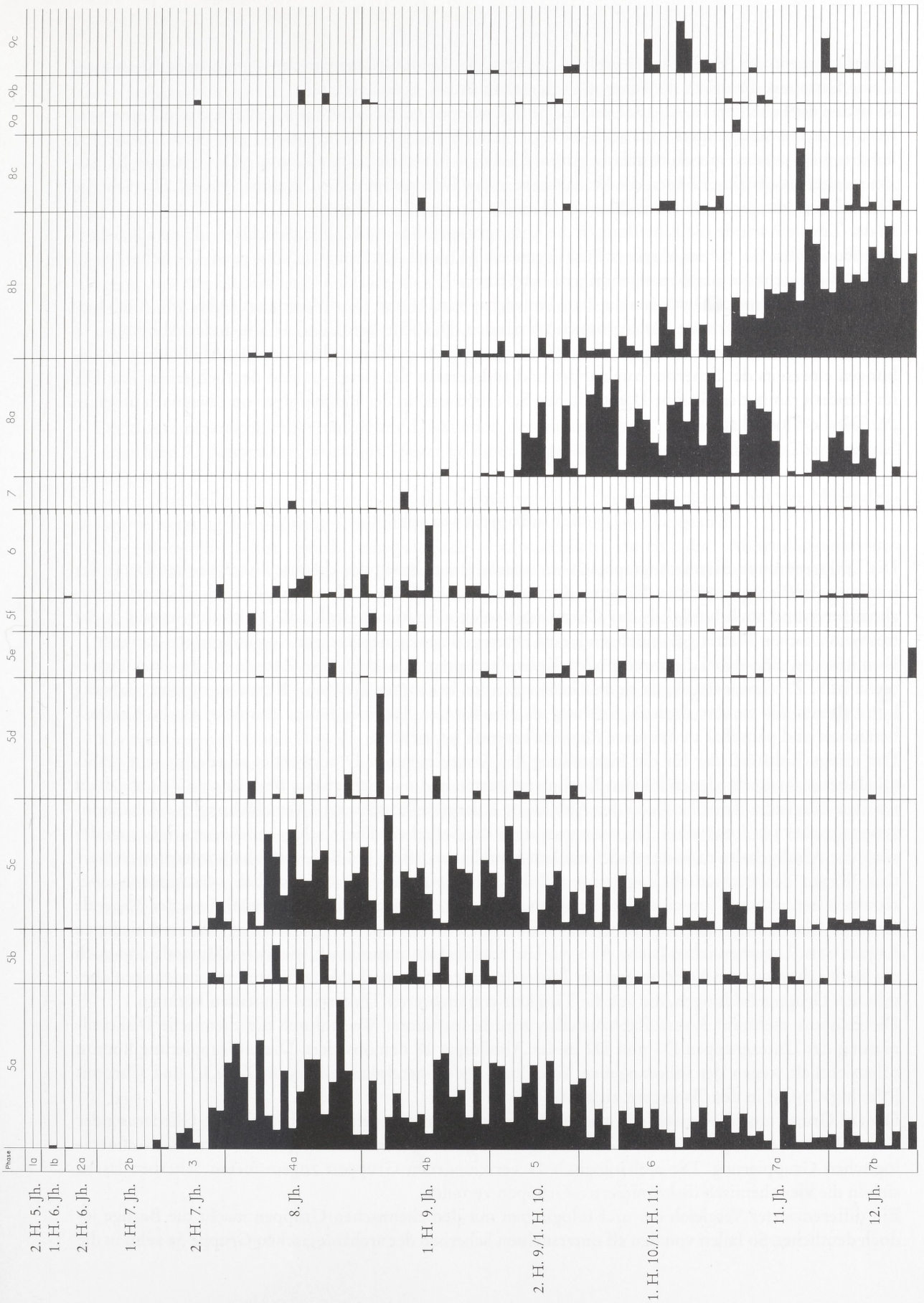
Ware 9: Rotbemalte Ware

– Var. 9b)

Hellchromgelb gebrannte Drehscheibenware mit kreidiger Oberfläche, die eine fast mattgraue Farbe haben kann; geringe bis mittlere Magerung aus zumeist feinem Quarzsand; hart gebrannt, Scherbenhärte 5 (nach Mohs). = »Rotbemalte Elsässer Ware«. – Die zur Analyse eingereichten Scherben wurden von den Ausgrabern in eine ältere und jüngere Gruppe unterteilt.

– Var. 9c) Hellchromgelb gebrannte Drehscheibenware mit feinpockiger, griesartiger Oberfläche, zum Teil leicht gesintert; starke Magerung aus Quarzsand feiner bis mittlerer Größe; Scherbenhärte 7 (nach Mohs). = »Pingsdorfer Ware«.





Scherben, die in der Abbildung 13 im Feld der Mayener Keramik liegen, in der Untergruppe B1 als zwei kleine Gruppen, die durch die Scherbe 11 getrennt werden, assoziiert sind.

So bilden die Scherben 43, 42, 19, 7 und 6 eine Subgruppe und die Scherben 30, 20, 16, 5 und 3 eine weitere; zu diesen Subgruppen wird auch die als Einzelscherbe geltende Scherbe 11 gerechnet. Die beiden Subgruppen werden mit einer relativ guten Ähnlichkeitswahrscheinlichkeit zur Untergruppe B1 zusammengefaßt. Analog können die Verhältnisse in der Untergruppe B2 diskutiert werden. Die Scherbe 22 wird mit sehr geringem Ähnlichkeitsgrad an die Gruppe B angehängt.

In der Tabelle 7 wurde die Einteilung in die Untergruppen B1 und B2 berücksichtigt, indem alle Scherben der Gruppe B1, die im Mayener Feld liegen, ein M hinter der Kennzahl aufweisen. Die Scherben 22 und 11 sind nicht als gruppenzugehörig zu betrachten.

In der Scherbengruppe D werden die zwei Untergruppen D1 und D2 differenziert (Abb. 18). Auch hier sind weitere kleine diskrete Untergruppen vorhanden. Die Scherben 1 und 47, die in der Abbildung 13 als Einzelscherben erscheinen, sind als zur Untergruppe D1 gehörend definiert. Die Ähnlichkeitsbeziehungen einerseits der Scherben zueinander und andererseits der Gruppen sind deutlich erkennbar. Die im Dendrogramm der Gruppe D enthaltenen Scherben sind in der Reihenfolge von oben nach unten in der Tabelle 8 aufgelistet.

### Schlußbetrachtungen

Die Diskussion und die chemographisch-statistische Betrachtung der chemisch-analytischen Daten der in dieser Arbeit untersuchten Speyerer Keramik zeigte, daß diese Ware bezüglich des Hauptelementchemismus und auch bezüglich des Chemismus solcher Spurenelemente, die nicht vorwiegend in der tonmineralischen Matrix gebunden sind, eine heterogen zusammengesetzte Keramikgruppe darstellt.

Dominierend sind dabei die zwei großen Keramikgruppen B und D. Ihre Zuordnung zu einer Provenienz ist z. Z. nicht möglich, da sie mit keiner der uns bekannten Referenz-Keramikgruppen eindeutig koinzidieren. Sie werden deshalb vorläufig als eine für den Speyerer Raum charakteristische Keramik betrachtet und pauschal als *Speyerer Regionalkeramik* bezeichnet.

Der tonige Rohstoff, der für die Herstellung der Keramikgruppe D verwendet wurde, ist sehr wahrscheinlich aus verschiedenen lokalen Kaolinlagerstätten und möglicherweise über längere Zeit abgebaut worden. Ein Indiz dafür ist die in der Abbildung 8 dargestellte schwache Verschiebung der Alkalikonzentration bei fast konstanter Titankonzentration der Scherben. Diese schwache Konzentrationsänderung der Alkaligehalte kann durch den zeitlich-räumlichen Effekt des Rohstoffabbaus interpretiert werden. Wegen des vermutlich langjährigen Rohstoffbedarfs wurden offensichtlich verschiedene, aber räumlich benachbarte Tonmineralvorkommen bearbeitet. Die Konzentrationsverhältnisse der Minerale Kaolinit, Muskovit, Feldspäte und Quarz schwankten mehr oder weniger stark in den verschiedenen Lagern bzw. Lagerbereichen (siehe Abb. 4). Die Konzentrationsunterschiede dieser Minerale und auch die stark inhomogenen Verteilungen der Minerale einiger Spurenelemente führten zu eindeutigen chemischen Gruppenbildungen, die auf die Tätigkeit von mehreren Töpfereien hindeuten könnten.

Die Existenz mehrerer Rohstoffabbaustellen wird in markanter Weise durch die chemische Diskriminierung der Untergruppen D1 und D2 in der Abbildung 18 demonstriert. Diese Gruppierung kommt offensichtlich wegen der inhomogenen Verteilung der Mineralphasen Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) und Chromit  $[(Fe, Mg)Cr_2O_4]$  in den Tonlagern zustande.

Die auf Grund morphologisch-stilistischer Kriterien zu Grunde gelegte archäologische Gliederung der Keramikscherben zeigt bei erster Betrachtung keine gute Übereinstimmung mit der chemisch-mineralogischen Gruppierung. Die archäologisch 14 verschiedenen Gruppen zugeordneten Scherben lassen sich in die vier chemisch diskriminierten Gruppen verteilen.

Ein differenzierter Vergleich der archäologischen mit den chemischen Gruppen macht die Bezüge jedoch deutlicher. So fallen von den elf untersuchten Scherben der archäologischen Gruppe 5a zehn in die

chemische Gruppe D. In diese chemische Gruppe fallen noch vier der fünf Scherben der Gruppe 5b, fünf der sechs Scherben der Gruppe 8a sowie alle vier Scherben der Gruppe 9b/1. Hinzu kommen noch zwei von zehn Scherben der Gruppe 5c, drei von fünf der Gruppe 5f und zwei von neun der Gruppe 8b. Alle diese Scherben der chemischen Gruppe D wurden durch den gleichen lokalen Ton und möglicherweise von mehreren Töpfern hergestellt. Die hier enthaltenen unterschiedlichen archäologischen Gruppen stellen lediglich stilistisch-morphologische Kreationen innerhalb der gleichen Töpfereiregion dar, und entsprechen vermutlich einem diversifizierten Warenangebot. Eine zeitabhängige stilistische Entwicklung der Keramikproduktion wäre ebenfalls denkbar.

Aus der Datenmatrix der Tabelle 9 geht außerdem hervor, daß die untersuchte Speyerer Keramik vorwiegend aus Werkstätten stammt (Gruppen B und D) und unter Verwendung mineralogisch unterschiedlicher Kaoline produziert wurde. Es wurde dabei von allen zwei Werkstätten stilistisch unterschiedliche Ware angeboten, was durch die Vielfalt der archäologischen Gruppen belegt wird. Von Gruppen A und C kann dagegen nicht eindeutig auf bestimmte Werkstätten geschlossen werden.

- Die diagrammatische Präsentation und Diskussion der mineralogisch-geochemischen Daten der untersuchten 72 Keramikscherben aus Speyer erlauben folgende herstellungstechnische Charakterisierung dieser Keramik.
- Der größte Teil der untersuchten Keramikscherben wurde aus einem Kaolinton mit der Mineralzusammensetzung Tonminerale + Kalifeldspat ± Plagioklas + Muskovit hergestellt.
- Die Keramik selbst wird mineralogisch hauptsächlich durch die Mineralassoziationen  $Qz+Ml+Kf\pm H\ddot{a}$  und  $Qz+Mu+Kf\pm Pk$  charakterisiert, wobei die letzte Assoziation vorherrscht.
- Die Brenntemperatur der Keramik mit der Mineralassoziation  $Qz+Ml+Kf\pm H\ddot{a}$  lag im Temperaturbereich 950 °C-1050 °C, wobei die Brenndauer sehr wahrscheinlich nicht mehr als 24 Stunden betrug. Die Brennbedingungen waren schwach oxidierend (Existenz von Hämatit).
- Die Keramik mit der Mineralzusammensetzung  $Qz+Mu+Kf\pm Pk$  wurde bei einer Temperatur zwischen 700 °C und 800 °C und unter schwach reduzierenden Bedingungen gebrannt.
- Die Keramik setzt sich aus vier chemisch unterschiedlichen Gruppen zusammen, den zwei großen Keramikgruppen A und D sowie den kleinen Gruppen B und C.
- Die Keramikgruppen A und C sind nicht eindeutig einzuordnen.
- Die Keramikgruppen B und D können ebenfalls nicht eindeutig einer einzigen Provenienz zugeordnet werden. Sie stellen vermutlich für den Speyerer Raum regionalspezifische und mehr oder weniger konsistente Keramikgruppen dar. Innerhalb der Hauptgruppen lassen sich chemische Untergruppen diskriminieren. Diese weisen auf die Existenz mehrerer lokaler Töpfereien mit eventuell eigenen Rohstoffabbaustellen und vermutlich langer Abbautätigkeit hin. Aufgrund der Warendiversifizierung entstanden die zahlreichen archäologisch definierten Stilgruppen.
- Herstellungstechnisch handelt es sich bei der Gruppe D um schiebengedrehte und schwach *reduzierend* bis schwach *oxidierend* gebrannte Keramik.

# ANHANG

## Chemische Daten

### Hauptelemente in Gew.-%

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
9b-946-1	70.01	19.69	2.34	1.72	0.01	0.71	0.46	2.26	0.18	0.71	1.82
9b-946-2	70.40	18.65	1.94	1.42	0.01	0.65	0.65	2.03	0.21	0.93	2.99
9b-3041	60.24	24.19	3.15	1.28	0.01	0.89	0.90	2.33	0.19	1.05	5.64
9c-3041-1	67.90	20.71	3.30	1.43	0.01	0.86	0.44	2.65	0.15	0.74	1.70
9c-3041-2	63.71	23.63	3.50	1.36	0.01	0.82	0.51	2.48	0.19	0.87	2.79
9c-2517-1	68.56	20.51	2.19	1.40	0.02	0.59	0.60	1.57	0.17	0.76	3.51
9c-2998	74.21	16.17	2.28	1.45	0.01	0.37	0.28	2.27	0.17	0.61	2.08
9c-1032	77.16	14.05	2.33	1.35	0.01	0.41	0.29	2.28	0.18	0.56	1.28
9b-946-1	73.56	15.48	2.82	2.16	0.01	0.44	0.41	3.00	0.41	0.77	0.78
9b-946-2	77.20	13.64	2.15	1.52	0.01	0.29	0.34	2.07	0.32	0.82	1.53
8b-3133	71.72	18.40	3.64	1.73	0.02	0.63	0.49	1.94	0.21	0.77	0.32
9b-2986	74.62	15.95	2.20	1.38	0.01	0.64	0.33	2.82	0.19	0.60	1.15
9b-3139	78.53	11.49	1.86	1.32	0.01	0.39	0.47	1.77	0.22	0.66	3.18
8b-1302-1	71.23	13.84	6.32	1.00	0.05	1.18	0.63	2.70	0.60	0.97	1.37
8b-1317-1	68.45	15.93	6.70	1.07	0.04	1.40	1.07	2.95	0.64	0.83	0.80
8b-1317-2	68.29	22.13	2.91	1.16	0.01	0.75	0.45	2.13	0.15	0.86	1.04
8b-1317-3	62.91	21.49	7.19	1.26	0.04	1.59	0.61	2.94	0.40	0.87	0.57
8b-1367-2	70.47	15.94	5.91	1.55	0.01	0.60	0.62	1.90	0.34	0.74	1.78
8b-2517-1	63.59	20.18	7.09	1.21	0.05	1.35	0.66	2.83	0.41	1.05	1.46
8b-2517-2	68.16	22.50	2.96	1.30	0.02	0.87	0.40	2.32	0.19	0.97	0.19
8b-2998	79.38	12.36	1.99	1.35	0.01	0.47	0.30	1.96	0.19	0.61	1.29
946-R-B	76.51	10.14	1.61	1.37	0.01	0.31	0.96	1.70	0.20	0.68	6.33
8c-1302	66.74	22.45	2.73	1.32	0.02	1.19	0.53	2.81	0.16	0.87	1.07
8c-2986	61.50	23.63	6.65	1.46	0.06	1.13	0.72	3.06	0.38	0.95	0.34
8a-1302-1	80.52	10.98	2.81	1.01	0.01	0.39	0.23	1.95	0.16	0.51	1.35
8a-2986	69.27	19.46	2.77	1.30	0.01	0.88	0.46	3.38	0.29	0.74	1.32
8a-2998-1	73.00	16.05	2.89	1.42	0.02	0.68	0.42	3.28	0.26	0.70	1.18
8a-3041	73.94	12.57	2.41	1.30	0.02	0.49	0.89	2.82	0.30	0.86	4.27
7-2986	74.38	12.05	1.66	1.15	0.01	0.49	1.13	1.64	0.15	0.79	6.43
7-3041	69.12	15.32	4.48	0.99	0.01	0.65	0.93	2.45	0.19	0.85	4.88
8a-1313	73.69	17.69	2.10	1.52	0.01	0.72	0.41	2.47	0.15	0.73	0.39
6-946-1	67.42	17.23	8.77	1.92	0.02	0.54	0.44	2.26	0.20	0.82	0.23
6-1171-1	65.03	18.13	9.00	1.76	0.02	0.65	0.62	2.36	0.27	0.86	1.15
6-2998	59.63	22.16	10.41	2.02	0.03	0.98	0.60	2.71	0.23	0.98	0.07
6-3139	61.12	22.74	8.51	2.09	0.02	0.61	0.63	2.58	0.22	0.98	0.34
5f-737	66.16	19.29	3.05	1.29	0.03	0.68	1.17	2.45	0.21	1.12	4.42
5f-946-1	67.26	18.74	2.86	1.43	0.01	0.69	0.88	2.94	0.28	0.86	3.91
5f-1188	72.50	13.52	3.32	1.07	0.04	0.70	1.49	2.67	0.32	1.38	2.89
5f-1313-2	71.64	14.62	2.00	0.76	0.04	0.38	1.10	2.32	0.28	0.81	5.93
5f-2997	73.88	13.88	1.87	0.66	0.02	0.13	0.67	1.73	0.13	0.38	6.58
5e-733	77.60	15.44	1.65	0.65	0.01	0.26	0.22	2.22	0.16	0.61	1.07
5e-2998	71.04	17.86	4.46	1.25	0.02	0.39	0.78	1.84	0.45	0.76	1.02
5e-1267-2	71.70	19.10	3.03	1.35	0.01	0.50	0.38	1.50	0.17	0.68	1.47
5d-1171	72.41	18.30	2.76	1.37	0.03	0.63	0.66	2.65	0.19	0.79	0.09
5d-1317	67.36	22.64	2.78	1.18	0.02	0.89	0.59	2.91	0.19	0.84	0.50
5d-3139	68.83	21.69	2.53	1.23	0.01	0.91	0.50	2.77	0.19	0.73	0.52
5c-737-1	74.17	18.14	2.27	1.44	0.02	0.29	0.23	1.95	0.18	0.54	0.67
5c-946-1	78.74	12.32	1.92	1.20	0.02	0.33	0.46	1.92	0.14	0.82	2.06
5c-977	78.45	13.34	2.12	1.23	0.01	0.21	0.22	1.99	0.17	0.40	1.79

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	MnO	MgO	CaO	K2O	Na2O	P2O5	LOI
5c-1171-3	74.76	11.93	1.75	0.91	0.01	0.36	1.22	2.38	0.34	0.73	5.51
5c-1267	78.19	13.56	1.72	1.11	0.01	0.28	0.32	2.10	0.16	0.51	1.95
5c-1313	72.88	14.89	2.24	0.83	0.02	0.45	0.87	2.40	0.29	0.80	4.21
5c-1339-2	70.63	17.08	3.30	1.43	0.02	0.87	0.58	3.69	0.41	0.79	1.06
5c-1333	74.08	17.63	3.11	1.21	0.02	0.16	0.18	1.90	0.20	0.48	0.95
5c-1343-2	78.38	14.67	1.86	1.22	0.01	0.33	0.27	2.15	0.16	0.41	0.46
5c-2549	77.88	15.90	1.63	1.45	0.01	0.35	0.21	1.85	0.14	0.44	0.06
5b-946	73.04	17.31	2.94	1.40	0.02	0.73	0.36	3.12	0.28	0.64	0.05
5b-1267-1	74.47	16.56	2.94	1.11	0.02	0.36	0.24	2.89	0.44	0.43	0.44
5b-1343	66.02	23.09	3.47	1.48	0.01	1.02	0.57	2.93	0.19	0.85	0.25
5b-2998	69.36	20.22	2.70	1.25	0.01	1.04	0.45	3.45	0.39	0.75	0.27
5b-3133	71.73	18.62	2.99	1.40	0.02	0.83	0.47	2.87	0.22	0.68	0.08
5a-737-2	76.89	15.19	2.50	0.98	0.02	0.70	0.38	2.17	0.21	0.55	0.32
5a-737-1	70.44	20.04	2.82	1.18	0.02	0.95	0.61	2.56	0.18	0.79	0.31
5a-746	74.41	16.42	2.96	1.21	0.01	0.69	0.45	2.81	0.25	0.64	0.05
5a-946-2	71.40	18.09	2.89	1.18	0.01	0.82	0.58	2.93	0.30	0.74	0.97
5a-3133	71.52	17.53	3.19	1.19	0.02	0.79	0.51	2.57	0.34	0.63	1.61
5a-1267-2	68.99	19.07	2.80	1.16	0.01	0.89	0.51	3.07	0.35	0.80	2.24
5a-2549	68.06	21.56	2.58	1.27	0.01	1.01	0.67	2.82	0.14	0.81	0.95
5a-2986-2	73.09	16.22	2.82	0.70	0.07	0.95	0.73	3.40	0.51	0.45	0.95
5a-3032	71.28	17.88	2.43	1.19	0.01	0.78	0.43	3.04	0.26	0.68	1.91
5a-3139-1	71.08	18.64	2.94	1.18	0.01	0.84	0.34	2.45	0.17	0.69	1.56
5a-3139-2	74.85	16.05	3.43	1.11	0.03	0.44	0.35	1.76	0.18	0.51	1.22

Spurenelemente in ppm

	Sr	Zn	V	Cr	Cu	Ni	Be	Co	Zr	Li	Ba
9b-946-1	158.41	29.22	93.62	104.01	27.53	65.57	2.60	0.00	33.76	104.01	446.67
9b-946-2	192.81	31.92	80.01	102.53	24.27	58.15	2.40	1.53	43.50	69.08	616.47
9b-3041	129.85	73.82	173.82	184.45	41.92	105.31	2.70	5.73	68.30	86.09	470.33
9c-3041-1	99.96	30.68	217.74	189.70	42.39	80.00	2.23	0.33	61.69	86.60	262.27
9c-3041-2	109.53	69.86	199.00	207.11	44.40	127.78	2.88	10.41	75.50	108.63	299.74
9c-2517-1	83.76	17.20	170.79	186.15	30.31	58.16	1.52	0.00	76.39	109.15	280.56
9c-2998	59.52	46.59	225.15	193.94	38.79	79.81	2.18	5.28	76.91	82.04	205.98
9c-1032	67.48	50.11	166.61	171.67	30.99	37.59	2.31	0.00	65.94	73.19	232.99
9b-946-1	114.93	84.08	149.26	296.77	15.42	181.26	3.23	3.93	64.01	113.47	503.34
9b-946-2	130.36	45.25	85.78	147.47	20.71	94.56	2.70	3.38	65.29	78.80	459.29
8b-3133	79.92	18.93	216.20	306.03	38.09	138.48	1.81	0.00	68.25	99.07	246.58
9b-2986	115.92	31.89	101.95	120.34	45.86	70.06	2.79	1.49	35.15	104.28	467.86
9b-3139	92.78	39.82	83.31	94.28	21.96	59.41	2.65	2.37	52.95	63.29	473.58
8b-1302-1	70.32	82.30	130.21	144.63	26.62	87.84	2.66	2.17	41.48	113.13	310.56
8b-1317-1	87.26	87.48	149.46	138.91	27.47	94.95	3.06	3.03	50.55	124.40	340.67
8b-1317-2	96.26	57.94	214.41	179.06	51.78	85.99	2.14	2.51	66.15	86.45	234.94
8b-1317-3	121.42	91.17	165.47	152.54	25.64	133.04	3.51	14.51	53.04	177.09	387.93
8b-1367-2	175.33	43.60	167.47	157.71	23.11	97.20	2.53	0.00	71.47	160.56	400.22
8b-2517-1	119.82	97.31	149.83	154.15	22.28	118.91	3.39	4.93	67.98	154.15	388.79
8b-2517-2	95.00	50.53	212.23	192.24	24.70	109.15	2.47	3.82	74.11	120.15	278.48
8b-2998	116.52	34.46	96.06	101.65	19.17	87.87	2.24	4.01	65.26	87.01	376.90
946-R-B	113.78	41.31	68.93	386.62	27.17	262.90	1.83	4.77	72.90	48.16	731.26
8c-1302	117.57	43.58	173.41	179.08	29.28	101.91	2.27	5.56	63.33	57.20	349.54
8c-2986	158.55	24.76	140.83	129.02	18.17	94.04	3.43	0.00	29.53	183.31	397.52
8a-1302-1	37.85	60.34	101.63	147.52	21.79	102.78	2.23	4.82	44.28	64.01	273.01
8a-2986	116.50	43.34	111.99	131.09	30.47	96.33	4.12	5.77	38.83	112.42	536.37
8a-2998-1	90.22	30.85	108.31	134.52	24.59	91.85	3.59	4.27	51.72	76.31	533.45
8a-3041	77.98	36.79	95.75	122.72	12.96	80.70	2.99	2.61	88.85	54.98	740.06

	Sr	Zn	V	Cr	Cu	Ni	Be	Co	Zr	Li	Ba
7-2986	90.43	35.12	94.64	87.49	15.14	78.65	2.12	5.36	74.87	55.52	588.86
7-3041	63.00	125.11	166.52	149.15	38.73	140.02	4.94	19.81	58.10	55.65	465.26
8a-1313	154.63	35.30	126.48	116.95	15.38	93.34	2.77	5.24	64.97	118.03	472.12
6-946-1	85.33	75.29	196.02	252.82	39.89	168.28	2.99	2.85	66.04	75.82	443.82
6-1171-1	104.04	72.27	177.69	221.20	37.06	156.06	2.95	0.18	78.49	69.51	508.68
6-2998	119.99	116.02	204.43	250.28	45.61	199.52	3.95	3.13	74.62	81.87	713.41
6-3139	86.15	81.44	180.16	254.53	37.45	152.14	2.33	0.00	91.65	75.68	641.57
5f-737	148.97	56.19	113.47	114.78	18.30	92.56	3.94	6.21	35.07	89.08	607.66
5f-946-1	108.40	53.14	84.98	125.02	23.88	101.37	4.03	7.47	49.16	96.92	681.28
5f-1188	101.70	33.45	88.81	100.57	18.53	81.58	2.80	3.07	18.31	109.61	375.14
5f-1313-2	85.04	97.66	71.06	86.79	41.16	78.82	3.01	6.68	78.05	35.34	547.50
5f-2997	40.37	58.79	75.56	80.53	15.94	76.39	2.19	5.32	68.32	35.61	306.38
5e-733	99.66	46.98	43.42	80.20	22.78	40.58	3.46	1.23	69.76	34.64	538.64
5e-2998	209.57	57.22	162.11	156.69	19.07	73.47	2.62	1.71	78.02	172.73	392.27
5e-1267-2	72.90	9.89	192.71	174.08	34.95	75.20	1.79	0.00	83.94	118.66	202.60
5d-1171	113.13	96.45	128.84	130.51	19.53	96.69	7.86	15.96	48.35	161.95	333.42
5d-1317	135.26	50.69	141.59	118.93	24.13	69.94	4.75	4.63	35.09	212.27	394.80
5d-3139	140.29	15.72	108.39	107.47	12.25	55.24	2.70	0.00	26.35	145.83	376.72
5c-737-1	141.13	15.81	109.04	108.11	12.32	55.57	2.72	0.00	26.50	146.71	378.97
5c-946-1	74.90	35.83	73.51	85.99	19.65	61.03	2.24	8.55	76.51	67.96	330.56
9b-946-2	130.36	45.25	85.78	147.47	20.71	94.56	2.70	3.38	65.29	78.80	459.29
5c-977	50.04	28.35	94.59	85.54	16.44	49.32	2.07	0.60	71.72	79.58	247.80
5c-1171-3	96.17	43.84	71.38	81.02	26.16	38.79	1.84	0.00	84.92	61.28	647.23
5c-1267	41.59	27.03	79.85	84.42	18.92	66.12	2.12	5.95	83.17	62.38	397.15
5c-1313	84.71	114.55	97.71	98.91	42.36	75.81	3.54	6.31	82.31	32.73	555.92
5c-1339-2	118.59	100.13	116.28	125.97	34.15	107.28	5.61	12.23	79.13	124.35	512.18
5c-1333	47.81	47.57	102.91	103.38	13.89	75.12	2.40	1.18	59.58	81.25	237.85
5c-1343-2	61.55	24.71	78.02	80.99	11.44	80.08	2.08	3.66	90.60	66.58	313.45
5c-2549	96.89	24.40	89.40	77.56	9.91	61.61	1.84	1.69	77.56	81.18	316.52
5b-946	110.35	61.61	126.91	121.16	15.40	85.98	4.37	11.50	68.97	139.09	395.43
5b-1267-1	63.28	30.64	90.90	86.13	11.80	56.50	2.69	0.00	77.84	95.42	361.60
5b-1343	139.38	47.55	141.14	119.00	14.34	79.75	4.03	4.78	50.32	137.37	425.18
5b-2998	131.95	71.84	97.44	110.82	18.78	56.58	4.23	6.57	46.49	109.41	488.35
5b-3133	133.82	30.36	122.65	110.02	11.41	63.63	2.79	0.00	54.40	119.25	439.59
5a-737-2	71.26	48.80	95.27	106.63	14.98	49.06	3.05	4.39	33.57	78.49	294.34
5a-737-1	121.65	32.77	132.96	107.27	18.15	50.69	2.83	1.41	32.30	104.44	365.42
5a-746	100.27	35.61	116.91	109.88	15.70	60.68	3.51	3.05	33.50	108.24	388.92
5a-946-2	118.78	36.40	104.41	102.49	16.04	52.92	3.54	2.39	31.13	90.28	433.44
5a-3133	105.41	29.78	109.66	106.12	7.80	42.30	2.69	0.00	31.67	101.15	366.32
5a-1267-2	115.65	67.07	92.96	102.08	15.78	75.95	4.29	4.93	38.47	81.86	480.83
5a-2549	135.30	45.10	132.62	121.01	17.64	75.69	4.69	3.71	34.16	184.87	413.05
5a-2986-2	84.07	93.65	95.09	94.61	15.81	81.44	5.03	8.26	77.60	76.65	510.17
5a-3032	115.57	46.00	116.50	112.34	22.42	81.59	3.79	6.93	27.04	141.92	441.49
5a-3139-1	125.16	29.18	105.34	106.90	10.69	73.94	3.12	4.39	26.28	113.36	347.43
5a-3139-2	52.30	29.75	110.87	108.32	16.04	75.31	2.49	2.56	36.26	69.50	244.06

#### LITERATURVERZEICHNIS

Allen, R. and Hamroush, H. (1984): The application of geochemical techniques to the investigation of two predynastic sites in Egypt. pp. 67-77. In: *Archaeological Chemistry III*, Lambert, J. B. (Ed.), *Advances in chemistry*, series 205, ACS, Washington D.C.

Annis, B. N. and Jacobs, L. (1986): *Ethnoarchaeological Research. Pottery Production in Oristand (Sardinia). Relationships between raw materials, manufacturing techniques and artifacts.* Newsletter, Department of Pottery Technology, University of Leiden. The Netherlands, pp. 56-78.

- Blackman, M. J. (1984): Provenance studies of middle eastern Obsidian from sites in highland Iran. In: Lambert, J. L. (Ed.), *Archaeological Chemistry III, Advances in Chemistry, Series 205*, pp. 151-191, ACS, Washington D.C.
- Brooks, D., Bieber, Jr. A. M., Harbottle, G. and Sayre, E. V. (1974): Biblical studies through activation analysis of ancient pottery. pp. 48-80. In: *Archaeological chemistry*, Beck, C. W. (Ed.), *Advances in Chemistry, Series 138*, ACS, Washington D. C.
- Earnst, C. M. (1984): Thermal analysis of clays, minerals and coal. The Perkin-Elmer Corporation, Überlingen, pp. 1-78.
- Hrouda, B (1978): *Methoden der Archäologie: Eine Einführung in ihre naturwissenschaftlichen Techniken*. Beck-Verlag, München, pp. 392.
- Kempe, D. R. C. and Templeman, J. A. (1983): Techniques, pp. 26-52 In: *The petrology of archaeological artefacts*. Kempe, D. R. C. and Havrey, A. P. (Eds.). Clarendon Press.
- Kritsotakis, K. (1986): Mineralogische und geochemische Untersuchungen zur Charakterisierung Rheinaberner Terra Sigillata und rauhwandiger Keramik Mayener Art. *Jahrb. Röm.-Germ. Zentralmus.* 33, pp. 753-782.
- (1992): Mineralogische und geochemische Charakterisierung der prähistorischen Keramik aus Hellbrunnerberg bei Salzburg, p. 3. In: *Abstracts der Gemeinschaftlichen Tagung der Arbeitskreise Archäometrie und Denkmalpflege in München*. Klemm, D. D. und Burmester, A. (Eds.).
- Kritsotakis, K., Weidemann, K. und Von Platen, H. (1987): Geochemische-mineralogische Charakterisierung rauhwandiger Eifelkeramik. *Fort. Miner.* 65, Beiheft 1, pp. 111.
- Kritsotakis, K. und Werner, H. (1989): Chemisch-mineralogische Diskriminierung römischer Ziegelsteine aus Straßburg und Mirebeau (Frankreich). *Fort. Miner.* 65 Beiheft 1, pp. 104.
- Kromer, H. und Schüller, K.-H. (1974): Sindervorgänge bei Kaolinen und Tonen. *N. Jb. Miner. Abh.* 122, pp. 145-185.
- Maggetti, M. (1986): Majolika aus Mexiko – ein archäometrisches Fallbeispiel. *Fortschr. Miner.* 64, pp. 87-103.
- Maggetti, M. and Schwab, H. (1982): Iron age fine pottery from Châtillon-s-Glâne and the Heuneburg. *Archaeometry* 24, 1, pp. 21-36.
- Maggetti, M., Westley, H. and Olins, J. S. (1984): Provenance and technical studies of Mexican Majolika using elemental and phase analysis. In: Lambert, J. L. (Ed.), *Archaeological Chemistry III, Advances in Chemistry, Series 205*, pp. 151-191, ACS, Washington D.C.
- Matson, F. R. (1974): Archaeological ceramic study. Possibilities with a thermal gradient furnace, pp. 34-47. In: *Archaeological Chemistry*. Beck, C. W. (Ed.), *Advances in Chemistry, Series 138*, ACS, Washington D. C.
- Noll, W. (1976): Mineralogie und Technik der frühen Keramiken Großmesopotamiens. *N. Jahrb. Miner. Abh.* 127, 3, pp. 261-288.
- Nungässer, W., Maggetti, M. u. Stöckli, W. E. (1985): Neolithische Keramik von Twan – Mineralogische und Petrographische Untersuchungen. *Jahrb. Schweiz. Ges. Ur- und Frühgeschichte.* 68, pp. 6-39.
- Osborn, E. F. and Muan, A. (1964): Phase equilibrium diagrams of oxid systems. In: Levin, E. M., Robins, C. R. and McMurdie H. F. (Eds.), *Phase diagrams for ceramists. Advances in Chemistry, Series 63*, pp. 630-631.
- Peacock, D. P. S. (1970): The scientific analysis of ancient ceramics: a review. *World Archaeology* 1, pp. 375-389.
- Peters, T. J. u. Jenni, J. P. (1973): Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen. *Beitr. Geol. Schweiz. Geotech. Ser.* 50, pp. 1-59.
- Poppe, M. I. and Judd, M. D. (1977): *Differential Thermal Analysis*, p. 197. Heyden, London.
- Rands, R. L. u. Bargielski Weimer, M. (1992): Characterization of Ceramic Pastes. In: *Chemical characterization of ceramic pastes in archaeology*. Neff, H. (Ed.), *Monographs in World Archaeology* 7, pp. 31-58.
- Rapp, G. (1977): *Archaeological Geology*. *Geotimes* 22, p. 16.
- Riederer, J. (1976): Der gegenwärtige Stand der Archäometrie. *Berl. Beitr. Archäom.* 1, pp. 33-98
- (1985): Analytische Methoden in der kulturgeschichtlichen Forschung. In: *Analytiker Taschenbuch*, 5, pp. 1-275, Springer Verlag, Berlin.
- Schairer, J. F. and Bowen, N. L. (1955): The System  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . *Am. Jour. Sci.* 253, pp. 681-746.
- Schenk, H. (1998): Die Keramik der früh- bis hochmittelalterlichen Siedlung Speyer »Im Vogelgesang«. *Archäologische Forschungen in der Pfalz I*.
- Schmidt, H. (1981): Neuere Erkenntnisse über den Einfluß des Mineralbestandes auf die stofflichen Eigenschaften von grobkeramischen Massen und Erzeugnissen. *Fortschr. Miner.* 59, 2, pp. 227-266.
- Schmidt, H. u. Piltz, G. (1976): Veränderungen im grobkeramischen Scherben während des Garbrandes. *Keram. Z.* 28, 3, pp. 227-266.
- Schneider, G. (1978): Anwendung quantitativer Materialanalysen auf Herkunftsbestimmungen antiker Keramik. *Berl. Beitr. Archäom.* 3, pp. 63-122.
- (1991): Chemische Analysen römischer Keramik aus dem mittleren Rheingebiet. *Rei Cretariae Romanae Favtorvm Acta XXVII/XXVIII*, pp. 135-146.
- Schneider, G. u. Hoffmann, B. (1976): Bestimmung der Herkunft antiker Keramik (Terra Sigillata) mit Hilfe von

- Röntgenfluoreszenzanalysen. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 53, pp. 417-422.
- Schneider, G. u. Rother, A. (1991): Chemisch-mineralogische Untersuchungen völkerwanderungszeitlicher Keramik vom Runden Berg. In: K. Roth-Rubi, die scheibengedrehte Gebrauchskeramik vom Runden Berg. Der runde Berg bei Urach IX. Heidelberger Akad. Wiss. Komm. Alam. Altertumskunde, Schriften Bd. 15, pp. 190-223.
- Shepard, A. O. (1954): Ceramics for the archaeologist. Carnegie Institute of Washington, Pub. 609, Washington D. C., pp. 414.
- Smykatz-Kloss, W. (1974): Differential thermal analysis. Application results in Mineralogy., pp. 185, Springer Verlag, Berlin.
- Tite, M. S. (1972): Methods of physical examination in Archaeology. Seminar Press, pp. 389.
- Trojer, F., Obst, K.-H. u. Münchberg, W. (1981): Mineralogie basischer Feuerfest-Produkte. Applied Mineralogy 12, 1-172. Springer Verlag, Berlin.
- Wilson, A. L. (1978): Elemental analysis of pottery in the Study of provenance: A review J. Arch. Science 5, pp. 219-236.
- Worall, W. E. (1986): Clays and ceramic raw materials, pp. 239, Elsevier, London.