

CHARAKTERISIERUNG ANTIKER KERAMIK  
UND IHRER HERSTELLUNGSTECHNIKEN MIT  
MINERALOGISCHEN METHODEN AM BEISPIEL  
MAYENER GEBRAUCHSKERAMIK

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Mineralogie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Wenxing Xu  
geb. in Wuhan

Mainz, August 2012

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung:

## ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit, die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel verfasst zu haben.

Ich habe oder hatte die hier als Dissertation vorgelegte Arbeit nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht.

Ich hatte weder die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit noch Teile davon bei einer anderen Fakultät bzw. einem anderen Fachbereich als Dissertation eingereicht.

Mainz, August 2012

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Datenträger	5
Abbildung- und Tabellenverzeichnis	6
1. Einleitung	9
1.1 Archäologischer Hintergrund	9
1.2 Forschungsstand und Arbeitsziel	11
1.3 Probenmaterialien	13
1.4 Analytische Methoden	23
2. Charakterisierung der antiken Keramik	29
2.1 Chemische und mineralogische Untersuchungen der Mayener Gebrauchskeramik	
2.1.1 Phasenanalyse	29
2.1.1.1 Tonminerale und Magerungsmittel in antiker Keramik	29
2.1.1.2 Phasenanalyse mit XRD	31
2.1.1.3 Untersuchung des Magerungsmittels	32
2.1.3 Chemische Analyse	35
2.1.4 Diskussion und Schlussfolgerung	39
2.2 Differenzierungen der Mayener Keramik mit Referenzproben	43
2.2.1 Römisches Material	43
2.2.2 Mittelalterliches Material	45
2.2.3 Diskriminanzanalyse	48
2.2.3.1 Vergleich der Mayener Keramiken	49
2.2.3.2 Vergleich der Töpfereien Mayens mit Töpfereien anderer Lokalitäten	53
2.2.3.2.1 Auswertung der Daten zu römischen Töpfereien	53
2.2.3.2.2 Auswertung der Daten zu mittelalterlichen Töpfereien	54
2.2.4 Diskussion	56
2.3 Provenienzanalyse archäologischer Fund-Keramik durch Clusteranalyse	57
2.3.1 Clusteranalyse der Mayener Keramik	59
2.3.2 Identifizierung der Exportwaren	59
2.3.2.1 Westliche Exporte	60
2.3.2.2 Nordwestliche Exporte	63
2.3.2.3 Nördliche Exporte	65
2.3.2.4 Südöstliche Exporte	67
2.3.2.5 Südliche Exporte	69
2.3.2.6 Südwestliche Exporte	73
2.3.2.7 Proben aus dem Mayener Gräberfeld “Auf der alten Eich“	73
2.3.3 Verbreitung der Mayener Gebrauchskeramik	75
2.3.4 Diskussion	79

3. Brennexperiment zur Bestimmung der Brenntemperatur der Mayener Keramik aus den so genannten „Burggärten“	82
3.1 Bestimmung des Rohstoffs	82
3.2 Brennversuche und mineralogische Untersuchungen	84
3.2.1 Brennversuche	84
3.2.2 Infrarotspektroskopie	86
3.2.3 Differenz-Thermal-Analyse	88
3.2.4 Röntgendiffraktometrie	90
3.3 Rekonstruktion der Reaktionen während des Brands	91
3.4 Bestimmung der Brenntemperatur	96
3.4.1 Bestimmung der Brenntemperatur mit DTA	96
3.4.2 Bestimmung der Brenntemperatur mit XRD	98
3.5 Diskussion	100
4. Schlussfolgerung und Ausblick	102
Literatur	105
Anhang	113
Anhang 1: Korrekturfaktor zwischen den beiden chemische analytischen Methoden RFA und EMSA	114
Anhang 2: Ergebnisse der XRD-Messungen	115
Anhang 3: Ergebnisse der Diskriminanzanalyse	122
Anhang 4: Ergebnisse der Clusteranalyse	136
Anhang 5: IR-Spektren der im Brennexperiment hergestellten Keramikplätzchen	157
Anhang 6: DTA-Aufnahme der Keramik aus den „Burggärten“	159

# Kurzfassung

---

Mehr als hundert Jahre archäologischer Forschung haben gezeigt, dass in Mayen in römischer und mittelalterlicher Zeit eines der wichtigsten europäischen Produktionszentren für die Herstellung qualitativ vollere Gebrauchskeramik bestand. Im Rahmen dieser Studie wurden vier Befundkomplexe aus Töpfereisiedlungen vom 4. bis in das 14. Jahrhundert untersucht. Genauer handelt es sich um Keramik aus zwei spätantiken Brennanlagen des 4. Jahrhunderts im Bereich der Flur „Auf der Eich“ an den Straßen „Am Sonnenhang“ und „Frankenstraße“. Weiterhin konnte Material aus zwei Töpferofenfüllungen des 5. bis 9. Jahrhunderts analysiert werden, das 1975 auf dem Grundstück 55 an der „Siegfriedstraße“ in Brennanlagen entdeckt wurde. Hinzu kam Brenngut aus elf Töpferöfen des späten 8. bis 14. Jahrhunderts, welches in den so genannten „Burggärten“ der Genovevaburg von Mayen in den Jahren 1986/87 durch die archäologische Denkmalpflege in Koblenz geborgen wurde. Die mineralogischen Untersuchungen zur Charakterisierung der „Mayener Keramik“ wurden systematisch an den Keramikmaterialien aus diesen Fundstellen durchgeführt. Mittelalterliche Keramik aus Bornheim-Walberberg, Brühl-Eckdorf, Hähr-Grenzhausen, Langerwehe, Frechen, Brühl-Pingsdorf, Paffrath, Raeren, Ratingen-Breitscheid, Siegburg-Seehofstraße, Siegburg-Scherbenhügel, Fredelsloh und Brühl-Badorf konnte für diese Arbeit als Referenzmaterialien ebenfalls untersucht werden. Provenienzanalysen wurden an Keramikproben aus 27 Fundorten, die makroskopisch nach Mayener Ware aussehen, mit mineralogischen Methoden durchgeführt, um sie der Fundregion Mayen eindeutig zuordnen zu können.

Phasenanalyse, chemische Analyse und thermische Analyse wurden an Keramik sowie Ton durchgeführt. Die Phasenanalyse wurde zur Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung von Grundmasse und Magerungsmittel (Röntgendiffraktometrie (XRD), Polarisationsmikroskop, Mikro-Raman-Spektroskopie) verwendet. Die chemische Zusammensetzung wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und Laser-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) wurden bei den Proben, bei denen weniger als 2g Material zur Verfügung standen, eingesetzt. Brennexperimente wurden am originalen Rohstoff der Keramik aus den „Burggärten“ der Genovevaburg durchgeführt. Gebrannter Ton wurde durch Röntgendiffraktometrie (XRD), Infrarotspektroskopie (IR) und Differential-Thermoanalyse (DTA) analysiert.

Anhand der Messergebnisse lässt sich die Mayener Keramik aus den vier Fundplätzen in zwei Typen zusammenzufassen: der mit Feldspat-reichem Sand gemagerte römische Typ und der mit Quarz-reichem Sand gemagerte mittelalterliche Typ. Die Änderung des Magerungsmittels von Feldspat- zu Quarzsand weist eine technische Entwicklung zu höheren Brenntemperaturen von der Römerzeit bis in das Mittelalter nach. Nach der Untersuchung und dem Vergleich mit den Referenzkeramikgruppen ist festzustellen, dass durch multivariate Statistikanalysen der chemischen Komponenten die Charakterisierung der Keramik und eine Differenzierung zwischen den Keramikgruppen gelingt. Diese Erkenntnisse bildeten die Basis für Provenienzanalysen. 16 Fundorte können durch Provenienzanalyse sicher als Exportregionen der Mayener Ware festgestellt werden. Gemäß den Brennxperimenten lassen sich die chemischen Reaktionen während des Brandprozesses nachvollziehen. Zwei Methoden wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Differential-Thermoanalyse (DTA) zur Bestimmung der Brenntemperaturen der Keramik modelliert. Die Töpferöfen der „Burggärten“ können nach der Brenntemperatur in zwei Typen zusammengefasst werden: solche mit einer Brenntemperatur unter 1050 °C und solche mit einer Brenntemperatur über 1050 °C.

# Abstract

---

More than hundred years of archaeological research have shown, that Mayen was in Roman and medieval times one of the most important European production centers for quality pottery. Four excavations of pottery kilns of the 4th to the 14th century are known through archaeological studies: The two 4th century firing kilns in the area of “Auf der Eich” on the street “Am Sonnenhang” and “Frankenstrasse”, pottery kilns of the 5th to 9th century on the “Siegfriedstraße” 55 which were excavated in 1975, and 27 pottery kilns of the late 8th to 14th century in the garden of the castle Genovevaburg which were excavated in 1986/87 by the historic heritage preservation of Koblenz. Mineralogical research methods were applied to the Mayener pottery using the materials from these excavations. Medieval pottery as reference materials from Bornheim-Walberberg, Brühl-Eckdorf, Höhr-Grenzhausen, Langerwehe, Frechen, Brühl-Pingsdorf, Paffrath, Raeren, Ratingen-Breitscheid, Siegburg-Seehofstraße, Siegburg-Scherbenhügel, Fredelsloh, Brühl-Badorf also have been studied in this work. Pottery samples from 27 localities which were macroscopically characterized as “hard fired with red color”, have been analyzed to prove their provenance from Mayen,

Phase analysis, chemical analysis and thermal analysis were applied on pottery and clay. For phase analysis, X-ray diffraction (XRD), polarization microscope and micro-Raman spectroscopy were used to determine the mineral compositions and temper. The chemical composition was determined by X-ray fluorescence analysis (XRF). Electron probe microanalysis (EPMA) and laser mass spectrometry with inductively coupled plasma (LA-ICP-MS) were used to analyze the samples, which have a weight of less than 2g. Firing experiments on the original raw material of the pottery from the garden of the castle Genovevaburg have been conducted. Fired clay was analyzed by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and differential thermal analysis (DTA).

Based on the results of the measurements, the Mayener pottery from the four archaeological sites can be summarized in two types: the Roman type with feldspar-rich sand temper und the medieval type with quartz-rich sand temper. The change of temper from feldspar to quartz sand proves a technical development to higher firing temperatures from the Roman period until the Middle Ages. Multivariate statistical analysis of the chemical components allows the characterization of pottery and differentiation between pottery groups. These results are the foundation for provenance analysis. As export regions of the Mayener productions 16 localities can be identified by provenance analysis. According to the firing experiments, the

chemical reactions during fire process can be reconstructed. Two methods using X-ray diffraction and differential thermal analysis (DTA) were used to determine the firing temperature of the pottery. The pottery kilns in the garden of castle Genovevaburg can be subdivided by the firing temperature in two types: material with firing temperature below 1050 °C and with firing temperature above 1050 °C.

**Aufgrund der hohen Probenzahl sind die Abbildungen, die in der Regel zusammenhängend dargestellt sind, teilweise hinsichtlich der Punktauflösung zu konzentriert. Zur besseren Visualisierung ist dieser Arbeit eine CD beigefügt, auf der die Abbildungen in geeigneter Vergrößerung dargestellt sind.**

## Abbildung- und Tabellenverzeichnis

**Abb. 1:** Arch äologisch untersuchte Teilbereiche der Baugrube in den Burgg ärt en, 121 gr ößere Befundkomplexe sind dokumentiert. (Ver änderter Plan nach: Wegner,1990). (S. 10)

**Abb. 2:** D ünnschliffe der Mayener Keramik der vier Fundstellen, gekreuzt polarisiert. a. Probe 163-5 abgerundete Magerungskörner aus Quarz; b. Probe 452-1: abgerundete Quarzkörner; c. Probe 025-1: Quarz-Aggregat und Feldspat -Körner; d. Probe 037-1: Quarz -Körner; e. u. f. Probe RM15: abgerundete Feldspat-Körner und Poren; g. u. h. Probe RM215: abgerundete Feldspat-Körner und Augit-Korn (g. oben links). (S. 33)

**Abb. 3:** Tern äres Diagramm  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  der Keramik aus den vier Mayener T öpferei-Fundpl äzen. (S. 36 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 4:** Chemische Komponenten der vier Mayener T öpferei-Fundpl äze. (S. 38 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 5:** System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit kongruent (- - -) oder inkongruent (—) schmelzendem Mullit nach Müller-Hesse (1963). (S. 40)

**Abb. 6:** Die chemischen Komponenten der r ömischen Mayener Keramik und von Referenzproben. (Datenquelle von Bonn, K öln, Neuss, Soller, Speyer, Wei ßenthurm, Worms: Biegert et al. (2002)). (S. 44 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 7:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik im Vergleich zu den mittelalterlichen Referenzproben. (S. 46 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 8:** Diskriminanzanalyse der mittelalterlichen Mayener Keramik der „Burgg ärt en“ (siehe Anhang 3-1 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“). (S. 50 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 9:** Diskriminanzanalyse der Mayener Keramik aus den vier Fundpl äzen (siehe Anhang 3-2 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“). (S. 52 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 10:** Diskriminanzanalyse der r ömischen Keramik. (Datenquelle von Bonn, K öln, Neuss, Soller, Speyer, Wei ßenthurm, Worms: Biegert et al. (2002)) (siehe Anhang 3-3 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“). (S. 54 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 11:** Diskriminanzanalyse der mittelalterlichen Keramik (siehe Anhang 3-4 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“). (S. 55 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 12:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und die westlichen Keramik-Exporte (Bornheim-Walberberg, Erfstadt, Aachen, Maastricht NL, Huy B). (S. 61 u. auf d. Datentr äger)

**Abb. 13:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der nordwestlichen Exportkeramikproben (Duurstede NL, Odijk NL). (S. 64 u. auf d. Datenträger)

**Abb. 14:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der nördlichen Exportkeramikproben (Paderborn, Bremen, Haithabu, Ribe DK). (S. 66 u. auf d. Datenträger)

**Abb. 15:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der südöstlichen Exportkeramikproben (Ingelheim, Frankfurt, Karlstadt Karlburg, Eussenheim Aschfeld, Retzbach Zellingen). (S. 68 u. auf d. Datenträger)

**Abb. 16:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der südlichen Exportkeramikproben (Heddesheim, Wüstung Botzheim bei Ladenburg, Kirrlach, Armbrunnen bei Landau, Tübingen-Bebenhausen, Oberwinterthur CH). (S. 70 u. auf d. Datenträger)

**Abb. 17:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der südwestlichen Exportkeramikproben (Völklingen, Mondelange FR, Preny FR). (S. 72 u. auf d. Datenträger)

**Abb. 18:** Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der zwei Proben aus dem Mayener Gräberfeld in der Flur „Auf der alten Eich“. (S. 74 u. auf d. Datenträger)

**Abb. 19:** Analysierte Mayener Exportkeramik der römischen Kaiserzeit und des Mittelalters. (S. 76)

**Abb. 20:** Ergebnis der Brennxperimente. a: Gebrannte Tonplätzchen; b: Brenntemperatur gegen Gewichtverlust; c: Brenntemperatur gegen Dichte; d: schwarze Glasblasen auf der Keramikoberfläche. (S. 85)

**Abb. 21:** DTA Aufnahme der Tonprobe 174A. (S. 88)

**Abb. 22:** DTA Aufnahmen der jeweils mit 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C und 1150 °C gebrannten Tonplätzchen. (S. 89)

**Abb. 23:** XRD-Diagramme der Tonprobe 174A und der bei 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C und 1200 °C gebrannten Tonplätzchen. (S. 90)

**Abb. 24:** Trocknungsdiagramm für Tonmassen „Bourry-Diagramm“ (Salmang et al 2007). (S. 92)

**Abb. 25:** Vergleich der Phasenumwandlung von Quarz zu Cristobalit bei verschiedenen Brenndauern. (S. 93)

**Abb. 26:** Brenntemperatur gegen Wendenpunkte der DTA-Kurven. (S. 97)

**Tabelle 1:** Arch äologische Informationen und makroskopische Eigenschaften der zu analysierenden Keramikproben der Gruppe 1. (S. 17)

**Tabelle 2:** Arch äologische Informationen und makroskopische Eigenschaften der zu analysierenden Keramikproben der Gruppe 2. (S. 17 - 18)

**Tabelle 3:** Arch äologische Informationen und makroskopische Eigenschaften der zu analysierenden Keramikproben der Gruppe 3. (S. 18 - 22)

**Tabelle 4:** Chronologie und nachweisbare Herkunft Mayener Exportkeramik. (S. 77)

**Tabelle 5:** Untersuchte Tonproben der Mayener Umgebung (die nach Clusteranalyse zu Mayener „Burggärten“-Keramik passenden Tonproben sind schattiert). (S. 83)

**Tabelle 6:** Zuordnung absorbiertes Infrarotfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) für repr äsentativen Ton nach unterschiedlichen Brenn-Temperaturen. (S. 87)

**Tabelle 7:** Bestimmung der Brenntemperatur der Keramik der „Burggärten“. (S. 98)

**Tabelle 8:** Statistik der Brenntemperatur der zwei Ofentypen der Mayener „Burggärten“ (die Daten beziehen sich auf Anhang 2). (S. 99)

**Tabelle 9:** Durch den zwei analytische Methoden ermittelten Messwerte sowie Korrekturfaktoren. (S. 114)

**Tabelle 10:** Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung der Keramikproben aus Töpfereisiedlung nach XRD-Ergebnisse. (S. 119 - 121)

# 1. Einleitung

## 1.1 Archäologischer Hintergrund

Mayen liegt im nördlichen Teil des Bundeslandes Rheinland-Pfalz etwa 30 km westlich von Koblenz. Das kleine Flüsschen Nette durchfließt die Stadt von der Eifel kommend in Richtung Weißenthurm am Rhein. Im Norden und Südwesten von Mayen erhebt sich in einer Geländestufe die Eifel. In Richtung Osten öffnet sich die Landschaft zum flach auslaufenden Koblenz-Neuwieder-Becken. Mayen wird auch als „das Tor zur Eifel“ bezeichnet (Wikipedia, 2012). Die vulkanische Aktivität hinterließ vor etwa 500.000 Jahren geologische Phänomene, wie z. B. die Basalt-Vorkommen, die Tuff-Ablagerung und die Calderaseen. Von diesen Eifelgewässern ist der Laacher See der bekannteste. Die Landschaft wurde durch den Vulkanismus somit nachhaltig geprägt. Seit der Jungsteinzeit vor 7000 Jahren benutzte der Mensch den Basalt für die Herstellung von Getreidereiben und -mühlen. In römischer und mittelalterlicher Zeit entstand im Gebiet zwischen Andernach am Rhein und Mayen eines der größten europäischen Abbaureviere für mineralische Rohstoffe. Die Herstellung von Mühlsteinen aus Basaltlava, von Bausteinen aus Tuff und von Gebrauchsgeschirr aus Ton in dieser Region wurde durch archäologische Forschungen bestätigt (Schaaff 2010). Über den Rhein im großen Stil verhandelt, fanden diese Waren ihre Abnehmer sowohl in der Schweiz als auch in England und Skandinavien (Bockius et al. 2000). Mayen war bereits in der römischen Zeit ein wichtiger Wirtschaftsstandort auf deutschem Boden (Hunold 2011; Schaaff 2006).

Im Moselmündungsgebiet gab es seit der Vorgeschichte die Tradition der Herstellung von Tongefäßen. Während des 2. und 1. Jahrhunderts v. Chr. setzte sich bei den Kelten dieser Region als technische Neuerung der Keramikproduktion die rotierende Töpferscheibe durch (Wegner 2006; Wegner 2007). In der Römerzeit wurden sowohl die lokal vorhandenen Erfahrungen der Keramikherstellung als auch das von den Römern eingebrachte Wissen im Bereich des Töpferofenbaus und der Gefäßproduktion seit der Neustrukturierung des nördlichen Rheinland-Pfalz in augusteischer Zeit (um 20/10 v. Chr.) genutzt (Grunwald 2011). Im Vergleich zur Nutzung und zum Abbau der vulkanischen Rohstoffe (Basalt und Tuff) begann die Produktion von Gebrauchskeramik nach dem heutigen Wissensstand spätestens im 2. Jahrhundert n. Chr. Die römischen Töpfereien von Mayen wurden dann ohne erkennbare Unterbrechungen betrieben und waren ein wesentlicher Bestandteil der frühen

Industriellandschaft zwischen Eifel und Rhein. Dieser Wirtschaftszweig erfuhr im 4. Jahrhundert einen besonders starken Aufschwung, der auch im 5. Jahrhundert anhielt. Mayen blieb mit wechselndem Erfolg bis in das 13. Jahrhundert ein auf die Überproduktion und den überregionalen Handel ausgerichteter Töpferort. Vom 14. Jahrhundert bis in die 1930er Jahre versorgten die Mayener Betriebe ohne Unterbrechung vor allem den lokalen Markt mit Tongefäßen (Grunwald 2010; Grunwald 2011).

Parallel zum Bau einer Tiefgarage wurde 1986/87 südwestlich der Genovevaburg in Mayen durch die archäologische Denkmalpflege in Koblenz im so genannten Areal der „Burggärten“ eine Ausgrabung durchgeführt (Wegner 1988; Wegner 1990). Die Baustelle umfasste eine Fläche von etwa 2800m<sup>2</sup> und lag im Bereich der seit dem 19. Jahrhundert bekannten mittelalterlichen Töpfereien. 121 größere Befunde konnten nachgewiesen werden. Hierbei sind besonders die 51 dokumentierten Grubenhäuser einer Töpfereisiedlung des 5. bis 8./9. Jahrhunderts und die in höher liegenden Fundschichten angetroffenen 27 nachweisbaren Töpferöfen des späten 8. bis 14. Jahrhunderts die wichtigsten Befundgruppen. In den Ofenfüllungen wurden große Mengen von Keramikscherben ausgegraben, bei denen es sich hauptsächlich um Fragmente von Gebrauchskeramik oder um Fehlbrände handelt. Die Ausgrabung wurde im April 1987 beendet (Grunwald 2011).

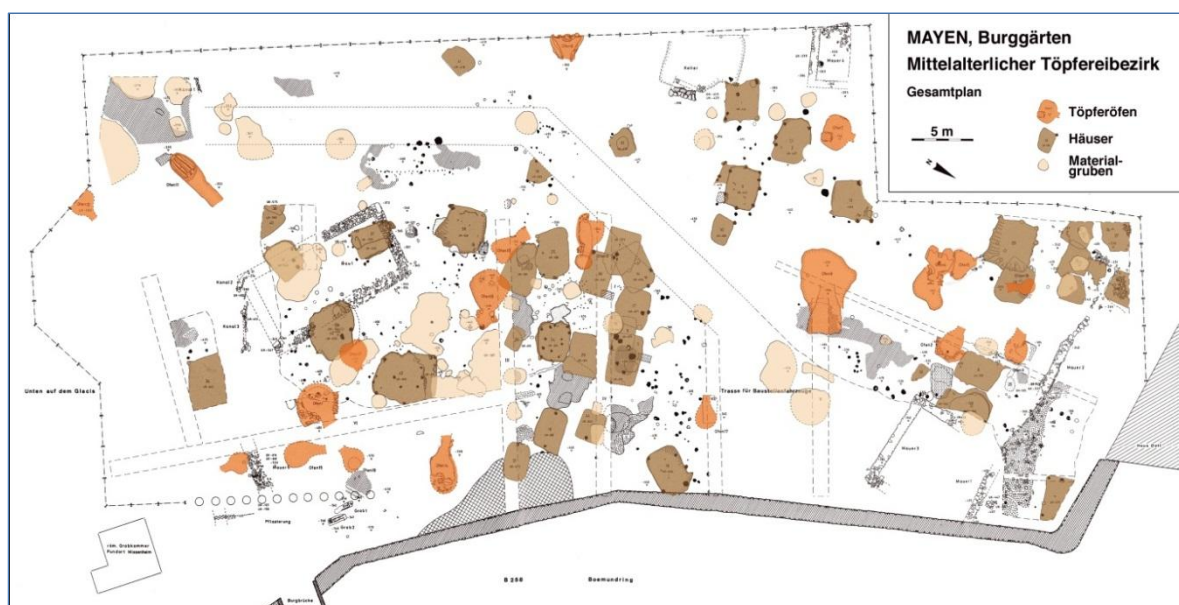


Abb. 1: Archäologisch untersuchte Teilbereiche der Baugrube in den Burggärten, 121 größere Befundkomplexe sind dokumentiert. (Veränderter Plan nach: Wegner, 1990).

Im Jahr 2007 wurde vom Forschungsbereich Vulkanologie, Archäologie und Technikgeschichte (VAT) des Römisch-Germanischen Zentralmuseum Mainz, Forschungsinstitut für Archäologie (RGZM) ein Forschungsprojekt zu dem Thema „Keramik für den europäischen Markt – Die römischen und mittelalterlichen Töpfereien von Mayen“ initiiert, das von der Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation in den ersten drei Jahren gefördert wurde. Im Rahmen dieses Projekts wurden die archäologischen Untersuchungen und die archäometrischen Analysen kombiniert und aufeinander abgestimmt. Der archäometrische Teil des Projekts umfasste – ausgehend von den 1986/87 in Mayen durchgeführten Ausgrabungen – die mineralogischen Untersuchungen zu antiken Keramikmaterialien aus den Mayener Töpfereien. Es wurde auch versucht, die Untersuchungsmethoden allgemein für antike Keramiken anzuwenden und somit mineralogische Methoden zur Charakterisierung antiker Keramik zu modellieren.

### **1.2 Forschungsstand und Arbeitsziel**

In römischer und mittelalterlicher Zeit war Mayen eines der wichtigsten europäischen Produktionszentren für die Herstellung qualitativvoller Gebrauchskeramik (Unverzagt 1916; Eiden 1977 und 1982; Wegner 1990; Redknap 1999; Hunold 2002). Im Jahr 1999 wurde eine umfangreiche archäologische Untersuchung von Mark Redknap über die bis 1981 bekannten Funde und Befunde vorgelegt. Die Schwerpunkte dieser Arbeit waren die Typologie und Chronologie der in großer Menge geborgenen Gefäßkeramik. Zu den mineralogischen und geochemischen Untersuchungen hat Konstantin Kritsotakis (Kritsotakis 1986; 1998; 2000) in seinen Arbeiten über die Mayener Keramik beigetragen. Allerdings stand damals nur eine sehr begrenzte Auswahl an Referenzproben zur Verfügung. Der erste Nachweis von exportierter Mayener Ware gelang hierauf basierend zu einer mittelalterlichen Siedlung bei Speyer (Schenk 1998). Die bis dahin rein archäologische Herkunftsbestimmung beruhte lediglich auf makroskopischen Beobachtungen. Sie war daher mit großen Unsicherheiten behaftet. Der tatsächliche Fernhandel wurde mit den neu durchgeführten naturwissenschaftlichen Analysen aber noch nicht erfasst. Die umfangreichen und gut dokumentierten Funde und Befunde der südwestlich der Genovevaburg aus den in den Jahren 1986/87 durchgeführten Ausgrabungen bieten beste Referenzproben für naturwissenschaftliche Untersuchungen zu Herkunft und Verbreitung der Mayener Ware.

Für die im Rahmen dieses Projektes erfolgenden archäologischen Forschungen zur frühen Keramikproduktion sind die Technologieentwicklung, die Wirtschafts- und Sozialgeschichte, die Demographie sowie die Umweltgeschichte von Interesse. Die Töpfereibetriebe sollen rekonstruiert sowie Qualität und Umfang ihrer Produktion festgestellt werden. Weiterhin stellen der Fernhandel sowie die Beziehung zwischen Töpferei und Umwelt Fragestellungen dar. Zur Klärung der archäologischen Aufgabenstellungen sind naturwissenschaftliche Untersuchungen an dem Fundgut unumgänglich. Die chemischen und mineralogischen Spuren des historischen Materials können helfen die oben genannten Fragestellungen direkt- oder indirekt aufzuklären.

### 1. Ziel: Charakterisierung der Mayener Ware.

Die chemische und mineralogische Charakterisierung der Mayener Keramik ist der erste und wichtigste Schritt dieser Arbeit. Die qualitative und quantitative Beschreibung ihrer Zusammensetzung und Struktur hilft Keramikgruppen zu identifizieren. Die verschiedenen Analysemethoden werden verwendet, um einerseits möglichst vielseitige Informationen über das Material zu erhalten und andererseits die geeignetsten analytischen Methoden zur Charakterisierung der antiken Keramik festzustellen. Die zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Keramikmaterialien stammen aus Ofenfüllungen. Es handelt sich hauptsächlich um Fragmente und Fehlbrände. Eine zerstörfreie Arbeitsweise ist hier nicht notwendig. Da die Fehlbrände aus dem gleichen Rohstoff wie die gelungenen Produkte hergestellt wurden, besteht kein chemischer Unterschied zwischen diesen. Sie lassen sich einwandfrei für chemische Untersuchungen verwenden. Die quantitativen chemischen Daten sind auch die Grundlage für weitere Arbeitsschritte, wie z. B. die Rohstoff- oder die Herkunftsbestimmung.

### 2. Ziel: Die Absatzmärkte der Mayener Keramik

Auf Basis der Charakterisierung der Mayener Keramik soll die Provenienzanalyse durchgeführt werden. Hierdurch sollen die Absatzmärkte der Mayener Keramik bestimmt werden. Da die bisher publizierten Verbreitungskarten der Mayener Ware etwas unsicher sind (Grundwald 2010), erscheint es sinnvoll, mit mineralogischen Methoden die in den Exportregionen Mayen zugewiesene Keramik zu überprüfen. In Kombination mit der Verbreitung der Mühlsteine aus der Eifel (Gluhak 2010; Gluhak 2010a) könnte das gewonnene Bild einen Eindruck von den frühen Fernhandelsbeziehungen der Mayener Wirtschaftszweige in mehreren Dimensionen vermitteln und somit eine Basis für die Forschungen zur Wirtschafts- und Sozialgeschichte bilden.

### 3. Ziel: Roh- und Zusatzstoffe

Die Nutzung der natürlichen Rohstoffe der Eifel besitzt eine besondere Bedeutung. Die Basis des damaligen Industriegebiets zwischen Andernach am Rhein und Mayen lag in römischer und mittelalterlicher Zeit im Abbau der mineralischen Rohstoffe, wie z. B. der Basaltlava für die Mühlsteine oder des Tuffs für die Herstellung von Bausteinen. Für die Keramikproduktion musste natürlicher Ton abgebaut werden. Welche Tone wurden abgebaut und wo lagen die Tonlagerstätten der Mayener Ware? Handelt es sich um vulkanischen bentonitischen Ton. Welche Zusatz- und Verfeinerungsstoffe wurden benutzt? Sind die Zusatzstoffe für die Mayener Keramik charakterisierbar? Welche Prozesstechnologie wurde angewandt? Durch die Untersuchung der Keramik erwartet man also eine bessere Kenntnis über Vorkommen und Nutzung von Ton in der frühen Industrielandschaft.

### 4. Ziel: Prozesstechnologie der Keramikherstellung

Die 1986/87 in den so genannten „Burggärten“ gut dokumentierten Töpferöfen und die große Menge an Scherben aus den Ofenfüllungen bieten eine optimale Gelegenheit die spätantike und mittelalterliche Technologie für die Keramikherstellung zu untersuchen. Dieses ist sowohl für die Archäologie als auch die Mineralogie sinnvoll. Die häufigsten Methoden zur Bestimmung der Brenntemperatur der Keramik basieren auf der Grundlage der mineralogischen Untersuchungen an den Keramikscherben. Welche mineralogischen Analysen für die antiken Materialien besonders geeignet sind, soll in dieser Arbeit herausgefunden werden. Anhand der Brenntemperaturen jeder Scherbe kann man über die Prozesstechnologie der antiken Keramikherstellung viel erfahren. Weiterhin wäre es möglich die Technologieentwicklung und die Umweltgeschichte der frühen Industrielandschaft nachzuvollziehen.

## **1.3 Probenmaterialien<sup>1</sup>**

Die Keramikmaterialien, die in dieser Arbeit analysiert werden, können in drei Gruppen aufgeteilt werden. Die erste Gruppe kommt aus Mayen. Neben den Materialien aus den Töpferöfen (8./9. bis 14. Jahrhundert) der 1986/87 in den so genannten „Burggärten“ der Genovevaburg erfolgten Ausgrabung wurden Keramikmaterialien aus drei anderen, älteren

---

<sup>1</sup> Hier bedankt sich die Verfasserin herzlich bei allen Kolleginnen und Kollegen sowie Instituten, die die in dieser Arbeit zu untersuchenden Keramikmaterialien zur Verfügung gestellt haben.

Töpfereistandorten in Mayen beprobt: Zwei römische Töpfereien (4. Jahrhundert) lagen im Bereich der Flur „Auf der Eich“ an der „Frankenstraße“ und der Straße „Am Sonnenhang“. Der dritte Platz mit spätrömischen und frühmittelalterlichen Töpfereien (5./6. bis 8./9. Jahrhundert) befand sich an der südöstlichen „Siegfriedstraße“ (Tabelle 1). Die Proben decken somit den Zeitraum von 4. bis in das 14. Jahrhundert kontinuierlich ab und vertreten den Standard der Mayener Gebrauchskeramik. Die Auswahl des Materials richtete sich danach, alle in der Keramik vorliegenden Farben, Scherbindicken, Querschnittstrukturen usw. zu erfassen. Für die statistische Auswertung wurden aus jedem Töpferofen 4–8 Keramikfragmente ausgewählt. Die Keramikmaterialien der zweiten Gruppe stammen aus bekannten römischen, vor allem mittelalterlichen, aber auch neuzeitlichen Töpfereien des Rheingebietes. Sie dienen als Referenzproben zur Differenzierung der Produkte aus den unterschiedlichen antiken Töpfereien. Die Materialien der dritten Gruppe, bei denen die jeweils ansässige Archäologie eine Herkunft aus Mayen vermutete, wurden aus verschiedenen archäologischen Befunden innerhalb und außerhalb von Deutschland zusammengestellt. Bei diesen Proben wird durch mineralogische Untersuchung geprüft, ob es sich um Mayener Ware und somit um Exportgut handelt oder nicht.

Vor den chemischen und mineralogischen Untersuchungen wurden die Keramikproben makroskopisch beobachtet. Die makroskopischen Eigenschaften der antiken Keramik spielen bei der Identifizierung eine große Rolle. In vielen Fällen lassen sich die Keramikprodukte mit bloßem Auge voneinander unterscheiden. Die Beschreibung von Keramik ist mit der Methode der Identifizierung von Mineralen vergleichbar. Die physikalischen Eigenschaften – wie Farbe, Textur, Porosität und Festigkeit – werden zusammengefasst. Bei Porosität und Härte wird nach ihrem Ausmaß eine quantitative Klassifizierung angestrebt.

Farbe: Bei der rauhwandigen Keramik ist der Eisen-Gehalt des Tons der häufigste Farbverursacher (Rice 2005). Auf Grund der durch verschiedene Verwitterungsprozesse oder Beschichtungen eintretenden Farbveränderungen wird die Farbe am frischen Bruch beobachtet.

Textur: Die individuelle Textur der Keramikbruchflächen ist auf die unterschiedliche Aufbereitung des Rohstoffs zurückzuführen. Eine typische Textur zeigt parallel zur Oberfläche unregelmäßige Risse. Diese Schichtstruktur sieht wie Schiefer aus und wird Schiefertextur genannt. Die zweite typische Textur ist homogen und zeigt keine orientierten Risse. Das Magerungsmittel wird nach seiner sichtbaren Ausprägung in die Gruppen „grob“, „mittel“, „fein“ und „ohne“ unterschieden.

**Porosität:** Die Hohlräume in der Keramik werden auf der Bruchfläche beobachtet. Nach ihrer Menge und Größe werden die Objekte in vier Klassen eingeteilt:

Klasse 1 = nicht porös. Hier sind mit dem bloßen Auge auf der Bruchfläche keine Poren und Risse zu sehen.

Klasse 2 = leicht porös. Auf der Bruchfläche treten keine Risse auf.

Klasse 3 = porös. Auf der Bruchfläche sind Risse und Poren zu sehen.

Klasse 4 = sehr porös. Auf der Bruchfläche treten viele Poren auf.

**Festigkeit:** Zur Ermittlung der Festigkeit wird der mechanische Widerstand der Keramik geprüft. Hierbei ritzt man mit einem Stahlnagel oder dem Fingernagel die Oberfläche der Keramik. Nach dem Kraftaufwand und der hinterlassenen Spur kann man vier Härteklassen definieren:

Klasse 1: Beim Ritzen mit dem Stahlnagel wurde keine Spur hinterlassen.

Klasse 2: Beim Ritzen mit dem Stahlnagel wurde nur eine seichte Spur hinterlassen.

Klasse 3: Beim Ritzen mit dem Stahlnagel wurde eine tiefe Spur hinterlassen.

Klasse 4: Beim Ritzen mit dem Fingernagel konnte auch eine Spur hinterlassen werden.

Die rauwandige Mayener Gebrauchskeramik wurde von archäologischer Seite oft als „rote, hart gebrannte Irdeware mit dunklem vulkanischen Magerungsmittel“ bezeichnet (z. B. Schreg 2007). Durch die Beobachtung der Keramik aus den vier angesprochenen Mayener Fundstellen ist diese Beschreibung nicht ganz umfassend. Die Keramik von der „Frankenstraße“, der „Siegfriedstraße“ und aus den so genannten „Burggärten“ besitzt wegen des hohen Eisen-Gehalts des verarbeiteten Tons Färbungen von orange bis dunkel braun. Im Gegensatz hierzu ist die Farbe der Keramik von der Straße „Am Sonnenhang“ hell gelblich und darf daher nicht als „rot“ bezeichnet werden. Die Mayener Keramik wurde generell gemagert. Bei dem Magerungsmittel sind zwar geringe Mengen schwarzer Partikel zu beobachten. Die meisten Partikel sind aber eher transparente, weiße Körner. Dunkle Magerungsmittel sind nicht typisch für die Mayener Keramik. Die zu untersuchenden Keramikscherben sind nicht alle „hart gebrannt“. Teilweise sind sie mit dem Stahlnagel ritzbar. Da es sich bei diesen Materialien um Fehlbrände handelt, dürften sie teilweise nicht

richtig gar gebrannt worden sein und daher die richtige und beabsichtigte Festigkeit während des Brennvorgangs nicht erreicht haben.

Die Keramikscherben aus den Befunden der Töpferöfen (Gruppe 1 und Gruppe 2) besitzen identische makroskopische und physikalische Eigenschaften. Sie lassen sich daher gut zusammenzufassen. Die Keramikscherben der Exportware (Gruppe 3) stammen von unterschiedlichen Befunden und zeigen in den meisten Fällen ein unterschiedliches Aussehen. Sie wurden deshalb als einzelne Stücke beschrieben.

**Gruppe 1: Mayener Keramik**

Fundstellen (in Mayen)	Datierung	Ausgra- bungszeit	Anzahl der Töpfer öfen	Anzahl der Proben	Farbe	Textur	Porosit ä	Festig- keit
Am Sonnenhang	1. H äfte 4. Jahrhundert	1991/3	1	5	hellgrau bis grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	2–3	1–2
Frankenstraße	2. H äfte 4. Jahrhundert	1980/9	1	4	dunkelrote Engobe, mittlere Schicht graugrün, Rand dunkelgrau bis schwarz	Schiefertextur mit Magerungsmittelgrob	4	1
„Siegfriedstraße“	5./6. bis 8./9. Jahrhundert	1975	2	8	orange bis rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	1–2	2–3
Burggr äben der Genovevaburg	8./9. bis 14. Jahrhundert	1986/9– 1987/4	11	130	orange, rot bis dunkelbraun	homogen mit Magerungsmittel mittel bis fein	1–2	1–3

*Tabelle 1: Arch äologische Informationen und makroskopische Eigenschaften der zu analysierenden Keramikproben der Gruppe 1.*

**Gruppe 2: Mittelalterliche und neuzeitliche Referenzproben**

Fundstellen	Datierung	Anzahl der Probe	Farbe	Textur	Porosit ä	Festig- keit
Bornheim-Walberberg	Mitte/2. H äfte 8. Jahrhundert	4	leicht gelb und orange	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
Brühl-Eckdorf	8./9. Jahrhundert	5	leicht gelb, orange und grau	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
H öhr-Grenzhausen	1620/30	7	weiß	homogen ohne Magerungsmittel	1	1

## 1. Einleitung

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Langerwehe	15. Jahrhundert	4	grau	homogen ohne Magerungsmittel	1	1
Frechen	17./18. Jahrhundert	3	grau	homogen ohne Magerungsmittel	1	1
Brühl-Pingsdorf	10. bis 12. Jahrhundert	6	gelb oder orange	Schiefertextur ohne Magerungsmittel	2	1
Paffrath	13. Jahrhundert	6	grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	3
Raeren	15./16. Jahrhundert	3	grau	homogen ohne Magerungsmittel	1	1
Ratingen-Breitscheid	13. Jahrhundert	3	dunkelgrau und rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	4	3
Siegburg-Seehofstraße	13. Jahrhundert	4	dunkelgrau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	3
Siegburg-Scherbenhügel	13./14. Jahrhundert	3	grau	homogen ohne Magerungsmittel	1	1
Fredelsloh	14. Jahrhundert	4	dunkelrot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	1
Brühl-Badorf	9. Jahrhundert	3	hell gelblich	homogen ohne Magerungsmittel	1	1
Speicher	13. Jahrhundert	1	rot keine glatte Oberfläche	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	1

*Tabelle 2: Archäologische Informationen und makroskopische Eigenschaften der zu analysierenden Keramikproben der Gruppe 2.*

### Gruppe 3: Exportwaren

Fundstellen	Probe Nr.	Datierung	Farbe	Textur	Porosität	Festigkeit
Bornheim-Walberberg	Borw	5./6. Jahrhundert	hellrot	homogen mit Magerungsmittel grob	2	2
Erfstadt	Erf1	832 n. Chr.	rot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	2
	Erf2	832 n. Chr.	dunkle Engobe, innen rot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	2
Aachen	Aach1	frühmittelalterlich	hellrot	homogen mit Magerungsmittel fein	1	1

## 1. Einleitung

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

	Aach2	frühmittelalterlich	braune Engobe, innen rot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	1
	Maa19ob4	9. Jahrhundert	dunkelrote Engobe, innen grau	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
Maastricht (NL)	Maa2oj5	4. Jahrhundert	dunkelrote Engobe, innen dunkelgrau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	1
	Maa000	4./5. Jahrhundert	rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	2	1
	Maa303	9. Jahrhundert	braune Engobe, innen hellbraun	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	Maa1og341	5. Jahrhundert	dunkelrote Engobe, innen dunkelgrau	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	Maa1og342	5. Jahrhundert	dunkelbraun	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	1
	Huy (BEL)	Huym1	8./9. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2
Huym2		frühmittelalterlich	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	3	2
Huy		7./8. Jahrhundert	dunkelgrau bis schwarz	homogen mit Magerungsmittel fein	2	2
Duurstede (NL)	DU838-3-48	8./9. Jahrhundert	rote Oberschicht, innen grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	2	1
	DU850-2-3	8./9. Jahrhundert	dunkle Engobe, innen gelblichgrau	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	DU824-4-5	8./9. Jahrhundert	dunkle Engobe, innen dunkelrot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	DU757-5-55	8./9. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
Dorestad(NL)	DO16333	8./9. Jahrhundert	hellrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	2	1
Odijk (NL)	Odi1	4/5. Jahrhundert	gelb	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	2
	Odi2	4/5. Jahrhundert	dunkelrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	2
	Odi3	frühmittelalterlich	rot	homogen mit Magerungsmittel grob	3	3
Paderborn	Padb1	6. Jahrhundert	gelbbraune Engobe, innen grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel fein	2	1
	Padb2	6. Jahrhundert	hellrot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	2
Bremen	Bre1	9. Jahrhundert	gelb	homogen ohne Magerungsmittel	2	1
	Bre2	9./10. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	1
	Bre3	9. Jahrhundert	gelblichgrau	homogen mit Magerungsmittel fein	2	1
Haithabu bei	BuH1	9. Jahrhundert	dunkelrot bis braun	homogen mit Magerungsmittel fein		

## 1. Einleitung

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Schleswig	BuH2	9. Jahrhundert	dunkelrot bis braun	homogen mit Magerungsmittel fein		
	RB15497	9. Jahrhundert	hellorange	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
	RB15480	9. Jahrhundert	hellgelb	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
Ribe (DM)	RB15489	9. Jahrhundert	hellgelb	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
	RB15482	9. Jahrhundert	hellorange	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
	RB15491	9. Jahrhundert	hellorange	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
	Ingl1	4./5. Jahrhundert	grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	1
	Ingl2	frühmittelalterlich	hellrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	1
Ingelheim	Ingl3	frühmittelalterlich	rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
	Ingl4	frühmittelalterlich	dunkelgrau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	1
	Ingl5	8./9. Jahrhundert	hellrote Engobe, innen hellgrau	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
Frankfurt a. Main	Fkf 1	hochmittelalterlich	braune Engobe, innen zwei Schichten, jeweils schwarz und graue	homogen mit Magerungsmittel mittel	3	1
	Fkf 3	8./9. Jahrhundert	dunkle Engobe, innen rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	Ksk a1	frühmittelalterlich	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
Karlstadt						
Karlbürg	Ksk b1	frühmittelalterlich	dunkelrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	2	2
Landkreis Main- Spessart, Flur „In der Au“.	Ksk c1	frühmittelalterlich	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	BA173	8./9. Jahrhundert	schwarze Engobe, innen grau Fragment Tatinger Kanne	Schiefertextur mit Magerungsmittel fein	2	2
Eufenheim- Aschfeld	BA48	frühmittelalterlich	hellgraue Engobe, innen schwarz	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
Retzbach-	BA087	frühmittelalterlich	rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2

## 1. Einleitung

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Zellingen	Probe 1					
	BA087	frühmittelalterlich	dunkle Engobe, innen grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	1
Probe 2						
Heddesheim	Hed1	6. Jahrhundert	hellrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	3
	Hed2	6. Jahrhundert	dunkelrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	2
	Hed3	6. Jahrhundert	hellgelb bis orange	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	4
	Hed4	6. Jahrhundert	hellegrau	homogen mit Magerungsmittel grob	2	3
	Hed5	6. Jahrhundert	grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	3
Wüstung	Botz 1	8./9. Jahrhundert	dunkle Engobe, innen rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
Botzheim bei	Botz 2	8./9. Jahrhundert	dunkle Engobe, innen rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	1
	Botz 3	8./9. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	3
Ladenburg	Botz 4	8./9. Jahrhundert	dunkelrot	homogen mit Magerungsmittel fein	1	1
Kirrlach	Kir 1	8./9. Jahrhundert	dunkle Engobe, innen rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2
	Kir 2	8./9. Jahrhundert	dunkelrot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	1
Armbrunnen bei Landau	Arb1	9. Jahrhundert	dunkelrot	homogen mit Magerungsmittel fein	2	1
Tübingen- Bebenhausen	Tbb 1	11./12. Jahrhundert	hellrote Engobe, innen grau	homogen mit Magerungsmittel fein	2	2
	Tbb 2	11./12. Jahrhundert	hellrote Engobe, innen grau	homogen mit Magerungsmittel mittel		2
Oberwinterthur (CH)	FK 364	4./5. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	3	2
	FK 54	4./5. Jahrhundert	grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
	FK 194	4./5. Jahrhundert	rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
	FK 234	4./5. Jahrhundert	rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
	FK 356	4./5. Jahrhundert	grau bis rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	4	2
	FK 368	4./5. Jahrhundert	grau	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
Völklingen	Völk	8./9. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	2	2

## 1. Einleitung

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Mondelange (FR)	Mdl 1	6. Jahrhundert	dunkelrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	4	2
	Mdl 2	6. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	3	2
	Mdl 3	6. Jahrhundert	rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel	3	3
	Mdl 4	6./7. Jahrhundert	schwarze Schichten an der Oberfläche, innen rot	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2
	Mdl 5	6./7. Jahrhundert	grau	homogen mit Magerungsmittel mittel	3	3
Preny (FR)	Pre 1	6. Jahrhundert	hellrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	3
	Pre 2	6. Jahrhundert	hellrot	Schiefertextur mit Magerungsmittel grob	3	3
Mayen Gräberfeld	mg 24-9	Mitte 5. Jahrhundert	rot	homogen mit Magerungsmittel mittel	3	2
	mgv268-4	2. Hälfte 2. Jahrhundert	hellgelb	Schiefertextur mit Magerungsmittel mittel	3	2

*Tabelle 3: Archäologische Informationen und makroskopische Eigenschaften der zu analysierenden Keramikproben der Gruppe 3.*

### **1.4 Arch äometrische Untersuchungsmethoden**

Die Arch äometrie ist der Oberbegriff für alle naturwissenschaftlichen Methoden, die zur Klärung arch äologischer und auch historischer Fragestellungen angewendet werden. Die Methoden stammen aus den Disziplinen Chemie, Physik, Mineralogie, Werkstoffkunde sowie in den letzten Jahrzehnten vermehrt aus den Biowissenschaften und dort insbesondere aus der Molekularbiologie (Wagner 2007). Die modernen Arch äologen haben den klassischen methodischen Ansatz abgewandelt. Sie bedienen sich in zunehmendem Maße naturwissenschaftlicher Methoden und Konzepte. Es gibt heute fast keine arch äologische Grabung mehr, auf der nicht ein oder mehrere Naturwissenschaftler mitarbeiten (Hauptmann & Pingel 2008). Dank der Entwicklungen analytischer Verfahren der letzten Jahrzehnte ist es erlaubt, arch äologisches Fundmaterial mit hochempfindlichen chemisch-physikalischen Methoden zu untersuchen. Die historischen Fragestellungen – wie Datierung, Fundgeschichte, Umweltbedingen und Herkunft – und vielf ätliche Materialien aus den Ausgrabung – wie z. B. Gestein, Metall, Keramik, Holz, Knochen, Textilien usw. – können mit den arch äometrischen Methoden erforscht werden.

Die Herstellung von Keramik gehört zu den frühesten Kulturtechniken der Menschheit. Die älteste nachgewiesene Keramik der Welt ist eine ca. 25.000 bis 29.000 Jahre alte Frauenfigur (Einwögerer 2000). Tongefäße dienen in erster Linie als Behälter für die Lagerung, die Verarbeitung und als Transportmittel. Sie bilden für die Arch äologen ein sehr nützlich Datenband, indem durch die Scherben die entdeckten Befunde datiert, die Handlungsmuster nachempfunden sowie die sozialen und wirtschaftlichen Beziehungen verstanden werden können (Rice 2005). Bei arch äologischen Ausgrabungen gehört die Keramik zu den häufig nachgewiesenen anorganischen Werkmaterialien. Mit arch äometrischen Methoden sind diverse Informationen über den „Lebenszyklus“ der Keramik zu erlangen: So für die Herkunft der Keramik, über die Art und die Herkunft der Rohstoffe, über die Herstellungstechnik sowie die Datierung der Tonscherben. Es ist nicht nur sinnvoll für die Untersuchungen an dem antiken Keramikmaterialien, sondern auch für das Studium der Technologieentwicklung und der Sozialgeschichte – um nur zwei Beispiele zu nennen – interessant. Die Keramikforschung ist daher ein besonders wichtiger Zweig der Arch äometrie.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen und Charakterisierungen der antiken Keramik starten generell von den folgenden Aspekten: chemische Analyse, Phasenanalyse und thermische Analyse.

Die chemische Zusammensetzung der antiken Keramik dient als wichtiges analytisches Objektiv für die Charakterisierung und die Herkunftsbestimmung des Materials. Seit etwa 50 Jahren werden chemische Untersuchungen in größerem Umfang für Keramikserien eingesetzt (Mommsen 2007). Seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts verwendeten Sayre u. a. (Sayre & Dodson 1957) sowie Perlman u. a. (Perlman und Asaro 1969) die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) zuerst als archäometrische Analysemethode an Keramik. Dann wurden weitere Techniken – wie die Röntgenfluoreszenzanalyse RFA (Young und Whitmore 1957), die optische Emissionsspektalanalyse OSE (Catling & Blin-Stoyle & Richards 1961) und die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (Jones 1986) – in diesem Forschungsbereich eingeführt. In jüngster Zeit verwendet man auch noch Multielementanalyseverfahren, wie die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS) mit oder ohne Laserablation. Unter der Berücksichtigung von Empfindlichkeit, Präzision, Genauigkeit sowie Probenaufbereitungsverfahren der Messmethoden können die Elementkonzentrationen der historischen Keramikproben daher mit mehreren Techniken ermittelt werden.

In den letzten Jahren wurde zudem die neue Methode der portablen Energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) für die chemische Untersuchung archäologischer Keramik angewendet (Helfert & Böhme 2010). Die Vorteile dieser Methode sind die Schnelligkeit und der geringe Aufbereitungsaufwand (Messdauer: 120 bis 240 Sekunden an der frischen Bruchfläche der Scherbe). Vergleicht man die portable EDRFA mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA), so gewährleistet die WD-RFA eine bessere Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Werte für die in einer Keramik enthaltenen leichten Elemente, wie z. B. Si, Al, Mg und Na (Schneider & Daszkiewicz 2010). Da es sich bei der antiken Keramik überwiegend um Silikatkeramik handelt, sind diese leichten Elemente hauptsächliche Bestandteile der Materialien. Die WD-RFA ist für die chemische Analyse der archäologischen Keramik daher sehr geeignet. Die fundierten chemischen Daten der wichtigen Komponenten sind von großer Bedeutung bei den weiteren Schritten der Materialanalyse

Auf die Bedeutung der Phasenanalyse hat Ann Shepard schon im Jahr 1956 in ihrem Lehrbuch zur Keramikuntersuchung hingewiesen (Shepard 1956). Anhand der qualitativen oder quantitativen mineralischen Phasenzusammensetzung kann man Keramik charakterisieren. Zur Identifizierung des Zusatzstoffs in der Keramik – wie z. B. dem Magerungsmittel – gibt es keinen besseren Ansatz als die Phasenanalyse. Nach dem Brand

ändern sich die Mineralbestandteile in der Keramik je nach der Brenntemperatur. Im Prinzip benutzt man die petrographischen Methoden zur Identifizierung des mineralischen Bestandteils in der archäologischen Keramik. Polarisationsmikroskop und Röntgendiffraktometrie XRD sind die klassischen petrographischen Methoden. Sie wurden schon häufig in der Keramikforschung eingesetzt (z. B. Thierrin 1990; Maggetti 1994). Die Raman-Spektroskopie – eine zerstörungsfreie spektroskopische Methode – wurde in den letzten Jahren auch zur Untersuchung der Mineralphasen der Keramik verwendet (z. B. Worobiec u. a. 2007).

Tonminerale können mit den genannten Methoden anhand des thermischen Verhaltens erfolgreich identifiziert werden. Hinzu kommen weitere Methoden, wie Differential-Thermoanalyse (DTA), Thermogravimetrische Analyse (TGA), thermal expansion analysis und Evolved Gas Analysis. Sie basieren auf der Tatsache, dass die einzelnen Tonminerale anders und charakteristisch reagieren, wenn sie bei kontrollierten Raten erhitzt oder abgekühlt werden (Ware 1971; Neumann 1977; Mackenzie 1964). Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionen ändern sich die Volumen, die Gewichte und die Enthalpie des Materials. Für die archäologische Keramik wurden die thermischen Methoden häufig zur Untersuchung der einstigen Brenntemperatur (z. B. Hoffmann & Goldmann 1978/79; Matson 1982) genutzt.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden chemische Analysen, Phasenanalysen und thermische Analysen durchgeführt. Der größte Teil der chemischen Analysen wurde durch die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (WD-RFA) umgesetzt. Als alternative Methode für spezielle Fälle wurden Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und Laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) eingesetzt. Die mineralische Phasenzusammensetzung wurde mit der Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD), der Raman-Spektroskopie, der IR-Spektroskopie und der Polarisationsmikroskopie festgestellt. Für die thermische Analyse wurde die Differential-Thermoanalyse (DTA) benutzt. Alle Messungen fanden im Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz statt.

### **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Die Untersuchung der Hauptelemente erfolgte an einer Schmelztablette in 14-facher Verdünnung aus 0,4 g pulverisiertem Proben-Material mit 5,2 g Spektromelt A 10 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Die Analyse der Spurenelemente erfolgte an einer Schmelztablette in 5-facher Verdünnung aus 1,2 g Probe und 4,8 g Flussmittel. Die Herstellung der Schmelztablette wurde an einer

Vulcan Fusion Machine durchgeführt. Für die Analysen wurde ein Philips MagXPRO Röntgenspektrometer (Baujahr 2002) mit Rh-Röntgenröhre und einer maximalen Anregung von 3,2 kW für Haupt- und 3,6 kW für Spurenelemente genutzt.

### Präparation der Glasperle

Für die RFA-Messungen wurden 2,0 g Probepulver von jeder Keramikscherbe benötigt. Allerdings standen bei einigen Proben wegen zu kleiner Scherbengrößen nur sehr geringe Probemengen zu Verfügung. Diese reichten nicht für die RFA-Messung. Um die chemische Zusammensetzung dieser Proben zu ermitteln, wurden sie in einer Glasperle präpariert und mit ESMA und La-ICP-MS auf ihre Haupt- und Spurelementen gemessen.

Da der SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Keramikprobe höher als 60% ist, benötigt sie MgO als Schmelzhilfe. Nach Nehring u. a. (2008) wird ca. 40 mg pulverisiertes Probenmaterial mit reinem MgO im Verhältnis von ca. 2:1 homogenisiert und dann auf einem Iridium-Strip-Heater unter Ar-Atmosphäre zu Glastropfen geschmolzen (10 s bei 1600 °C). Die Glasperlen wurden in Kunststoff fixiert und dann eine ca. 2 mm durchmessende flache Fläche geschliffen bzw. poliert, um möglichst exakte Messwerte zu garantieren.

### **Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)**

Die Hauptelemente SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, TiO<sub>2</sub> werden mit ESMA gemessen. Benutzt wurde eine Mikrosonde JXA 8900 (Baujahr 1998). Die Messungen wurden unter einem Elektronenstrom von 15kV/12nA durchgeführt. Auf jedem Glastropfen werden drei Punkte gemessen. Die Flussmittelanteile an MgO werden danach von dem Ergebnis heraus gerechnet.

### **Laser-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)**

Bei der Analyse werden die Spurenelemente Cr, Ni, Ba, Ce, Co, Cu, La, Nb, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr gemessen. Beim ICP-MS handelt es sich um ein Agilent 7500 CE quadrupol ICP-MS, gekoppelt mit dem Laser-Ablationssystem ESI New Wave Research Up 213 (Nd:YAG-Laser) mit einer Wellenlänge von 213 nm. Auf jedem Glastropfen werden ebenfalls drei Punkte gemessen. Dies erfolgt mit einer Laser-Pulsrate von 10 Hz, einer Energiedichte von 3 J/cm<sup>2</sup> und einem Lochdurchmesser von 100 µm. Das Trägergas ist Argon. Als interner Standard dient <sup>28</sup>Si, dessen Si-Konzentrationen mit EMSA gemessen wurden. Als externer Standard wurde das Referenzmaterial NIST SRM 612 mit den Werten von Jochum und Nehring (2006)

zur Qualitätskontrolle nach USGS-BCR-2G herangezogen. Die Datenreduktion erfolgte über die kommerzielle Software GLITTER 4.0 (Macquarie University, Sydney, Australia).

### Kalibrierung

Um die durch verschiedene Methoden ermittelten Messwerte in einer Datenbank zusammenzutragen, wurde der systematische Fehler zwischen RFA und ESMA betrachtet und kalibriert. Acht Proben wurden mit beiden Techniken gemessen. Hierdurch wurde ein Kalibrierungsfaktor ermittelt: In Gleichung  $y_j = a_j \cdot x_j$  wird eingesetzt, mit  $y_j$  --Werte durch RFA-- und  $x_j$  --die durch ESMA ermittelten Werte--,  $a_j$  entspricht die Kalibrierungsfaktor (Baule 1966; Dolata et al 2009). Für jede Variable  $j$  (chemische Komponente) einer Probe wird ein Kalibrierungsfaktore  $a_j$  berechnet, damit wurden die beiden Datensätze einander angeglichen.

In Anhang 1 – Tabelle 9 sind die Messergebnisse von ESMA und RFA der acht Proben zusammengestellt. Von den acht Faktorwerten  $a_j$  jedes Elements wurden die minimalen und maximalen  $a_j$  -Werte gestrichen (Median). Aus den restlichen Faktorwerten ergeben sich die Mittelwerte von  $a_{jm}$ . Mit den Mittelwerten von  $a_{jm}$  werden die durch ESMA ermittelten Daten korrigiert.

### **Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Der Phasenbestand der pulverisierten Probe wird mittels eines Diffraktometers des Typs Seifert XRD 3000 TT mit Cu-Anode, einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Kathodenstrom von 30 mA bestimmt. Die Probe wird zwischen  $5^\circ$  und  $80^\circ$   $2\theta$  in einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und 2 Sekunden pro Schritt abgefahren.

### **Polarisationsmikroskop**

Der Querschnitt der Keramikscherbe wird in einem 0,02 mm dicken durchsichtigen Dünnschliff präpariert. Die Untersuchungen von Dünnschliffen erfolgt an einen Axiophot Polarisationsmikroskop (Carl Zeiss).

### **Mikro-Raman-Spektroskopie**

Raman-Spektroskopie ist eine zerstörfreie Messmethode. Mit der Ramanmikrosonde wurden in Auflösung von ca.  $1\mu\text{m}$  Mineralphasen in den Proben direkt „vor Ort“ festgestellt. Die Raman-Spektroskopie wurde an einem Laser-Raman-Spektrometer-System HR800 der Firma Jobin Yvon (Horiba) durchgeführt; ein grüner Nb-YAG-Laser mit Wellenlänge von 532,21

nm wurde verwendet. Mittels der Mikro-Raman-Spektroskopie wurden gezielt in Frage kommende Partikel von Magerungsmittel und deren Mineraltyp identifiziert.

### **Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)**

Die IR Spektren wurde mittel pulverisierten Probe mit einer Fourier Transformation (FTIR) Spektrometer der Firma Thermo-Scientific (früher Nicolet) Modell 6700 in abgeschw ächter total Reflektion (ATR) aufgenommen.

### **Differential-Thermoanalyse (DTA)**

Pulverisiertes Probematerial wurde mit DTA-Messung in einem Simultaneous Thermal Analyzer 429 der Firma Netzsch untersucht. Der Energieumsatz bei einem Phasenübergang wird durch Vergleich der Temperatur/W ärmefönung der Probe und der Referenzsubstanz  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet. Die DTA-Aufnahme der Proben wird in einem Korund-Tiegel mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt.

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

### 2.1 Chemische und mineralogische Untersuchungen der Mayener Gebrauchskeramik

#### 2.1.1 Phasenanalyse

##### 2.1.1.1 Tonminerale und Magerungsmittel in antiken Gebrauchskeramiken

Natürliche Rohstoffe sind wesentliche Vorstufen der antiken Keramik. Dabei handelt sich überwiegend um geeignete Tone. Ton ist ein unbefestigtes Sedimentgestein und besteht im Wesentlichen aus Mineralpartikeln kleiner 20 µm im Durchmesser. Rund 80 % dieser Partikel sind silikatische Tonminerale, und den Rest teilen sich Sande bzw. Partikel aus Sandsteinen, Karbonatgesteinen und weniger häufig Kiesel-, Phosphat- und Salzgesteinen sowie sedimentäre Eisen- und Manganerze. Zusätzlich können Tone noch organische Substanzen enthalten. Der Mineralbestand der Tone verschiedener Lagerstätten ist je nach Ausgangsgestein, Grad der Verwitterung, Zersetzung und Veränderung beim Umlagern unterschiedlich. Deswegen können die Eigenschaften der Tone und ihre Anwendungsmöglichkeiten variieren (Lagaly & Köster 1993).

Bei Tonmineralen handelt es sich überwiegend um Schichtsilikate. Die zwei Arten von Grundbausteine sind zum einen die aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern gebildeten Tetraederschichten und zum anderen die aus  $[\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6]$ - Oktaedern oder  $[\text{Mg}(\text{O}/\text{OH})_6]$ - Oktaedern gebildeten Oktaederschichten. Die Tonminerale lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Zweischichtminerale (Tetraederschicht-Oktaederschicht), wie z. B. Kaolinit, und Dreischichtminerale (Tetraederschicht-Oktaederschicht-Tetraederschicht), wie z. B. Illit oder Smectite. Die Schichtladung wird durch die Einlagerung von Kationen in der Zwischenschicht neutralisiert. Die Kationen in der Zwischenschicht können austauschfähig sein. An der sehr großen Oberfläche anhaftende Wassermoleküle sowie solche in Hohlräumen der Silikat-Zwischenschichten sorgen für die Eigenschaft der Plastizität der Tone.

Die plastische Verformbarkeit der Tonmasse gewährleistet das Formgebungsverfahren der Keramik-Rohmasse. Nach technologischen Gesichtspunkten kann man die natürlichen Rohstoffe in plastische Rohstoffe und nicht plastische Rohstoffe einteilen (Salmang et al 2007). Die Träger der Plastizität sind die Tonminerale wie Kaolinit, Illit und Montmorillonit.

Bei plastischer Vorformung werden die Tonmineralplättchen gegeneinander verschoben. Nach dem Verschieben finden die Plättchen neue Stellen und werden sofort durch die gegenseitige Anziehung und Abstoßung in ihrer Lage fixiert. Entscheidend für die Plastizität sind indirekt auch bis zu einem gewissen Maß die austauschfähigen Kationen in den Zwischenschichten (Müller-Vonmoos & Kohler 1993). Die Gruppe der nicht plastischen Rohstoffe ist sehr groß. Dazu gehören die in Tonen häufig vorkommenden Quarze, Feldspäte, Karbonatminerale wie Kalzit und Dolomit, und eisenhaltige Minerale wie Hämatit oder Goethit usw. Auch die Magerungsmittel sind keine plastischen Rohstoffe. In die Tonmasse werden die nicht plastischen Teile durch plastische Teile wie Kaolinit-, Illit- oder Montmorillonitplättchen eingebunden.

Der nicht plastische Teil der Magerungsmitteln wird in der Keramikherstellung als Zusatzstoff verwendet, um den zu „fettigen“ Ton zu magern. Die in die Tonmassen eingemischten groben Zutaten wie z. B. Sand, Schamotte, Feldspat, Kalk, Muscheln usw. werden als Magerungsmittel bezeichnet. Allgemein mindern sie die Schwindung beim Trocknen und beim Brand. Nach der Untersuchung von Grimshaw (1971) reduziert sich das Volumen der reinen Tonmasse um 16,2 % bei zweistündigem Brennen bei 1200 °C, während die Tonmasse mit 30 % Sand nur um 4,3 % des Volumens schrumpft. Bei mittleren und hohen Temperaturphasen des Brennens haben verschiedene Arten von Magerungsmitteln, wie z. B. Quarz, Feldspäte, Kalzit, unterschiedliche Wirkungen bei den Prozessen der Expansion, Schrumpfung und Neubildung der Mikrostruktur (Rice 2005). Quarz bzw. SiO<sub>2</sub> in Silikaten sind Hauptkomponenten im Ton, deren Funktion von der Größe von Partikeln und der Kristallinität beeinflusst wird, z. B. ob Si-Komponenten als Sand im Millimeterbereich oder als Mikrokristallite bis zum Nanometer-Bereich vorkommen (Johnson 1976). Feldspäte werden in der Keramikindustrie als Fluss-Mittel benutzt (siehe z. B. Schramm & Hall 1936). Die Calciumminerale wie Kalzit (CaCO<sub>3</sub>) oder Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O), enthalten in Kalkstein oder Muscheln, können ebenfalls als Magerungsmittel in der Keramikmasse zugegeben werden. Ein Problem für Keramikgefäße ist jedoch, dass nach der Zersetzung der Kalziumminerale in CaO und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) bei Bränden unter 900 °C der gebrannte Kalk das Wasser aus der Atmosphäre absorbiert. In extremen Fällen kann die Hydratation nach Dehydration den gesamten Körper zum Bröckeln bringen (siehe Rye 1976; Butterworth 1956). Bei Bränden über 1000 °C ist die Dehydration nicht mehr zu erwarten, da das Kalzium in die Glasphase übergeht oder sich Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>) bildet (Tite & Maniatis 1975; Maniatis et al 1982).

Auch die archäologische Frage nach dem Herstellungsort der antiken Keramik kann anhand von petrographischen Untersuchung an Magerungsmitteln angegangen werden. Dünnschliffanalysen ermöglichte die Herkunftsbestimmung der so genannten Laugener Keramik des 11.-6. Jh. V. Chr., die im italienischen Südtirol und Trentino, im österreichischen Osttirol, im schweizerischen Graubünden usw. verbreitet war. Die Laugener Keramik konnte durch „vulkanische Gestein“ als Einschlüsse charakterisiert werden, da die Mineralassoziation der „vulkanischen Gestein“ der Einschlüsse gut zur lokalen Petrographie - Südtirols bzw. des Trentino passt (Marro et al 1979; Stauffer et al 1979; Maggetti et al 1983).

Die Mayener Gebrauchskeramik wurde bisher als mit schwarzen Partikeln gemagerte, hart gebrannte Keramik bezeichnet, wobei die schwarzen Partikel als vulkanisches Gestein interpretiert wurden (z. B. Schreg 2007). Mayen liegt mitten im Vulkangebiet der Osteifel. Nördlich und nordöstlich von Mayen sind relativ große Tonlagerstätten bei Kärlich und Kettig bekannt, die durch die Verwitterung tertiärer vulkanischer Aschen entstanden sind (Kritsotakis 2000). Ob die Mayener Keramik, wie Kritsotakis (2000) vermutete, aus bentonitischem Ton hergestellt wurde, wird in dieser Arbeit anhand der großen Menge an Befundmaterialien aus Mayen geprüft.

### 2.1.1.2 Phasenanalyse mit XRD

75 Keramikproben aus neun archäologisch dokumentierten Öfen des mittelalterlichen Befunds „Burggärten“ wurden gemessen. Gemäß der Fundnummer der Töpferöfen werden ihre XRD-Ergebnisse in Anhang 2 - Diagramm 1 bis 10 dargestellt. Ihre Zusammensetzung wird in Anhang 2 - Tabelle 1 zusammengefasst. In der Keramik der so genannten „Burggärten“ kommen Quarz und Hämatit in allen Scherben vor. In einigen Fragmenten sind Tonminerale wie Illit oder Kaolinit nachzuweisen (z. B. die Proben 163-4 und 768-5). Mullit und Cristobalit sind in vielen Scherben vorhanden. Feldspäte lassen sich kaum beobachten.

Vier Keramikscherben aus dem frühmittelalterlichen Befund der „Siegfriedstraße“ wurden mit XRD gemessen. Die Ergebnisse werden in Anhang 2 - Diagramm 11 dargestellt sowie in Anhang 2 - Tabelle 1 zusammengefasst. Quarz ist Hauptbestandteil in allen Scherben. Hämatit ist ebenfalls in jeder Scherbe vorhanden. Die Keramik der „Siegfriedstraße“ besitzt kaum Mullit oder Cristobalit. Ein Teil der Scherben hat einen deutlichen Feldspat-Anteil (die Proben 025-1 und 025-2), während andere davon frei sind.

Im Anhang 2 - Diagrammen 12 und 13, werden die Messergebnisse der römischen Mayener Keramik dargestellt. Vier Scherben aus dem Befund der „Frankenstraße“ und fünf vom „Am Sonnenhang“ wurden gemessen. Die Frankstraße-Keramik hat einen deutlichen Mullit- und Cristobalit-Anteil, während in den Keramiken vom „Am Sonnenhang“ kein Mullit und Cristobalit vorhanden ist, was man wahrscheinlich auf die Brenntemperatur zurückführen kann (siehe S. 95 u. S. 96). Hämatit ist in der Keramik vom „Am Sonnenhang“ nicht nachweisbar. Im Vergleich zur „Burggärten“-Keramik sind die Intensitäten der XRD-Diagramme dieser zwei Keramikgruppen deutlich schwächer. Dies beruht wahrscheinlich auf dem höheren Glas- oder Feinstkorn-Anteil im Material.

Gemäß der Phasenanalyse kann man die mineralischen Bestandteil der Mayener Keramik in zwei Gruppen unterteilen: Die erste Kombination ist Quarz, Hämatit, Feldspat, Mullit, Cristobalit (Tonmineral unklar); die zweite Kombination ist Illit, Quarz, Hämatit, Mullit und Cristobalit. Das ursprüngliche Tonmineral ist nur im Fall der niedrigen Brenntemperatur zu erwarten. Mullit und Cristobalit sind durch den Brand entstandene sekundäre Mineralphasen und kommen in beiden Fällen vor. Der wesentliche Unterschied liegt im Feldspat-Anteil. Die Keramik aus den zwei römischen Fundplätzen und ein Teil der Keramik der frühmittelalterlichen Fundstelle der „Siegfriedstraße“ gehören zur ersten Gruppe. Der andere Teil der Keramik der „Siegfriedstraße“ sowie die mittelalterlichen Keramiken aus den „Burggärten“ umfassen die Gruppe der zweiten mineralischen Kombination. Da in der „Siegfriedstraße“-Keramik die beide Phasenkombinationen nachzuweisen sind, deutet dies darauf, dass in der Mayener frühmittelalterlichen Töpferei zwei Arten von Rohstoff benutzt wurden, bzw. eine Veränderung von Rohstoffen erfolgte. Über diese Veränderung wird in 2.1.4 weiter diskutiert

### 2.1.1.3 Untersuchungen des Magerungsmittels

Von den Keramikproben werden Dünnschliffe präpariert und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Damit klassifiziert man hauptsächlich nach dem Mineralgehalt des nicht plastischen Anteils der Keramik, da die Tonminerale selbst und die keramische Grundmasse mit etwa 2 µm Korngröße zu klein für ein petrographisches Mikroskop sind (Mommsen 2007). Korngrößen, Formen, optische Eigenschaften sowie

## 2.Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

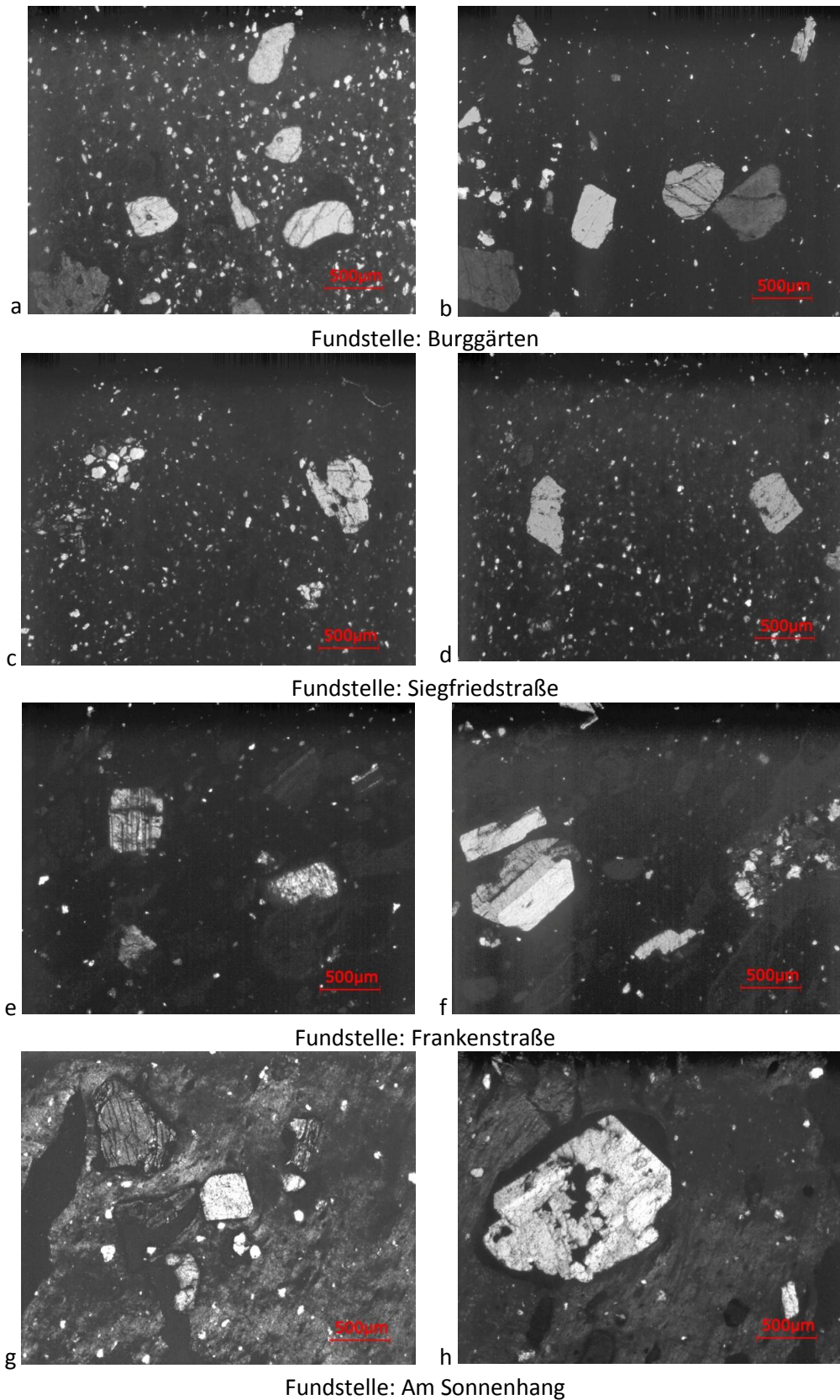


Abb. 2: Dünnschliffe der Mayener Keramik der vier Fundstellen, gekreuzt polarisiert. a. Probe 163-5 abgerundete Magerungskörner aus Quarz; b. Probe 452-1: abgerundete Quarzkörner; c. Probe 025-1: Quarz-Aggregat und Feldspat -Körner; d. Probe 037-1: Quarz -Körner; e. u. f. Probe RM15: abgerundete Feldspat-Körner und Poren; g. u. h. Probe RM215: abgerundete Feldspat-Körner und Augit-Korn (g. oben links).

Mineralart der Partikel des Magerungsmittels werden optisch untersucht. Die Mineralart mancher Partikel wurde zusätzlich mit Mikro-Raman-Spektroskopie bestätigt. Die mikroskopischen Bilder der Keramik aus den vier Mayener Fundplätzen werden in Abb. 2 dargestellt.

Die Partikel der Magerungsmittel zeigen in den Dünnschliffen generell eine regelmäßige Korngröße von ca. 0,3 bis 1,0 mm Durchmesser. Die Ecken der Körner sind alle abgerundet, was auf mechanische Verwitterung zurückzuführen ist. Der Kristallzustand der Partikel ist homogen. Sie zeigen kaum Aggregatbildung oder Einschlüsse, nur wenige Risse sind zu beobachten. Die regelmäßige Korngröße, die gerundeten Ecken und der gute Kristallzustand sind Eigenschaften, die auf ein mechanisch verwittertes kleinkörniges Gestein hindeuten. Insgesamt handelt es sich bei dem Magerungsmittel in den vier Typen der Mayener Keramik also um Sand, ein natürlich vorkommendes, unbefestigtes Sedimentgestein, das sich aus einzelnen Körnern mit einer Korngröße von 0,063 bis 2 mm zusammensetzt. Die mineralischen Zusammensetzungen des Sands in den vier Typen sind jedoch unterschiedlich. In der Keramik der „Burggärten“ bestehen die Partikel des Magerungsmittels zu ca. 90 % aus Quarz. Der Rest baut sich aus wenigen Feldspäten und Schwermineralen von Rutil, Augit und Epidot auf. Die Keramik aus der „Siegfriedstraße“ lässt sich nach Art des Magerungsmittels in zwei Gruppen einteilen: ein Teil der Keramik wurde durch feldspatreiche Sande gemagert, der andere mit Quarzsand. Die Schwerminerale Titanit und Augit finden sich ebenfalls. In den zwei römischen Keramiken bestehen die Magerungsmittel zu über 50 % aus Feldspäten, wenig Quarz und geringeren Anteilen von Schwermineralen wie Titanit, Augit und auch Apatit.

Bei der gezielten Untersuchung des Magerungsmittels findet man in der Mayener Ware keine vulkanischen Partikel, sondern ausschließlich quarz- oder feldspatreichen Sand. Der Vulkanismus in der Osteifel ist vorwiegend alkalisch (Lippolt et al 1990; Schmincke 2007). Demnach kann aufgrund des Chemismus der Magmen in diesen vulkanischen Gesteinen kein Quarz auftreten. Da jedoch Quarz der Hauptbestandteil des Magerungsmittels ist, kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um ein vulkanisches Material der Region handelt. Bei den so genannten „dunklen Partikeln“ (z. B. Schreg 2007) in der Mayener Keramik handelt sich um die Schwerminerale in den Sanden, wie z. B. Augit, Titanit sowie einige schwarz-opak ummantelte Quarzkörner. Die Augit-, Apatit- oder Titanit-Kristalle haben oft Korndurchmesser von 200–400 µm. Augit kommt zwar in basaltischen Gesteinen vor, ist in der Regel aber viel kleiner, wie man immer wieder bei Dünnschliff-Untersuchungen

feststellen kann (Henningsen 1980). Minerale wie Amphibole bzw. Hornblende, Epidot und Pyroxen gehören zu den typischen Schwermineralen in Sedimenten wie Sand, Erde, Löss usw. (Müller-Vonmoos & Kohler 1993). Darüber hinaus zeigen Sande aus verschiedenen Quellen gemäß der petrographischen Analyse zu viele Parallelen in der Mineralzusammensetzung. Das Magerungsmittel Sand eignet sich daher nicht als Untersuchungskriterium zur Charakterisierung der Mayener Keramik.

### 2.1.3 Chemische Analyse

#### **SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Die Komponenten SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> machen insgesamt über 90 Gew.-% des Materials aus und sind wichtig für die Brennverhältnis und die Farbe der Keramik. Im ternären Diagramm werden sie zusammen betrachtet (Abb. 3).

Die spätrömische Keramik aus der „Frankenstraße“ besitzt SiO<sub>2</sub>-Gehalte von 60–64 Gew.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von 23–26 Gew.-% und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von 5–6 Gew.-%. Die Keramik aus der Fundstelle „Am Sonnenhang“ besitzt 56–60 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 25–31 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 3–4 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Keramiken aus der Fundstelle der „Siegfriedstraße“ weisen zwar ein einheitliches Aussehen auf, ihre chemischen Zusammensetzungen verteilen sich aber auf zwei Gruppen. Die erste Gruppe besitzt einen geringeren SiO<sub>2</sub>-Anteil von ca. 59 Gew.-% und weist einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von ca. 26 Gew.-% auf. Die zweite Gruppe enthält einen höheren SiO<sub>2</sub>-Anteil von 69–72 Gew.-% und zeigt einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 19–20 Gew.-%. Beide Gruppen besitzen eine leuchtend rote Farbe. Der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt beträgt zwischen drei und ca. 6 Gew.-%. Die Keramik aus der Fundstelle der „Burggärten“ weist SiO<sub>2</sub>-Gehalte von 64–72 Gew.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von 17–22 Gew.-% und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von 6–10 Gew.-% auf. Anhand des ternären SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Diagramms bilden alle Mayener Keramiken von römischer Zeit bis zum Mittelalter zwei Gruppen. Die Proben der zwei spätrömischen Keramikgruppen aus der „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“ und Teil der Keramik der „Siegfriedstraße“ gehören zu der ersten Gruppe, die sich im oberen rechten Bereich des ternären Diagramms befindet. Die Proben der „Burggärten“ und die restliche Keramik der „Siegfriedstraße“ gehören zu der zweiten Gruppe, die sich im unteren Mittelbereich des ternären Diagramms befindet. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Gruppe 2 ist im Vergleich zu Gruppe 1 deutlich höher.

Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Keramik beruht auf dem Quarz-Anteil, den Silikatmineralen wie Feldspat sowie allen Tonmineralien. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in den Silikatmineralen Feldspat und den Tonmineralien enthalten.

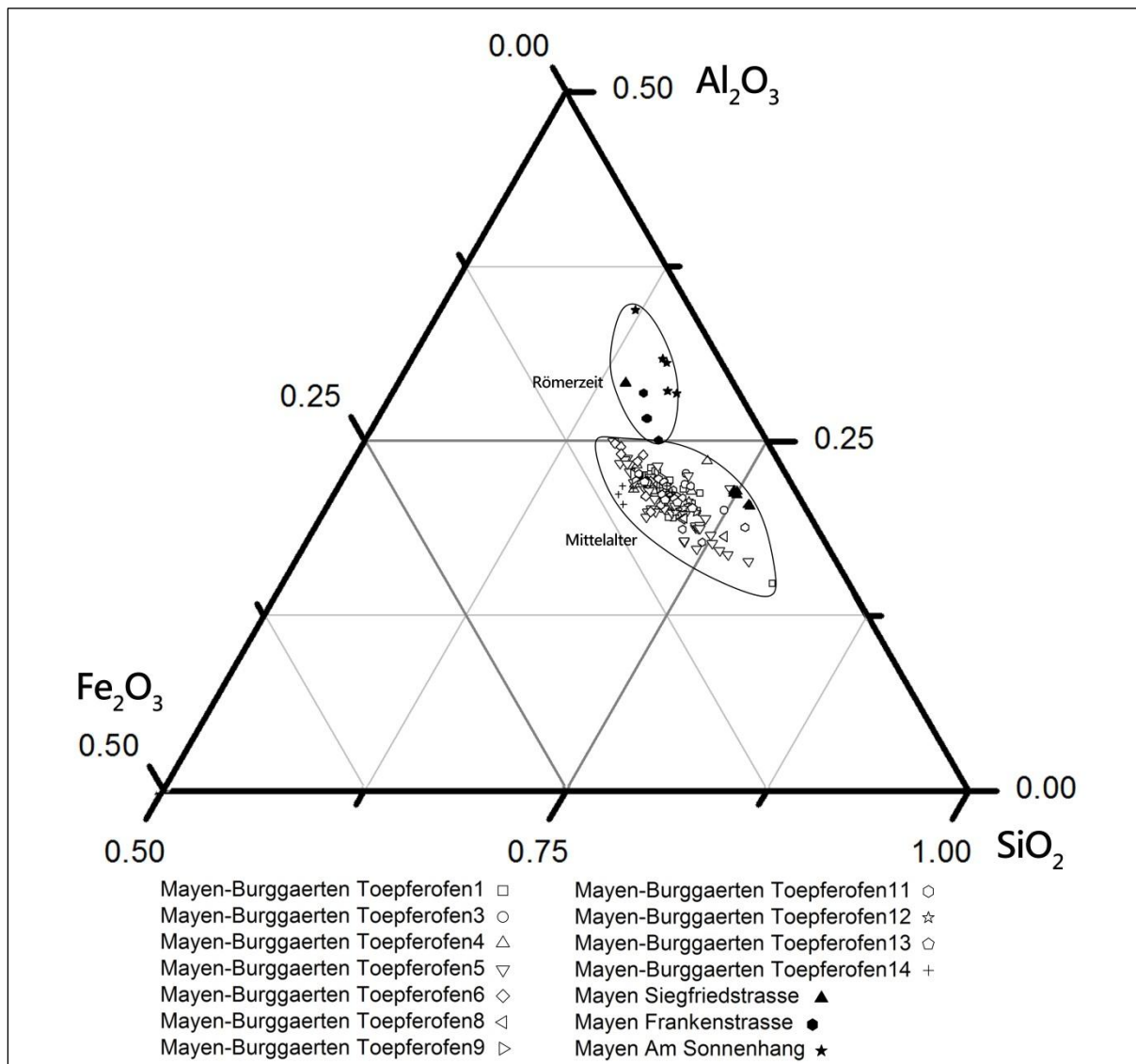


Abb. 3: Ternäres Diagramm  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Keramik aus den vier Mayener Töpfereifundplätzen (auf d. Datenträger).

Eisen ist der überwiegende Farbverursacher des Keramikmaterials. Vollständig oxidiertes bzw. dreiwertiges Eisen wie in Hämatit produziert Rot- oder Rotbraunfärbungen, während zweiwertiges Eisen, bläuliche, grünliche oder grau bis grau-braune Farbtöne im Ton erzeugt (Hess & Perlman 1974). Je höher die Eisen-Konzentration ist, desto intensiver wird die Farbe.

**$\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$**

Die Komponenten  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  werden in der Abb. 4b dargestellt. Das Verhältnis der Komponenten  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  zeigt einen Unterschied zwischen den Materialien der vier Töpfereien. Während die zwei römischen Keramiken aus der „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“ einen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt von 0,4–0,8 Gew.-% aufweisen, liegt jener der mittelalterlichen Keramik im Bereich von 0–0,4 Gew.-%. Vier frühmittelalterliche Proben der Fundstelle „Siegfriedstraße“ fallen in den mittelalterlichen, die anderen vier in den römischen Bereich (Abb. 4b). Die Aufteilung der chemischen Zusammensetzung der „Siegfriedstraße“-Keramik ist somit ähnlich der Situation im ternären  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - Diagramm. Illit  $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})_x\text{Al}_2(\text{Si}_{3+x}\text{Al}_{1-x})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2]$  und Alkali-Feldspat  $[(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  sind die Quelle der  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ -Komponenten des Materials. Liegt die Brenntemperatur oberhalb von 950 °C, werden Illit und Feldspat zersetzt,  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$  geht in die Glasphase über. Schon ein geringer zugegebener Alkali-Anteil führt zur Senkung der Schmelztemperatur und der Viskosität des Silikatglases. Man bezeichnet deshalb die alkalischen Zusätze als Flussmittel (Salmang et al 2007).

### **CaO-MgO**

Die CaO-MgO-Gehalte der hier definierten vier Mayener Keramikgruppen liegen sehr nah beieinander. Der MgO-Gehalt der römischen Keramik ist etwas höher als der der frühmittelalterlichen Keramik; römische und frühmittelalterliche Scherben lassen sich dadurch unterscheiden. Der MgO-Gehalt der Keramik der „Burggärten“ deckt den Bereich von 0,5 bis 0,9 Gew.-% ab.

Die CaO-MgO-Gehalte (Abb. 4a) in den vier Mayener Keramiken sind mit unter 1 Gew.-% sehr gering. Ihre Quelle bilden wahrscheinlich die wenigen Kalkstein-Partikel in Form von Kalzit  $[\text{CaCO}_3]$  oder Dolomit  $[\text{MgCO}_3]$ . Bei Brenntemperaturen höher als 1000 °C werden sie in CaO, MgO und  $\text{CO}_2$  zersetzt. CaO und MgO dienen gleich wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , PbO als Flussmittel für die Schmelzphase (Rice 2003).

### **TiO<sub>2</sub>-Cr**

Die  $\text{TiO}_2$ -Cr-Verhältnisse der Keramik der „Frankenstraße“ und vom „Am Sonnenhang“ können diese zwar voneinander abgrenzen, liegen aber noch im Randbereich der Keramik der „Burggärten“ und der „Siegfriedstraße“. Es gibt keinen großen Unterschied

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

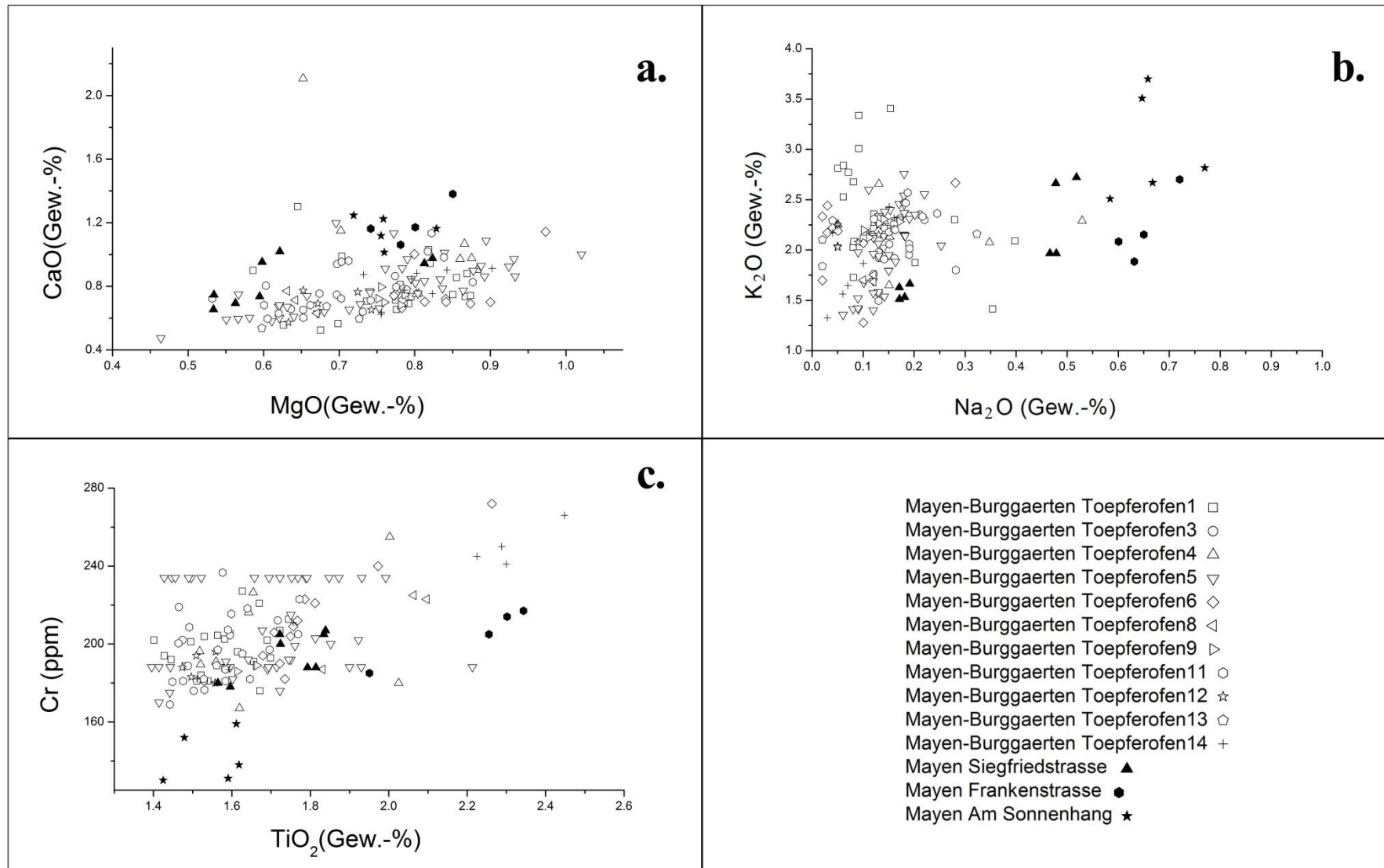


Abb. 4: Chemische Komponenten der vier Mayener Töpferei-Fundplätze (auf d. Datenträger).

von TiO<sub>2</sub>-Cr-Gehalt zwischen den vier Mayener Keramikgruppen. In Abb. 4c werden die schwermetallischen Elemente Ti (als TiO<sub>2</sub>) und Cr (ppm) in der Keramik dargestellt. In den Dünnschliffen wurde Rutil [TiO<sub>2</sub>] als Bestandteil der Magerungsmittel identifiziert. Der gesamte TiO<sub>2</sub>-Gehalt macht 1,5 bis zu 2,5 Gew.-% aus. Cr könnte als Spurenelement in Biotit, Amphibol, Pyroxen oder Hämatit aus dem Boden bzw. Sand enthalten sein (Ruppert 1987).

### 2.1.4 Diskussion und Schlussfolgerung

Da in einigen Proben der „Burggärten“ noch Tonminerale wie Illit übrig sind, kann man feststellen, dass in dem originalen Rohstoff außer Quarz und Eisenmineralen noch Illit vorhanden war. Leider wurden keine Spuren von Tonmineralen in den Keramiken aus der „Siegfriedstraße“, von der „Frankenstraße“ oder vom „Am Sonnenhang“ hinterlassen. Damit kann man nur die noch übrig gebliebenen Komponenten feststellen. Die ursprünglichen, während des Brennvorgangs zersetzten Tonminerale sind nicht zu identifizieren. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Rohstoffe ist die Untersuchung der in der Region vorkommenden Tone. Durch Brennversuche und den Vergleich der chemischen und mineralischen Zusammensetzung zwischen Ton und Keramik hat man die Möglichkeit, die Keramik dem Rohstoff gegebenenfalls zuzuordnen.

Zur Phasenanalyse der Keramikmaterialien wurden drei Methoden verwendet. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie repräsentiert die qualitative Phasenzusammensetzung in der Tonkeramik. Die quantitative Bestimmung der Tonmineralphasen im Ton oder in der gebrannten Tonkeramik ist generell problematisch. Die wichtigsten Ursachen dafür sind die Variabilität der Tonminerale und die von Lagerstätte zu Lagerstätte variierenden Eigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Teilchengröße, Fehlorderungsart und Fehlorderungsgrad (kristallin oder amorph). Daher gibt es kein für alle Fälle richtiges Referenzmaterial (Lagaly & Köster 1993). Durch die Polarisationsmikroskopie und Mikro-Raman-Spektroskopie zeigen sich die mineralischen Komponenten im Mikrobereich. Die beiden Methoden sind geeignet zur Untersuchung der Phasenbestandteile des Magerungsmittels. Es ist sinnvoll, diese Methoden zu kombinieren, um die Tone und sonstige Zugaben in der Keramikmasse zu ermitteln und zu unterscheiden.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse der gesamten Zusammensetzung passen zu den Feststellungen im Mikro-Bereich. In der römischen Keramik von „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“ tritt Feldspat im Magerungsmittel auf. Da in der „Burggärten“-Keramik kaum Feldspat-Partikel vorhanden sind, ergibt sich im XRD-Diagramm hierfür keine erkennbare Linienlage. In der Keramik der „Siegfriedstraße“ wurde Feldspat nur in einem Teil der Proben nachgewiesen, was auch anhand der Untersuchung im Mikro-Bereich auf Feldspat-Anteile in den Magerungsmitteln zurückzuführen ist.

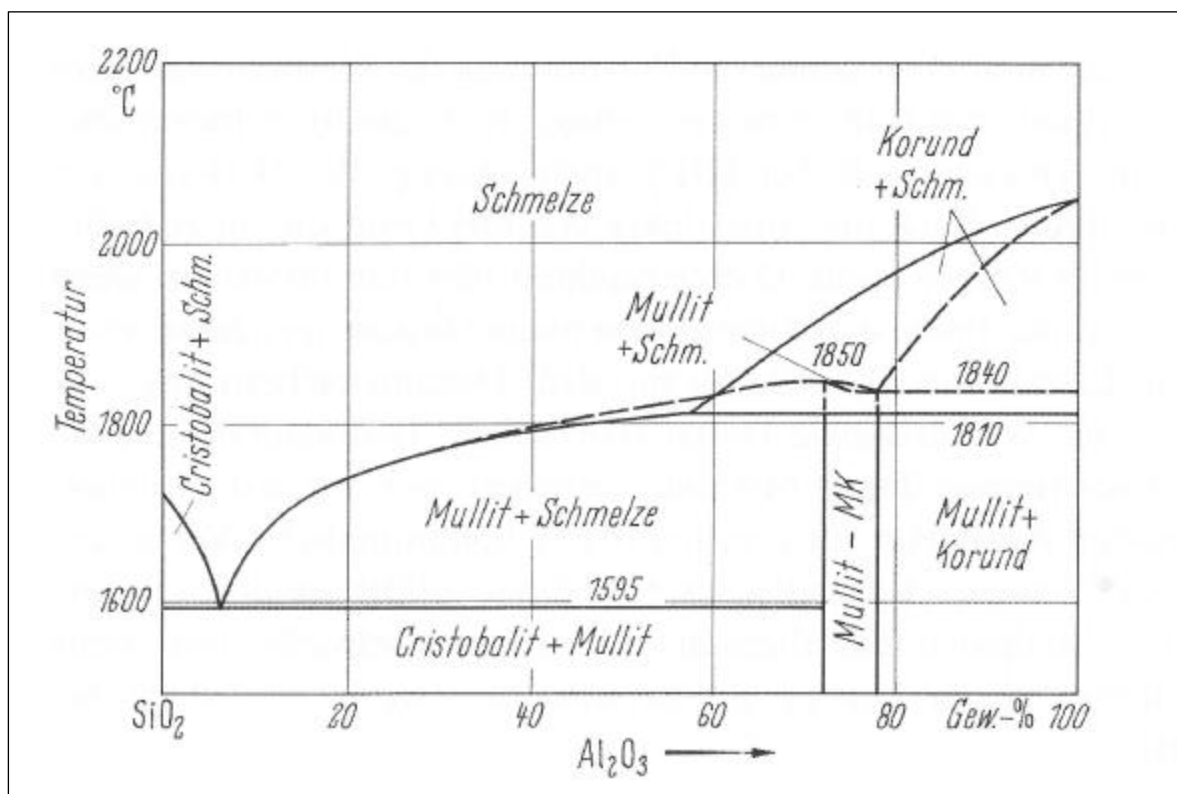


Abb. 5: System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit kongruent (- - -) oder inkongruent (—) schmelzendem Mullit nach Müller-Hesse (1963).

Durch die Typen des Magerungsmittels lassen sich die in zwei Gruppen einteilbaren  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte erklären. Die quarzreichen Sande erhöhen den Silizium-Gehalt, während der feldspatreiche Sand beide Elemente hinzufügt. Deshalb hat die mit Quarzsand gemagerte „Burggärten“-Keramik höhere  $\text{SiO}_2$ -Gehalte als die mit Feldspat-Sand gemagerte Keramik aus der „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“.

Feldspäte werden oft als Flussmittel in der Keramikindustrie eingesetzt. Im Zweistoffsystem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach Müller-Hesse (1963) (Abb. 5) sind Cristobalit [ $\text{SiO}_2$ ] und Mullit [ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ] die stabilen Phasen im Temperaturbereich unter 1600 °C an der  $\text{SiO}_2$ -reichen

Seite.  $\text{SiO}_2$  bildet zunächst mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mullit. Der Überschuss von  $\text{SiO}_2$  bildet dann Cristobalit. Das  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis steuert, wie viel Mullit [ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ] beim Brand produziert wird.

Da die römische Keramik der „Frankenstraße“ mit Feldspat-reichem Sand gemagert wurde, trägt dieser Feldspat teilweise während des Brandes zu Glasbildung bei. Daher zeigen sich die Feldspat-Intensitäten in den XRD-Diagrammen nicht intensiver. Die „Burggärten“-Keramik wurde aus einem einheitlichen Rohstoff hergestellt, welcher aus Quarz-, Illit-, Kaolinit-, und Eisen-haltigem Ton mit quarzreichem Sand als Magerungsmittel bestand. Die uneinheitlichen mineralischen Phasenzusammensetzungen der „Burggärten“-Keramik wurden von uneinheitlichen Brenntemperaturen verursacht.

Durch chemische und phasenmineralogische Analysen und den Vergleich der Mayener Keramik aus den vier Fundstellen kann man folgende Schlussfolgerung ziehen:

Für die Keramik aus der „Frankenstraße“, „Am Sonnenhang“ und aus den „Burggärten“ besitzen die Materialien jeder Töpferei einheitliche makroskopische Eigenschaften sowie entsprechend der Ergebnisse der chemischen und phasenmineralogischen Analyse einheitliche chemische und mineralische Zusammensetzungen. Ausnahme ist bei Keramiken aus der „Siegfriedstraße“, dass sie zwar makroskopisch einheitlich sind, jedoch zwei Gruppen von chemischen und phasenmineralogischen Zusammensetzungen besetzen. Offensichtlich wurden sie aus zwei Rezepturen hergestellt. Dies stützt die Hypothese von Blackman (1993), dass in Gebrauchskeramik-Töpfereien eine oder zwei Rezepturen vorherrschten und standardisiert produziert wurde. Diese Hypothese dient als Grundlage, dass der „Fingerabdruck“ der antiken Keramik sich durch ihre chemische und mineralogische Charakterisierung erfassen lässt.

Zusammen mit den Untersuchungsergebnissen der Phasenanalyse und der chemischen Analyse der vier Mayener Keramikgruppen kann man feststellen, dass in der römischen und der mittelalterlichen Zeit in Mayen zwei Keramiktypen hergestellt wurden. Der „römische“ Typ wurde mit Feldspat-Sand gemagert und besitzt einen etwas höheren Aluminium-Gehalt bei einem gleichzeitig niedrigeren Silizium-Gehalt. Der „mittelalterliche“ Typ weist eine Quarz-Sand-Magerung auf und zeigt bei einem niedrigeren Aluminium-Gehalt einen höheren Silizium-Gehalt. Die Beschaffenheit des Magerungsmittels bedingt die Differenz der Silizium- und Aluminium-Gehalte zwischen den beiden Typen. Die

Veränderung des Zusatzstoffs zur Keramikherstellung geschah wohl zwischen dem 6. und dem 8. Jahrhundert, da in der Fundstelle der „Siegfriedstraße“ beide Keramiktypen gefunden wurden. Der feldspatreiche Sand wurde in der römischen Zeit als Magerungsmittel der Keramik eingesetzt. Dies änderte sich im frühen Mittelalter. Statt Feldspat-Sand wurde dann quarzreicher Sand genutzt und bis ins hohe Mittelalter verwendet.

Die Veränderung des Zusatzstoffs weist auf eine Technikentwicklung zur Erhöhung der Ofen-Temperatur bei der Herstellung der Tonkeramik während der Römerzeit bis zum Mittelalter hin. Die Magerungsmittel mit Feldspat reduzieren das Risiko von Rissen während der Trocknung und beim Brennvorgang. Sie wirken sich auch wegen des bei ihrer Zugabe geringeren Schmelzpunkts als Flussmittel beim Brand aus. Im XRD-Diagramm der Keramik aus der „Frankenstraße“ zeigen sich abgeschwächte Feldspat-Peaks, die Reste des teilweise schon geschmolzenen Feldspats belegen. Da in der Mayener Keramik mehr Kalium- und Natrium als Calcium enthalten ist, handelt es sich überwiegend um Alkalifeldspat. Der Alkali-Gehalt führt zur Verringerung der Schmelztemperatur und der Viskosität der Glasphase (Salmang et al 2007). Wenn die Viskosität zu niedrig ist, besteht das Risiko, dass sich das Gefäß aufgrund des eigenen Gewichts bereits ab der Sintertemperatur verformt, so dass Fehlbrände erzeugt werden. In der „Frankenstraße“-Keramik sind manche überbrannte und verformte Scherben zu sehen, was wahrscheinlich auf höhere Feldspat-Gehalte zurückzuführen ist. Die Auswahl fiel auf diesen Zusatzstoff, weil man keine höhere Ofentemperatur erreichen konnte, aber trotzdem hart und dicht gebrannte Gefäße herstellen wollte. In Folge der technischen Entwicklung konnte man die Brenntemperatur der Öfen auf ein höheres Niveau bringen. Damit mussten Materialzusammensetzung und Aufbereitungsverfahren den neuen Bedingungen angepasst werden. Um Fehlbrände zu vermeiden wurde der SiO<sub>2</sub>-Anteil des Rohstoffs erhöht, indem die quarzreichen Sande verwendet wurden. Dadurch wurden Schmelzpunkt und Viskosität der Schmelzen erhöht und darüber hinaus die Keramik beim Brand stabilisiert.

Die Mayener Keramik bietet die einzigartige Gelegenheit, über eine lange Zeitachse hinweg die Entwicklung von Technologie, Rezeptur und Matrix des antiken Materials zu beobachten. Diese naturwissenschaftlichen Ergebnisse über die antiken Materialien zeigen uns, wie die Vorfahren von der Auswahl des Rohstoffs bis hin zur Bautechnik der Öfen, von der Erkennung bis zur Anwendung des natürlichen Materials, Schritt für Schritt die Herstellungstechnik verbesserten und das Wissen darüber verbreiteten.

### **2.2 Differenzierungen der Mayener Keramik mit Referenzproben**

Die Untersuchung der Mayener Keramik ergibt einen charakteristischen „Fingerabdruck“ über ihre einheitliche chemische Zusammensetzung. Um die Einzigartigkeit des „Fingerabdrucks“ zu überprüfen, wurden Referenzproben und Daten zusammengestellt und mit der Mayener Keramik chemisch und mineralogisch verglichen.

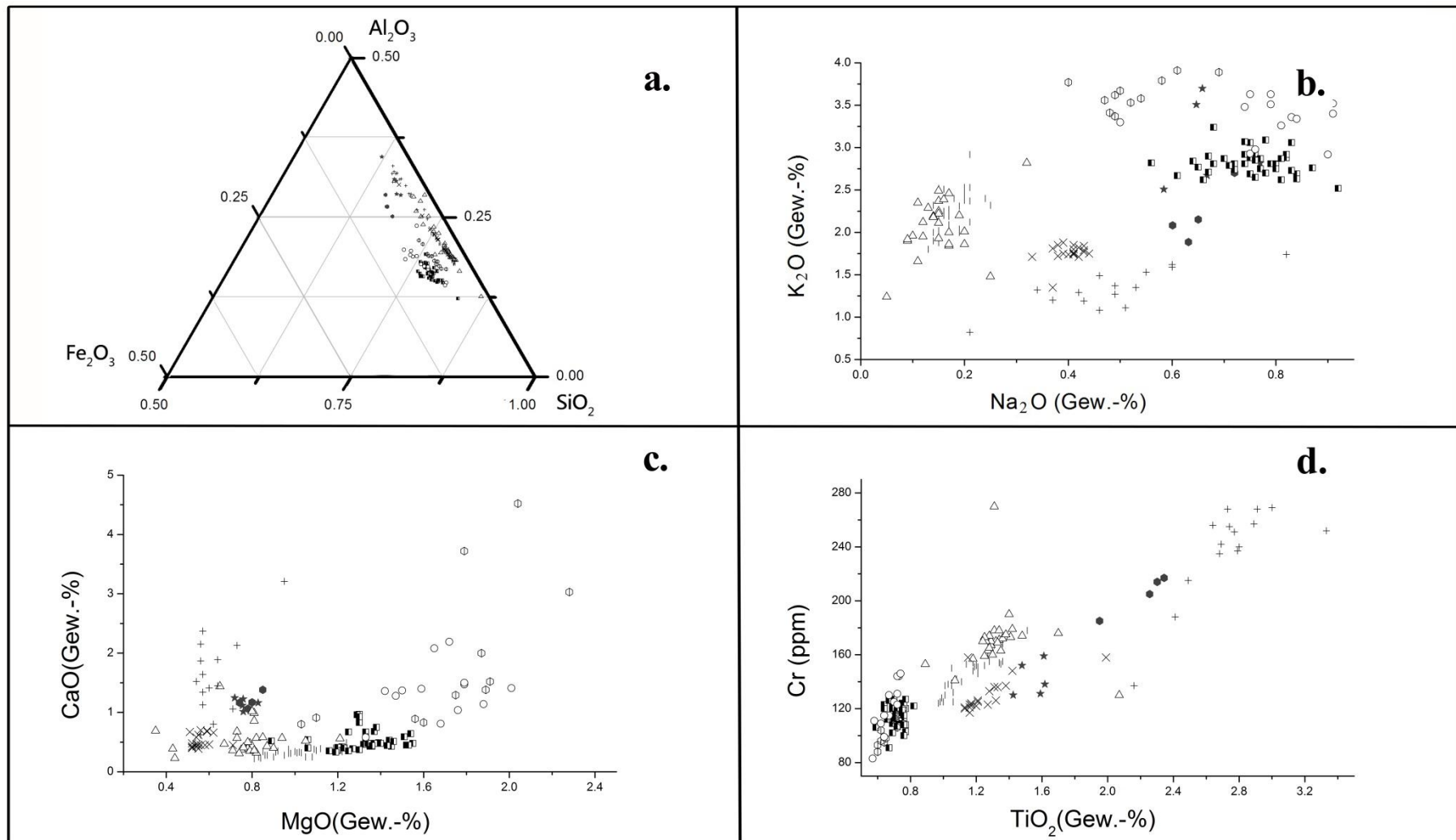
#### **2.2.1 Römisches Material**

Römische Keramik wurde mit vielen archäometrischen Methoden untersucht. In der Arbeit von Biegert et al. (2002) wurden vollständige chemische Daten von Keramikproben aus sieben bekannten römischen Töpfereien publiziert. Die chemischen Daten wurden mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse an Glastabletten gemessen. Da die Messmethode gleich der in der vorliegenden Arbeit ist, lassen sich die Daten mit jenen der römischen Mayener Keramik vergleichen. Da in der Arbeit von Biegert et al. (2002) keine Phasenanalysen vorliegen, wird nur auf die chemischen Daten eingegangen.

Die chemischen Komponenten der Referenzproben von Biegert et al. (2002) und die römischen Keramikfundstücke aus der „Frankenstraße“ und vom „Am Sonnenhang“ werden in Abb. 6 dargestellt. In den Diagrammen ist zu erkennen, dass die Elementverteilung der Proben aus jeder Töpferei relativ konzentriert in einem Bereich liegt. Gemäß dem niedrigen Eisengehalt haben die Keramiken aus Köln, Bonn, Weißenthurm (Urmitz), Soller und Mayen „Am Sonnenhang“ eine helle Farbe. Die Keramiken aus Speyer, Neuss, Worms und Mayen „Frankenstraße“ besitzen deutliche höhere Eisen-Gehalte. Die Keramiken aus Speyer, Neuss, Worms haben höhere  $\text{SiO}_2$ -Anteil, aber auch höhere Gehalt an  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , und  $\text{CaO}$ , die als Flussmittel in der Schmelzphase wirken. Die Keramik aus Weißenthurm, 25 km nordöstlich von Mayen, hat ähnliche  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse und  $\text{K}_2\text{O}$ -,  $\text{Na}_2\text{O}$ -,  $\text{MgO}$ -Gehalte wie die Mayener Keramik aus der „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“, allerdings unterschiedliche  $\text{CaO}$  und  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{Cr}$ -Gehalte. Geografisch liegen Köln, Bonn und Soller nicht weit entfernt, die Zusammensetzungen ihrer Keramikproduktionen zeigen relativ höhere  $\text{SiO}_2$ -, aber niedrige  $\text{K}_2\text{O}$ -,  $\text{Na}_2\text{O}$ -,  $\text{MgO}$ -, und  $\text{CaO}$ -Anteile. Ihre  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}$ -Verhältnisse liegen auch nah beieinander.

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik



Mayen Frankenstrasse ● Mayen Am Sonnenhang ★ ; Neuss ■ ; Soller | ; Köln △ ; Bonn × ; Weisenthurm(Urmitz) + ; Worms ⊕ ; Speyer, TerraNigra ○ .

Abb. 6: Die chemischen Komponenten der römischen Mayener Keramik und von Referenzproben. (Datenquelle von Bonn, Köln, Neuss, Soller, Speyer, Weisenthurm, Worms: Biegert et al. (2002)) (auf d. Datenträger).

Durch die bivariablen und ternären Graphiken in der Abb. 6 können die Keramikgruppen anhand ihrer chemischen Zusammensetzung einigermaßen voneinander differenziert werden. Besonders beim Verhältnis der  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$  können die Gruppen relativ gut voneinander differenziert werden. Allerdings haben die Keramiken aus Köln und Soller das gleiche  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnis. Bei den Verhältnissen von  $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$  und  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cr}$  besteht eine Überlappung im Grenzbereich.

### 2.2.2 Mittelalterliches Material

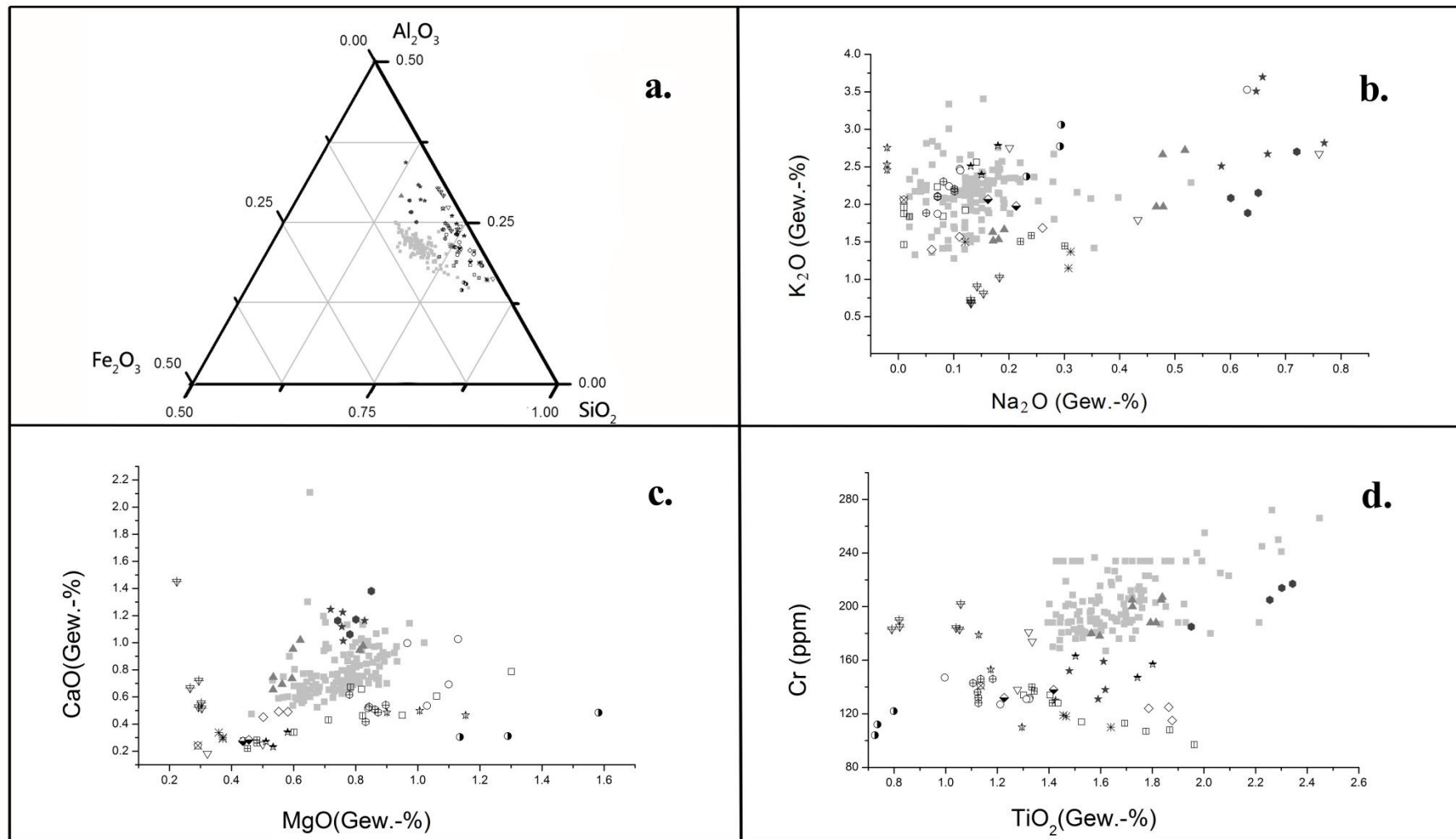
Für die mittelalterlichen Keramiken standen keine ausreichenden Referenzdaten aus Publikationen zur Verfügung, mit denen die Mayener Keramik verglichen werden könnte. Deshalb wurden in der vorliegenden Studie eigens zusammengestellte Referenzmaterialien beprobt und chemisch-mineralogisch analysiert. Die Referenzkeramiken kommen aus Fundplätzen mittelalterlicher Töpfereien der Rhein-Region. Durch die Untersuchungen dieser Materialien wird der charakteristische „Fingerabdruck“ der entsprechenden Töpferei erfasst. Die makroskopischen Eigenschaften sowie ihre archäologischen Informationen sind in Tabelle.2 (1.3) zusammengefasst. Die mineralische Zusammensetzung wird mit XRD bestimmt (im Anhang 2-Table 1 zusammengefasst). Die chemische Zusammensetzung wurde durch RFA ermittelt. Die chemischen Komponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , und  $\text{Cr}$  lassen sich in Abb.6 zusammen mit den Werten der Mayener Keramik darstellen. Die Probenaufbereitung und Messbedingung von RFA und XRD entsprechen denen der Untersuchungen der Proben der Mayener Keramik.

Die Magerungsmittel in den Irdenwaren aus Bornheim-Walberberg, Brühl-Eckdorf, Paffrath, Ratingen-Breitscheid und Siegburg-Seehofstraße wurden unter dem Polarisationsmikroskop und mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Ähnlich wie die Mayener mittelalterliche Keramik aus den „Burggärten“ wurde Quarz-Sand als Magerungsmittel verwendet. In den Keramiken aus Hör-Grenzhausen, Langerwehe, Frechen, Brühl-Pingsdorf, Raeren und Siegburg-Scherbenhügel sind keine Magerungspartikel zu beobachten.

Die Mineralphasenbestandteile können folgendermaßen zusammengefasst werden: In den Keramiken von Bornheim-Walberberg, Brühl-Eckdorf, Hör-Grenzhausen, Brühl-Pingsdorf und Ratingen-Breitscheid ist Quarz der Hauptbestandteil des Magerungsmittels. Die

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik



Mayen Burggärten ■ Mayen Siegfriedstrasse ▲ Mayen Frankenstrasse ● Mayen Am Sonnenhang ★ ; Bornheim-Walberberg □ ; Brühl-Eckdorf ○ ; Höhr-Grenzhausen ▽ ; Langerwehe ◇ ; Frechen 田 ; Paffrath ▽ ; Brühl-Pingsdorf ⊕ ; Raeren \* ; Ratingen-Breitscheid ● ; Siegburg-Seehofstrasse ◆ ; Siegburg-Scherbenhügel ★ ; Fredelsloh □ ; Brühl-Badorf ☆ ; Speicher ⊗ .

Abb. 7: Sie chemischen Komponenten der Mayener Keramik im Vergleich zu den mittelalterlichen Referenzproben (auf d. Datenträger).

Steinzeuge aus Langerwehe, Frechen, Raeren und Siegburg-Scherbenhügel beinhalten sowohl Quarz als auch Mullit und Cristobalit, was auf hohe Brenntemperaturen hinweist. Die Keramik aus Paffrath und Siegburg-Seehofstraße besteht aus Quarz und wenigen Feldspäten. Anhand XRD sind keine ursprünglichen Tonminerale nachzuweisen. Ein Vergleich zwischen den XRD-Diagrammen mit der Mayener „Burggärten“-Keramik zeigt keine deutlichen Unterschiede. Die Materialien setzen sich hauptsächlich aus der Kombination von Quarz, Mullit und Cristobalit zusammen. Keine Keramik hat einen hervorstechenden Feldspat-Anteil. Es ist ausgeschlossen, mittels XRD die Keramiken zu differenzieren.

Anhand der chemischen Daten können die Mayener Keramiken in dem ternären Diagramm von den Referenzproben abgetrennt werden (Abb. 7a), überwiegend aufgrund ihres höheren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts. Allerdings sind die Abgrenzungen von den anderen Referenzproben nicht sehr klar. Wegen ihres hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteils von ca. 70–74 Gew.-% bilden die Proben aus Ratingen-Breitscheid eine eigene Gruppe. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration der Keramik aus Höhr-Grenzhausen schwankt stark von 15 bis 26 Gew.-%. Die Ware aus Paffrath teilt sich in zwei Gruppen auf. Drei Proben besitzen  $\text{SiO}_2$ -Gehalte über 70,0 Gew.-%, während die von drei anderen Proben zwischen 58–68 Gew.-% liegen. Anhand der dargestellten  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse lässt sich die mittelalterliche Keramik nicht differenzieren, da die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Anteile alle zwischen 0–0,4 Gew.-% liegen. Die Mayener Keramik hat ein einheitliches  $\text{MgO}$ / $\text{CaO}$ -Verhältnis und lässt sich so von den Referenzproben abtrennen. In Abb. 6c zeigt die Mayener Keramik vergleichsweise hohe  $\text{TiO}_2$ -Anteile von 1,4–2,4 Gew.-% und hohe Cr-Konzentrationen von 170–240 ppm, womit man die Mayener Keramik ebenfalls gut von den Referenzproben differenzieren kann. Ähnlich wie bei der Auswertung der römischen Keramikgruppen lassen sich die Referenzproben anhand von bivariablen und ternären Darstellungen zwar tendenziell gruppieren, die Abgrenzung zwischen den Gruppen ist aber nicht optimal.

Als Magerungsmittel wurde Quarz-Sand wie bei der Mayener mittelalterliche „Burggärten“-Keramik verwendet. Die Keramiken aus Höhr-Grenzhausen, Langerwehe, Frechen, Brühl-Pingsdorf, Raeren und Siegburg-Scherbenhügel sind ausnahmslos Steinzeug, worin keine Magerungspartikel zu beobachten sind.

### 2.2.3 Diskriminanzanalyse

Multivariate statistische Methoden wurden bereits in der Auswertung arch äometrischer Daten verwendet, besonders zur Provenienzanalyse antiker Materialien. Z.B. ist es Gluhak (zuletzt 2011) gelungen, auf Grundlage der geochemischen Zusammensetzung die Provenienzen römischer Mühlsteine zu ermitteln. Diese Methoden sind auf die Herkunftsbestimmung von Keramik übertragbar.

Die multivariate Statistik bietet die Möglichkeit, mehrere Variablen (alle gemessenen chemischen Komponenten des Materials) gleichzeitig zu analysieren, wodurch Zusammenhangstrukturen zwischen den Variablen erfasst werden. Das bedeutet, dass eine Fundstelle durch mehr als 20 chemische Variablen definiert wird und unter denselben Bedingungen mit anderen Fundstellen verglichen werden kann. Je mehr Variablen beachtet werden, desto sicherer ist das Ergebnis.

Die Diskriminanzanalyse gehört zu den multivariaten statistischen Methoden. Die Diskriminanzanalyse versucht, eine abhängige Variable (z. B. die Herkunft einer bekannten Keramikprobe) durch eine oder mehrere unabhängige Variablen (chemische Komponenten) zu erklären. Ziel ist es, Gruppen von Objekten durch Linearkombination mehrerer unabhängiger Variablen optimal zu trennen. Die Streuung zwischen den Keramikgruppen sollen möglichst durch ihre chemischen Komponenten als Variablen erfasst werden.

Die Diskriminanzanalyse geht in folgenden Schritten vor:

1. Datentransformation: Um den sog. „geschlossenen Zahlenraum“ der chemischen Daten in einen „offenen“ umzuwandeln (Aitchinson 1986), d.h. die Abhängigkeit zwischen den Variablen zu vermeiden, werden die Rohdaten 10er logarithmiert (z.B. Baxter 1995; Templ et al 2008).
2. Überprüfung der Normalverteilung: Die Voraussetzung zur Anwendung der Diskriminanzanalyse ist, dass die Merkmalsvariablen normalverteilt sind. Nach dieser Überprüfung sind alle Elemente außer Mangan (als MnO) in den analysierten Keramikproben normal verteilt. Deshalb wurde MnO nicht in die Diskriminanzanalyse zur Auswertung eingegeben.
3. Schrittweise Diskriminanzanalyse: Da die Variablen vielzählig sind, wird die schrittweise Diskriminanzanalyse angewendet. Bei jedem Schritt wird für alle Variablen geprüft, welche dieser der Variablen am meisten zur Trennung zwischen

den Gruppen beiträgt. Diese Variable wird dann in das Modell aufgenommen, und die Analyse mit dem nächsten Schritt fortgesetzt. Diese Prozedur wird fortgeführt, bis alle Variablen in das Modell aufgenommen sind. Die übrigen nicht aufgenommenen Variablen entsprechen dem Auswahlkriterium nicht, oder eine bestimmte Anzahl von Iterationsschritten ist erreicht. Als Auswahlkriterium wird hier Wilks' Lambda  $\Lambda$  angewendet. Der F-Wert steht für die Signifikanz einer Variablen hinsichtlich der Trennung zwischen den Gruppen, z.B. im Anhang 3-1 S.122.

4. Schätzung der Diskriminanzfunktion: Mit Hilfe der kanonischen Diskriminanzfunktionen kann bestimmt werden, in welche Gruppe jeder Fall höchstwahrscheinlich gehört. Es gibt genauso viele Diskriminanzfunktionen, wie es Gruppen gibt. Jede Funktion erlaubt die Berechnung von Klassifikationswerten für jeden Fall und für jede Gruppe durch Anwendung der Formel wie es Gruppen gibt. Die Formel der kanonische Diskriminanzfunktion lautet

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + \dots + b_n \cdot X_n$$

mit

Y= Diskriminanzvariable,

$X_n$ =Merkmalsvariable(n=1,2,...,N),

$b_n$ = Diskriminanzkoeffizient für Merkmalsvariable n,

$b_0$ = Konstante.

Die Diskriminanzkoeffizienten  $b_n$  werden so ermittelt, dass zwischen den Gruppen optimal getrennt wird.

5. Prüfung der Diskriminanzfunktion: Die durch die Diskriminanzfunktion bewirkte Klassifizierung der Untersuchungsobjekte wird mit der tatsächlichen Gruppenzugehörigkeit verglichen. In der Kreuzvalidierung (leave-one-out-Validierung) werden die Diskriminanzfunktionen mit allen außer einen zu beobachtenden Objekt bestimmt, anschließend wird die Klassifizierung an diesem ausgelassenen Objekt überprüft.

Die Diskriminanzanalysen werden mit SPSS 19.0 für Windows gerechnet.

Die statistische Analyseergebnisse nach SPSS 19.0 werden in der Anhang 3 – Ergebnisse der Diskriminanzanalyse schrittweise mit wichtigen Auswertungsparametern dargestellt.

### 2.2.3.1 Vergleich der Mayener Keramiken (Anhang 3-1, 3-2)

## 2.Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Die aus dem „Burggärten“ der Genovevaburg stammende Keramik kann elf Öfen zugeordnet werden. Aufgrund des einheitlichen Rohstoffs sowie der einheitlichen Aufbereitungs- und Herstellungsverfahren sollten sich die Burggarten-Keramiken trotz unterschiedlicher Töpferöfen anhand ihrer chemischen Komponenten nicht voneinander unterscheiden. Die chemischen Darstellungen in den Abb. 3 und 4 zeigen starke Überlappungen der chemischen Zusammensetzungen. Allerdings kann man mittels Diskriminanzanalyse überprüfen, ob durch gleichzeitiges Betrachten aller chemischen Variablen die Keramiken entsprechend ihren Öfen aufgetrennt werden können. Die Keramikproben aus einem Ofen werden in der Diskriminanzanalyse als eine Gruppe definiert, damit erhält man 11 Gruppen (d. h. abhängige Gruppierungsvariable 1 bis 11). Die transformierten chemischen Komponenten von  $\text{SiO}_2$ ,

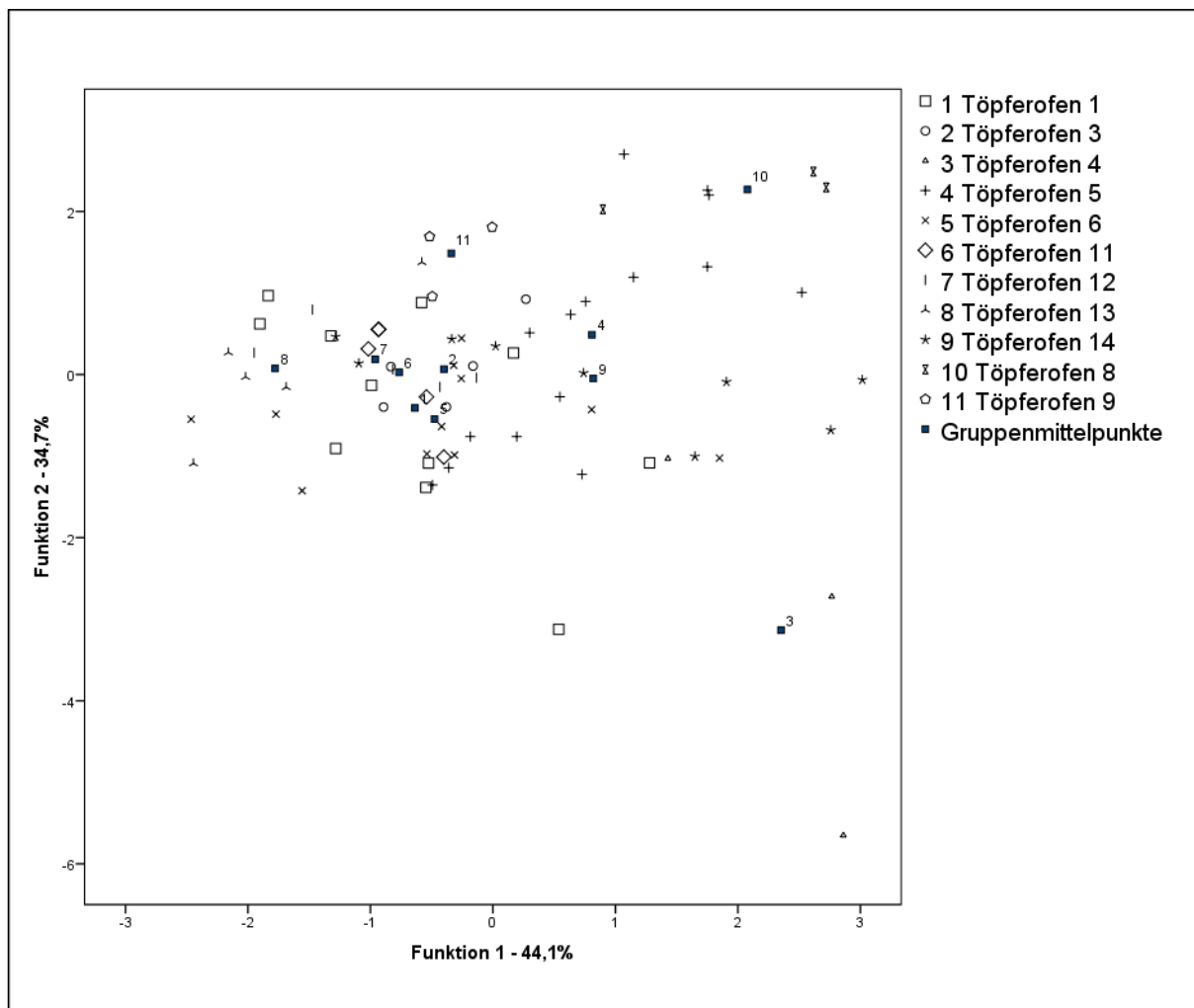


Abb. 8: Diskriminanzanalyse der mittelalterlichen Mayener Keramik der „Burggärten“ (siehe Anhang 3-1 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“) (auf d. Datenträger).

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$  dienen als unabhängige Variablen und sollen in die Analyse einbezogen werden (siehe Anhang 3-1).

Nach schrittweiser Diskriminanzanalyse wurden drei Komponenten aufgenommen, nämlich  $\text{Sr}$ ,  $\text{Y}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  (siehe Anhang 3-1 Tabelle „Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten“). Die Diskriminanzfunktion 1 und 2 lauten

$$\text{Funktion 1} = 1,374 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6,673 \cdot \text{Sr} + 12,071 \cdot \text{Y} - 31,145$$

$$\text{Funktion 2} = 1,951 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 11,949 \cdot \text{Sr} + 9,871 \cdot \text{Y} + 12,715$$

Das Ergebnis bedeutet, dass die mathematische Unterscheidung der Öfen anhand dieser drei Komponenten stattfindet. Die restlichen Elemente tragen nicht zur Differenzierung der Gruppen bei. Wie in der Abb. 8 zu sehen ist, gibt es keine Zuordnung von den Keramikproben entsprechend ihrer Töpferöfen. Die Diskriminanzanalyse zeigt, dass die Klassifizierung der Keramikproben nach Töpferöfen wenig erfolgreich ist. Nur 46,7% der ursprünglich gruppierten Fälle und 34% der kreuzvalidierten gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert. Wie in der Anhang 3-1 Tabelle „Klassifizierungsergebnisse“ ersichtlich, werden z. B. die 11 Keramikproben aus Ofen 1 acht anderen Gruppen zugeordnet. Die Keramikproben aus den restlichen Gruppen konnten ebenfalls nicht richtig zugeordnet werden.

Das Resultat untermauert, dass die Keramik der „Burggärten“ chemisch sehr einheitlich ist, und aus dem gleichem Rohstoff hergestellt wurde. Ein Versuch (siehe Abb. 8), sie voneinander zu unterscheiden, ist erfolglos. Die Keramik aus den „Burggärten“ ist damit als eine Keramikgruppe zu bezeichnen.

Die Keramiken aus den vier Mayener Fundplätzen haben eine zeitliche Differenz über eintausend Jahre, und können hinsichtlich makroskopischer Eigenschaften, Rohstoffe, chemischer und mineralogischer Zusammensetzungen voneinander unterschieden werden. Sie sollen als vier abhängige Keramikgruppen in der Diskriminanzanalyse bezeichnet werden, damit werden vier vorhergesagte Gruppen angegeben (Gruppierungsvariable 1 bis 4). Die zu betrachtenden chemischen Komponenten sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$  (siehe Anhang 3-2).

Nach schrittweiser Methode wurden die Variablen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{TiO}_2$  in die Diskriminanzfunktionen aufgenommen. Drei kanonische Diskriminanzfunktionen resultieren aus dieser Analyse (siehe Anhang 3-2 Tabelle

„Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten“). Funktion 1 und 2 werden in Abb. 9 dargestellt.

$$\begin{aligned} \text{Funktion 1} = & 101,604 \cdot \text{SiO}_2 - 15,027 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 20,641 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10,046 \text{TiO}_2 - 3,637 \\ & \cdot \text{Co} + 8,819 \cdot \text{La} + 13,208 \cdot \text{Rb} - 0,376 \cdot \text{Sr} - 12,874 \cdot \text{V} + 8,793 \cdot \text{Zn} \\ & - 14,839 \cdot \text{Zr} - 175,779 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Funktion 2} = & 140,727 \cdot \text{SiO}_2 + 61,910 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,959 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 11,580 \cdot \text{TiO}_2 - 3,121 \\ & \cdot \text{Co} + 10,678 \cdot \text{La} - 26,021 \cdot \text{Rb} - 2,534 \cdot \text{Sr} + 3,761 \cdot \text{V} + 9,160 \cdot \text{Zn} \\ & - 26,274 \cdot \text{Zr} - 254,013 \end{aligned}$$

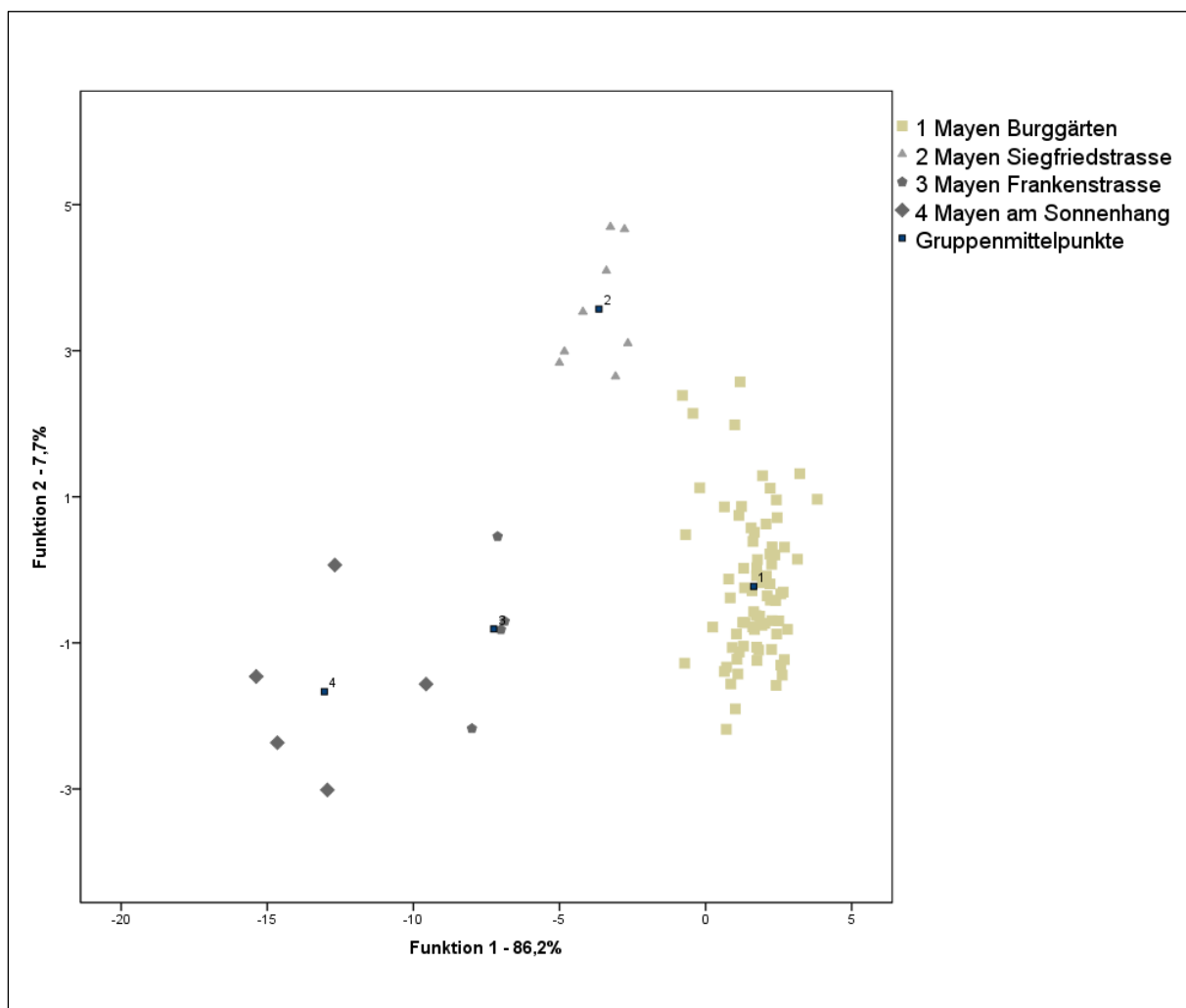


Abb. 9: Diskriminanzanalyse der Mayener Keramik aus den vier Fundplätzen (siehe Anhang 3-2 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“) (auf d. Datenträger).

Die Klassifizierung ergibt, dass 98,9 % der ursprünglich gruppierten Fälle korrekt klassifiziert wurden, und 96,7 % der kreuzvalidierten gruppierten Fälle. Mittels Diskriminanzanalyse können die vier Mayener Keramikgruppen klar voneinander abgegrenzt werden. Im Anhang 3 - 2 Tabelle „Klassifizierungsergebnisse“ zeigt, dass nur eine Probe der „Burggärten“-Keramik nicht richtig zugeordnet werden kann, sondern der Gruppe der „Siegfriedstraße“ zugeordnet wird.

### 2.2.3.2 Vergleich der Töpfereien Mayens mit Töpfereien anderer Lokitäten

#### 2.2.3.2.1 Auswertung der römischen Töpfereien (Anhang 3-3)

Die Diskriminanzanalyse der Referenzdaten der römischen Keramik aus Biegert et al. (2002) wurde zusammen mit den römischen Mayener Keramiken aus der „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“ durchgeführt. Neue Gruppen anhand ihrer Herkunft werden vorgegeben. Die einbezogenen Variablen sind die log10-transformierten Werte von SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr, Ni, Ba, Ce, Nb, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr.

Nach schrittweiser Methode wurden 18 Variablen in die Diskriminanzfunktionen aufgenommen: TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Rb, MgO, Nb, Sr, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cr, Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba, Ce, Pb. Acht kanonische Diskriminanzfunktionen ergeben sich in dieser Analyse, wobei die Funktion 1 50,8% der Varianz repräsentieren, und die Funktion 2 33,4% der Varianz(siehe Anhang 3-3 Tabelle „Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten“). Die Funktionen 1 und 2 lauten:

$$\begin{aligned} \text{Funktion 1} = & 67,579 \cdot SiO_2 + 11,474 \cdot Al_2O_3 - 6,526 \cdot Fe_2O_3 - 6,096 \cdot MgO + 2,411 \\ & \cdot CaO - 7,826 \cdot Na_2O + 9,425 \cdot K_2O + 21,995 \cdot TiO_2 + 0,632 \cdot P_2O_5 \\ & - 0,897 \cdot Cr + 0,531 \cdot Ni - 4,514 \cdot Ba + 1,392 \cdot Ce - 0,970 \cdot Nb - 0,051 \\ & \cdot Pb + 3,776 \cdot Rb + 8,666 \cdot Sr - 0,790 \cdot Y - 156,224 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Funktion 2} = & 45,051 \cdot SiO_2 + 9,730 \cdot Al_2O_3 + 1,358 \cdot Fe_2O_3 - 4,419 \cdot MgO - 0,417 \\ & \cdot CaO - 7,612 \cdot Na_2O + 4,499 \cdot K_2O - 6,312 \cdot TiO_2 + 1,560 \cdot P_2O_5 \\ & + 6,719 \cdot Cr - 2,883 \cdot Ni - 1,497 \cdot Ba + 1,518 \cdot Ce - 7,347 \cdot Nb - 0,305 \\ & \cdot Pb + 21,559 \cdot Rb - 3,062 \cdot Sr + 5,501 \cdot Y - 145,208 \end{aligned}$$

In dem Anhang 3-3 Tabelle „Klassifizierungsergebnisse“ wird gezeigt, dass 99,4% der ursprünglich gruppierten Fälle korrekt klassifiziert wurden und 97,0% der kreuzvalidierten gruppierten Fälle. Nur eine Probe der „Burggärten“-Keramik wurde nicht richtig in die

## 2.Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Gruppe der „Siegfriedstraße“ eingeordnet. In der Kreuzvalidierung lassen sich jeweils eine Probe von Köln, Soller, Speyer, Mayener „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“ nicht richtig zugeordnet.

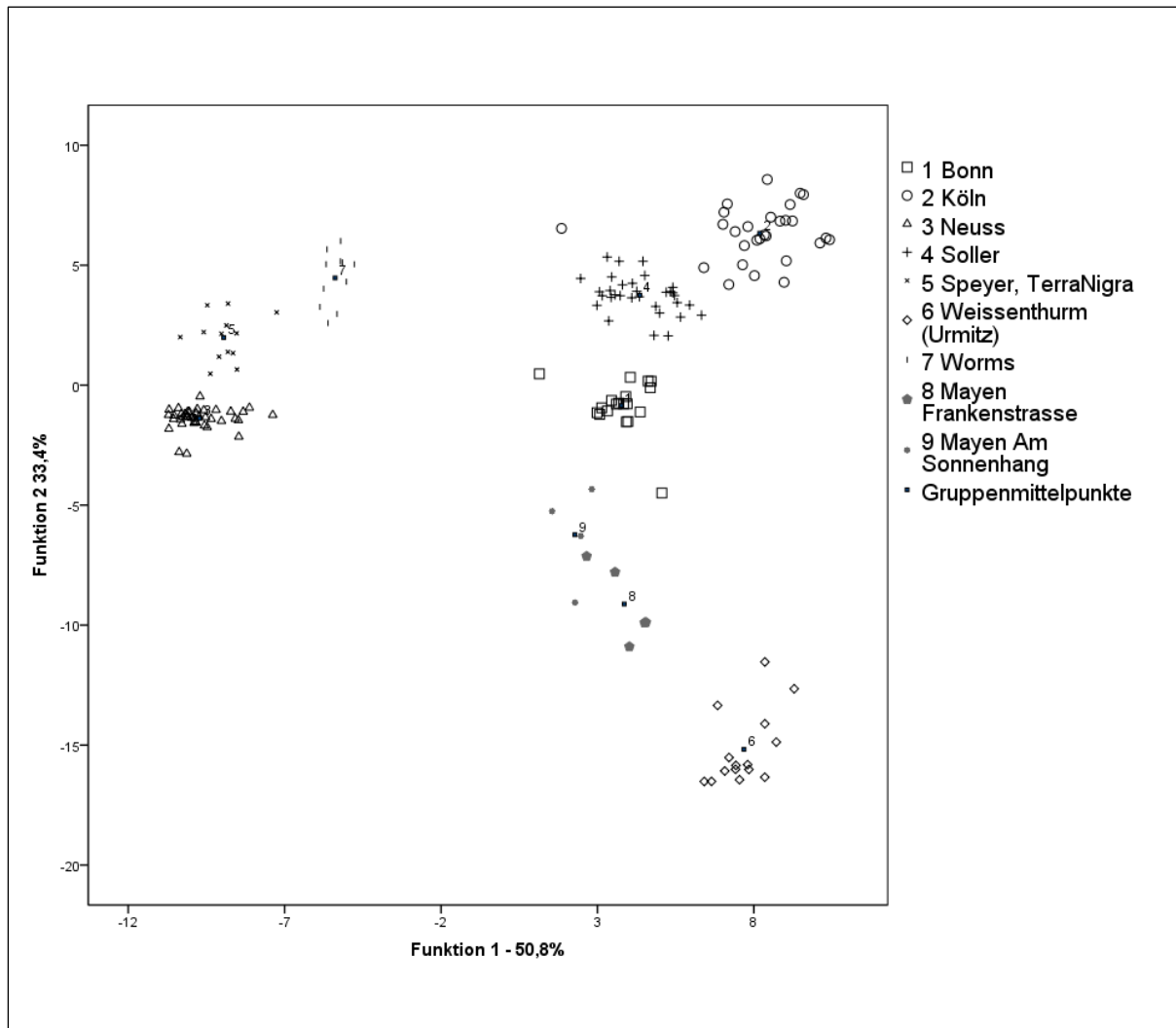


Abb. 10: Diskriminanzanalyse der römischen Keramik. (Datenquelle von Bonn, Köln, Neuss, Soller, Speyer, Weissenhurm, Worms: Biegert et al. (2002)) (siehe Anhang 3-3 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden) (auf d. Datenträger).

### 2.2.3.2.2 Auswertung der mittelalterlichen Töpfereien (Anhang 3-4)

Die mittelalterlichen Materialien, die in 2.2.2 verglichen wurden, wurden ebenfalls mittels Diskriminanzanalyse untersucht. Entsprechend der Herkunft der Referenzproben werden 18 vorgesezte Gruppen angegeben. 25 chemische Variable wurden einbezogen, nämlich SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr, Ni, Ba, Ce, Co, Cu, La, Nb, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr.

## 2.Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

18 Variablen wurden in die Funktionen aufgenommen, ( $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Rb$ ,  $Nb$ ,  $Zr$ ,  $Cr$ ,  $TiO_2$ ,  $Ce$ ,  $Na_2O$ ,  $Y$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Sr$ ,  $P_2O_5$ ,  $V$ ). 17 kanonische Diskriminanzfunktionen ergeben sich in dieser Analyse. Die Funktion 1 repräsentiert 50,8 % der Varianz, und die Funktion 2 33,4 % der Varianz (siehe Anhang 3-4 Tabelle „Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten“). Die Funktionen 1 und 2 lauten:

$$\begin{aligned} \text{Funktion 1} = & 20,027 \cdot SiO_2 - 7,880 \cdot Al_2O_3 + 16,788 \cdot Fe_2O_3 - 14,256 \cdot MgO + 5,677 \\ & \cdot CaO + 0,783 \cdot Na_2O + 7,271 \cdot TiO_2 - 0,402 \cdot P_2O_5 + 2,245 \cdot Cr + 2,222 \\ & \cdot Ni - 9,524 \cdot Ce + 17,405 \cdot Nb + 5,290 \cdot Rb - 4,368 \cdot Sr - 9,945 \cdot V \\ & + 1,022 \cdot Y - 0,252 \cdot Zn - 10,210 \cdot Zr - 13,858 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Funktion 2} = & 2,860 \cdot SiO_2 - 31,899 \cdot Al_2O_3 - 6,966 \cdot Fe_2O_3 + 23,943 \cdot MgO - 3,665 \cdot \\ & CaO + 0,335 \cdot Na_2O - 2,163 \cdot TiO_2 + 4,049 \cdot P_2O_5 - 4,992 \cdot Cr + 0,240 \cdot \\ & Ni + 8,170 \cdot Ce + 12,683 \cdot Nb + 20,468 \cdot Rb - 6,486 \cdot Sr - 3,226 \cdot V - \\ & 3,329 \cdot Y - 3,715 \cdot Zn + 3,580 \cdot Zr + 4,924 \end{aligned}$$

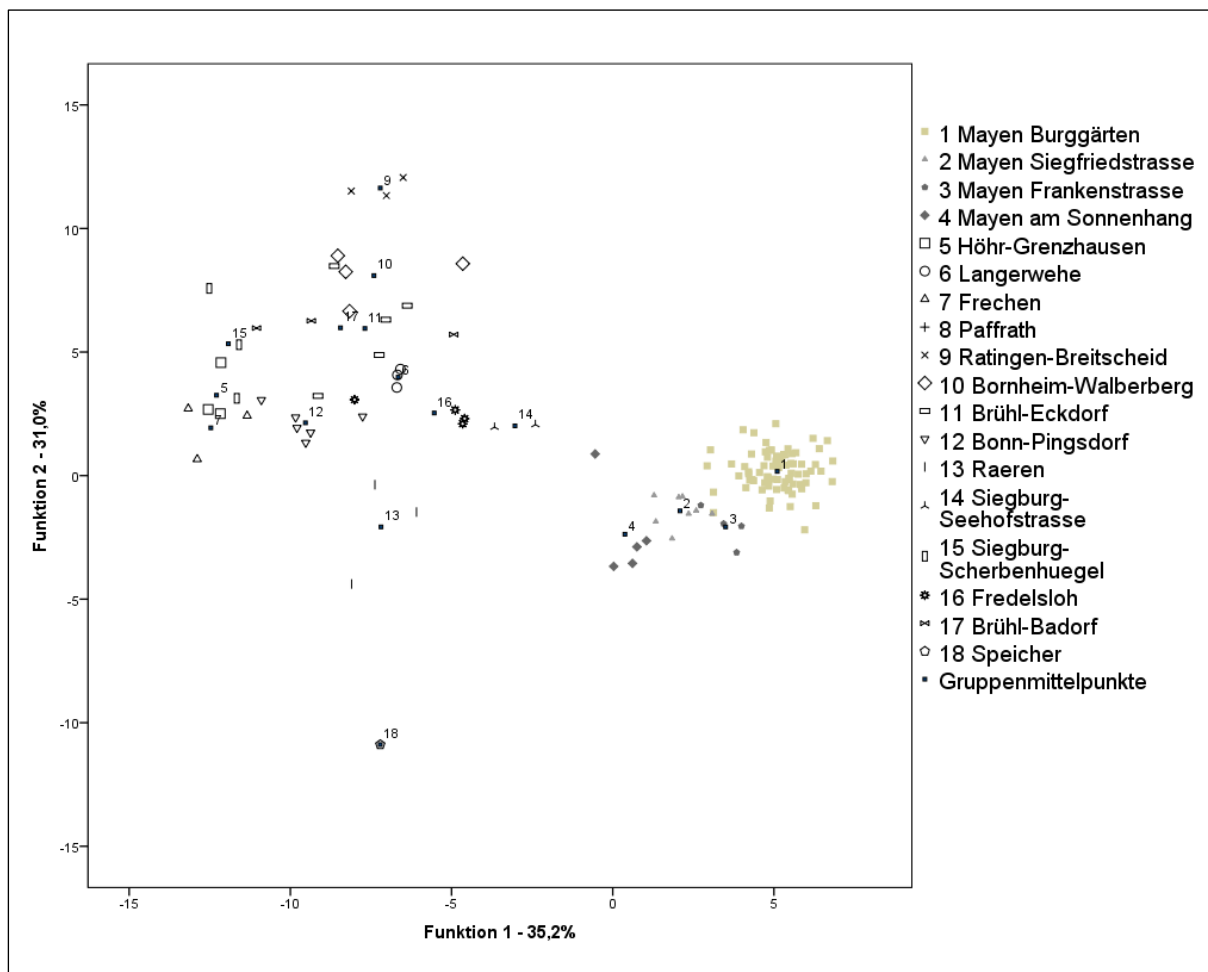


Abb. 11: Diskriminanzanalyse der mittelalterlichen Keramik (siehe Anhang 3-4 Tabelle „Eigenwerte“ und Tabelle „Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden“) (auf d. Datenträger).

Die Klassifizierung (Anhang 3-4 Tabelle „Klassifizierungsergebnisse“) ergibt, dass 97,9 % der ursprünglich gruppierten Fälle korrekt klassifiziert wurden, und 94,3 % der kreuzvalidierten gruppierten Fälle. Die Mayener Keramik kann zu 100 % von den anderen Gruppen unterschieden werden. Die Fehlzuordnungen finden zwischen den Gruppen von Bornheim-Walberberg und Brühl-Eckdorf, sowie zwischen den Gruppen von Siegburg-Scherbenhügel und Brühl-Badorf statt.

### 2.2.4 Diskussion

Durch die Phasenanalyse kann man die Keramik nicht nach ihrer Herkunft zuordnen; entsprechende ausreichende Informationen liefern weder die gesamte Phasenzusammensetzung noch die Mikro-Phasenanalyse. Bei den analysierten Keramiken in der vorliegenden Arbeit handelt es sich überwiegend um zwei Typen von Phasenkombination, nämlich 1. die Kombination von Quarz, Mullit und Cristobalit und 2. die Kombination von Quarz, Feldspat, Mullit und Cristobalit. Diese Phasenkombinationen genügen nicht zur Differenzierung der Keramikgruppen. Allein die Mayener Keramik aus der „Siegfriedstraße“ umfasst beide mineralischen Zusammensetzungen. Die Magerungsmittel-Analytik zeigt sich ebenfalls nicht hilfreich zur Charakterisierung der Keramikgruppen, und damit auch nicht als geeignetes Merkmal zur Provenienzanalyse. Quarz-Sand ist das meist verwendete Magerungsmittel. Die Schwerminerale im Sand zeigen in den petrographischen Untersuchungen zu viele Parallelen.

Im Vergleich zur Phasenzusammensetzung zeigt das chemische Muster von antiker Keramik eher die Eigenschaften eines „Fingerabdrucks“ des Materials. In den ternären- und bivariablen Diagrammen zeichnet sich eine Gruppenbildung von Keramik gleicher Herkunft ab. Manche Keramikgruppen lassen sich schon in diesem Stadium sehr gut voneinander unterscheiden. Allerdings liegen die chemischen Zusammensetzungen in Diagrammen oft sehr nah beieinander und lassen sich damit nicht abgrenzen. Solche Diagramme sind limitiert, da nur zwei oder maximal drei Komponenten in einer Graphik betrachtet werden können.

Die Diskriminanzanalyse bietet einen großen Vorteil bei der Klassifizierung der Keramikgruppen anhand ihrer chemischen Komponenten. Durch die multivariate Statistik können über 95 % Proben der richtigen Gruppe zugeordnet werden.

Fehler der Diskriminanzanalyse, die durch falsche Gruppenzuordnungen deutlich werden, müssen nicht in den Parametern der Funktion begründet sein. Nur selten dürfte es möglich sein, eine abhängige Variable perfekt durch eine oder mehrere unabhängige Variablen zu beschreiben (Pospeschill 2007). Deshalb ist der Fehler der statistischen Analyse nicht zu vermeiden. Im Vergleich mit der chemische Darstellung in ternären und bivariablen Diagrammen ist die Klassifizierung durch Diskriminanzanalyse deutlich klarer.

Die Klassifizierung könnte dadurch verbessert werden, dass mehr Referenzdaten in die Datenbank eingebracht werden. Die Probenzahl jeder römischen Gruppe liegt zwischen 10 und 20, während der Probenzahl der meisten mittelalterlichen Gruppen unter zehn liegt. Von Speicher stammt eine einzige Probe, was für die statistische Auswertung nicht brauchbar ist. Dies darf nur als Vorarbeit für eine Datenbank der antiken Keramik gewertet werden. Es zeigt sich jedoch trotz der Einschränkungen die Möglichkeit, dass mittels chemischer Daten und Diskriminanzanalysen die antiken Keramiken nach ihrer Herkunft klar voneinander getrennt werden können. Die ideale Probenzahl für jede Gruppe sollte mindesten gleich groß wie die Zahl von Variablen sein und gemäß der hier vorliegenden Anzahl von Variablen bei ca. 20 liegen.

Dank der Erfolge bei der Differenzierung der Referenzproben aus Mayen und aus den übrigen Fundorten durch die multivariate statistische Methode wird in der nun folgenden Provenienzanalyse überwiegend die chemische Analyse durchgeführt, deren Daten zum Zwecke der Herkunftsbestimmung und mittels multivariater Methoden ausgewertet werden.

### **2.3 Provenienzanalyse archäologischer Fund-Keramik durch Clusteranalyse**

Einen Bestandteil der Forschungen zur Mayener Keramik stellt die Überprüfung des Fernhandels dar. Oft konnten Archäologen in den Exportregionen nicht ganz sicher beurteilen, ob die dort gefundene und Mayen zugewiesene Keramik mit Sicherheit aus diesem Produktionszentrum stammt. Die bisher publizierten Verbreitungskarten zur Mayener Ware sind daher etwas unsicher (Grundwald 2011). Die bereits vorliegenden mineralogischen Untersuchungen und Charakterisierungen der Mayener Keramik können als Grundlage für die Herkunftsbestimmung der Mayener Exportware dienen. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse der archäologischen Keramiken wurde festgestellt, dass die

multivariate Statistik verlässliche Ergebnisse liefert. Die Exportkeramik wird daher überwiegend chemisch analysiert. Mittels der multivariaten statistischen Methode der Clusteranalyse erfolgt dann anhand der chemischen Daten die Provenienzanalyse. Die Phasenanalyse wird nicht an den Exportmaterialien durchgeführt.

### Clusteranalyse

Die Clusteranalyse dient zur explorativen Gruppierung von Objekten nach ihrer Ähnlichkeit bzw. Unähnlichkeit (Distanz). Im Prinzip sind die Objekte in einem Cluster untereinander möglichst ähnlich. Die Objekte aus verschiedenen Gruppen sollten sich möglichst deutlich durch große Distanzen voneinander unterscheiden (Schermelleh-Engel & Werner 2007). In der Clusteranalyse werden die Distanzen zwischen den Proben neutral betrachtet, d. h. die bekannte Gruppenzugehörigkeit der Proben wird ignoriert. Allein anhand der mathematischen Distanzen zwischen allen betrachteten Proben werden diese gruppiert. Die Proben mit geringen Abständen werden in einem Cluster gruppiert. Die Proben mit großen Distanzen werden in verschiedene Cluster aufgeteilt. Die Clusteranalyse erfolgt durch folgende Schritte:

1. Datentransformieren: Die Rohdaten werden auf die gleiche Weise wie bei der Diskriminanzanalyse 10er logarithmiert.
2. Ermittlung der Distanz zwischen den Objekten: Die quadrierte Euklidische Distanz wird als Distanzmaß herangezogen:  $\sqrt{\sum(x_i - y_i)^2}$ .
3. Der Fusionierungsalgorithmus: Im ersten Schritt bildet jedes Objekt sein eigenes Cluster. Dann werden pro Schritt diejenigen zwei Cluster bzw. Datenobjekte mit dem geringsten Abstand zueinander fusioniert. Dieser Schritt wird solange wiederholt, bis alle Datenobjekte in einem einzigen Cluster liegen. Der sog. „between group linkage“ Fusionierungsalgorithmus wird in dieser Arbeit gewählt.
4. Anzahl der Cluster: Die relevante Anzahl der Cluster ergibt sich aus die Anzahl der möglichen Herkunft der Objekte, was dann entscheidend für die Größe der Cluster ist.

Die Clusteranalysen werden mit SPSS 19.0 für Windows gerechnet.

Die statistische Analyseergebnisse nach SPSS 19.0 werden in der Anhang 4 – Ergebnisse der Clusteranalyse mit Tabelle „Cluster Membership“ und Dendrogramm dargestellt. Die nicht in

dem Mayener Cluster zugeordneten Keramikproben werden in den Tabellen und Dendrogrammen schattiert.

### **2.3.1 Clusteranalyse der Mayener Keramik (Abb. 3, Abb. 4, Anhang 4-1)**

31 Proben der „Burggärten“ (abgekürzt „MG“), acht Proben der „Siegfriedstraße“ (MF), vier Proben der „Frankenstraße“ (MRF) und fünf Proben „Am Sonnenhang“ (MRS) werden als Basis der Clusteranalyse aufgenommen. Durch die Clusteranalyse können die Proben der „Burggärten“, der „Frankenstraße“ und „Am Sonnenhang“ in klar separierten Clustern klassifiziert werden. Nur die acht Proben der „Siegfriedstraße“ lassen sich nicht als eigenes Cluster abbilden. Zwei Proben werden in das Cluster der „Frankenstraße“ und der Rest in das Cluster „Burggärten“ verteilt. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit der chemischen Analyse in 2.1.3, bei der sich die Keramik der „Siegfriedstraße“ als im Übergang von römischer und mittelalterlicher Keramik befindet.

Die Clusteranalyse mit „quadrierter Euklidischer Distanz“ und „between group linkage“ Fusionierungsalgorithmus ergibt eine erfolgreiche Klassifizierung der Mayener Proben nach ihrer Herkunft. Diese wird als die Basis für die Clusteranalyse der Exportware herangezogen. Weitere zu analysierende Proben werden in diese Basis eingesetzt. Anhand der mathematischen Distanz zwischen den Mayener Proben werden sie klassifiziert.

### **2.3.2 Identifizierung der Exportwaren**

Die zu untersuchenden Proben werden nach den geographischen Positionen ihres Fundplatzes eingeteilt. Sechs Gruppen wurden eingeteilt. In der Richtung nach Westen, 50 bis 200 km von Mayen aus, aus Walberberg-Bornheim, Erftstadt, Aachen, bis Maastricht (NL), Huy (B) wurden 14 bisher als Mayener Keramik beurteilte Proben analysiert. Richtung-Nordwest (ca. 400km) bis in die Niederlande gibt es insgesamt acht Proben aus Wijk bij Duurstede (NL) und Odijk (NL). In der Richtung nach Norden, ca. 200 bis 800km stammen zwölf bislang als Mayener Keramikproben bezeichnet aus Orte von Paderborn, Bremen, Schleswig, Ribe (DK). Von Mayen aus Richtung Südosten wurden 14 Scherben aus Ingelheim am Rhein, Frankfurt am Main, Karlburg-Karlstadt und Bamberg untersucht. In der südlichen Richtung bis ca. 500 km lagen 19 Proben aus Heddesheim, Ladenburg, Kirrlach, Tübingen-Bebenhausen, bis zu

Oberwinterthur (CH) vor. Südwestlich von Mayen bis nach Frankreich konnten acht Proben aus Vöcklingen, Mondelange (FR), Tautecourt-Preny (FR) betrachtet werden.

### 2.3.2.1 Westliche Exporte (Abb. 12, Anhang 4-2)

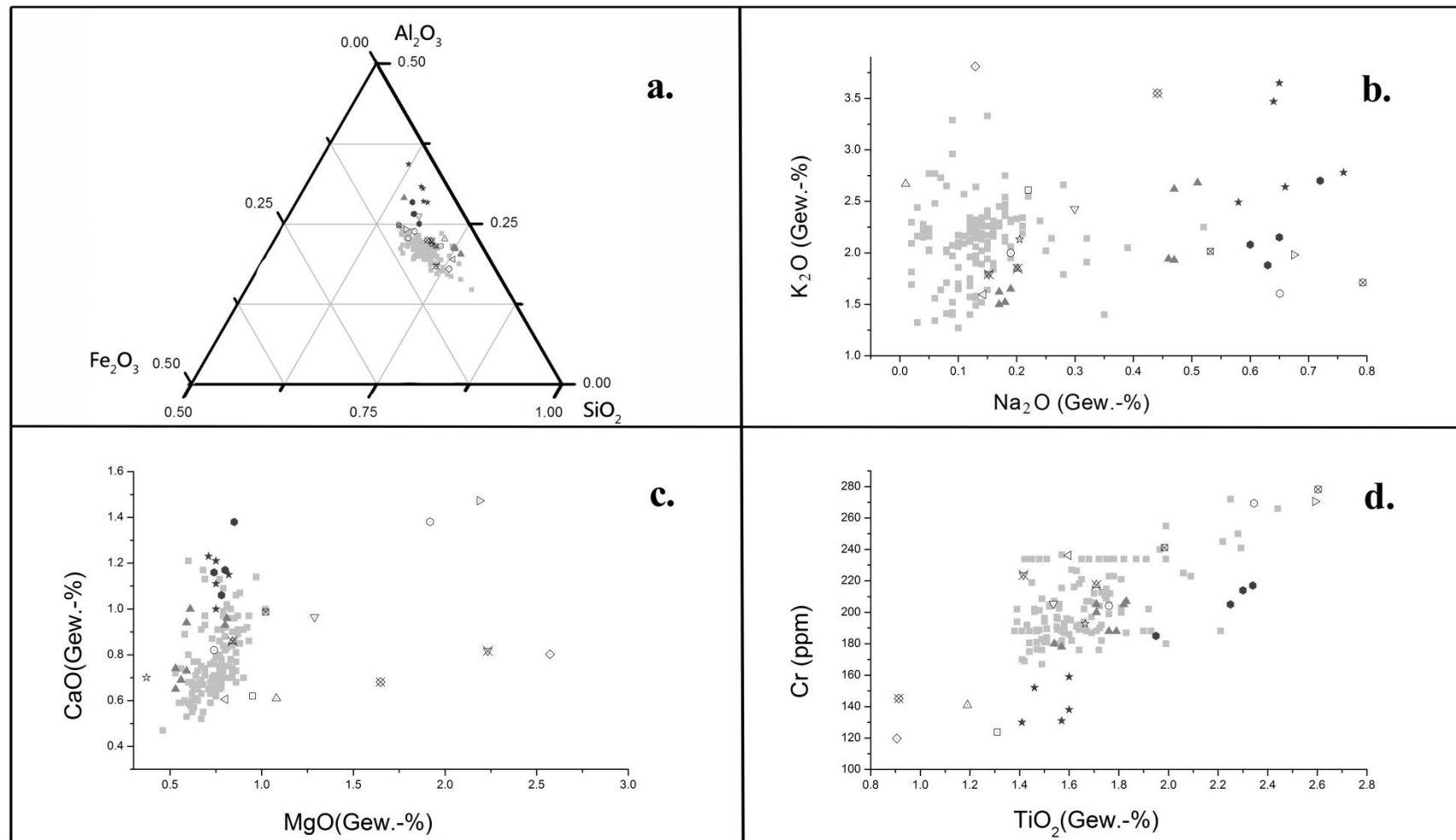
Die Probe (Brow) aus Bornheim-Walberberg besitzt 1,3 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  und 124 ppm Cr, Werte die etwas niedriger als die der Mayener Keramik sind (Abb. 12d). Obwohl die Werte der restlichen Komponenten nicht viel von Mayener Werten abweichen (Abb. 12a, b, c), kann die Probe „Brow“ durch der Clusteranalyse nicht in die Mayener Gruppe eingestellt werden (siehe Anhang 4-2).

Die chemischen Zusammensetzungen der zwei Proben (Erf1 und Erf2) aus Erfstadt haben unterschiedliche Herkunft. Die Probe „Erf1“ überlappt in den  $\text{TiO}_2$ -Cr-Diagramm mit den Werten der mittelalterlichen Mayener Gruppe (Abb. 12d). Bei der Clusteranalyse wird die Probe „Erf1“ dem Cluster der mittelalterlichen Mayener Keramik zugeordnet (siehe Anhang 4-2). Der Querschnitt der Probe „Erf2“ ist zwar makroskopisch wie bei der Mayener Keramik rot gefärbt, ihre graue Engobe ist für die Mayener Keramik aber untypisch (siehe Tabelle 3). Bei dem Vergleich ihrer chemischen Daten mit denjenigen der Mayener Waren zeigt sich deutlich, dass die Mg-, Ti-, Fe-Gehalte von den Werten der mittelalterlichen Mayener Keramik abweichen (Abb. 12a, c, d). Die Auswertung mit der Clusteranalyse ergibt das entsprechende Ergebnis: Die Probe „Erf2“ lässt sich nicht dem Cluster der mittelalterlichen Mayener Keramik aus den „Burggärten“ zuordnen (siehe Anhang 4-2). Trotzdem kann Erfstadt als ein Exportort von Mayener Produkten angesprochen werden. Durch mineralogische Untersuchungen stellte Gluhak (2010a) fest, dass Mühlsteine aus der Wassermühle Stelle 2 von Erfstadt-Niederberg aus den Abbaurevieren von Niedermendig und Mayen stammen und es daher im 9. Jahrhundert einen Mühlsteinexport von Mayen nach Erfstadt gab (Gluhak, 2010a). Nun ist auch von Seiten der Keramikprodukten belegbar, dass in dieser Zeit zusätzlich Keramik von Mayen nach Erfstadt gelangen konnte.

Bei den zwei Aachener (Aach1 und Aach2) Proben ergeben sich auch zwei Ergebnisse. Die chemische Zusammensetzung der Probe „Aach1“ liegt genau in dem Bereich der Mayener „Burggärten“, während die Probe „Aach2“ niedriger in  $\text{TiO}_2$ , Cr, und höher in  $\text{K}_2\text{O}$  als die

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik



Mayen Burggärten ■ Mayen Siegfriedstrasse ▲ Mayen Frankenstrasse ● Mayen Am Sonnenhang ★ Bornheim Walberberg: Brow □ ; Erfstadt: Erf 1 ○  
 Erf 2 △ ; Aachen: Aach 1 ▽ Aach 2 ◇ ; Maastricht: Maa 190b4 ◁ Maa 20j5 ▷ Maa 000 ○ Maa 303 ☆ Maa 10g341 ☒ Maa 10g342 ☒ ;  
 Huy: Huym1 ☒ Huym2 ☒ Huy ☒ .

Abb. 12: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und die westlichen Keramik-Exporte (Bornheim-Walberberg, Erfstadt, Aachen, Maastricht NL, Huy B) (auf d. Datenträger).

Mayener Keramiken aufweist (Abb. 12a, b, c, d). In der Tabelle „Cluster Membership“ und „Dendrogram“ im Anhang 4-2 ist auch bestätigt, dass die Probe „Aach1“ mit den zwei Proben der „Siegfriedstraße“ und der „Frankenstraße“ in ein Cluster gehören, welches zur Datierung der Probe „Aach1“ in das Frühmittelalter passt (siehe Tabelle 3). Die Probe „Aach2“ wurde mit den nicht Mayener Proben in ein anderes Cluster gruppiert. Aus den zwei Aachener Proben kann nur eine als Mayener Keramik nachgewiesen werden.

Sechs Keramikproben (Maa19ob4, Maa2oj5, Maa000, Maa303, Maa1og341, Maa1og342 (Dijkman 1993)) aus Maastricht (NL) wurden überprüft. Die  $\text{TiO}_2$ -Cr-Verhältnisse der Proben „Maa2oj5“, „Maa000“ und „Maa1og342“ weichen von den Mayener Keramiken ab (Abb. 12d). Die drei Proben bilden in der Clusteranalyse außerhalb des Mayener Clusters ein eigenes Cluster. Obwohl diese drei Proben makroskopisch typisch Mayener Rot- und Braunfärbungen besitzen (siehe Tabelle 3), stammen sie nicht aus den Mayener Werkstätten. Die restlichen drei Proben aus Maastricht sind makroskopisch in der Färbung auch dunkelrot bis braun. Sie passen zu den chemischen Zusammensetzungen der Mayener Keramik. Das bestätigt auch die Clusteranalyse (Anhang 4-2). Es wurde vermutet, dass es sich bei den Proben „Maa1og341“ und „Maa1og342“ um zur Mayener Keramik ähnliche („Mayen look alike“), aber lokale Produkte aus Maastrichter Töpfereien handelt. Anhand der Clusteranalyse stammen drei der sechs aus Maastricht vorliegenden Proben nicht aus Mayen. Sie besitzen ähnliche chemische Muster und können daher einem Cluster zugeordnet werden. Diese Scherben sind wahrscheinlich den von Dijkman (1993) angesprochenen lokalen Produkten aus Maastricht zuzuordnen. Sie wurden den Mayener Produkten nachgeahmt.

Drei Proben aus Huy (B) wurden gemessen (Huym1, Huym2, Huy). Die Probe „Huy“ stammt aus der lokalen Produktion in Huy. Ihre chemische Zusammensetzung kann sowohl durch die Clusteranalyse (Anhang 4-2) als auch durch die bi- und trivariable Darstellung (Abb. 12) von den Mayener Gruppen unterschieden werden. Die anderen zwei Proben sind vermutlich Exportwaren aus Mayen. Obwohl der chemische Gehalt der Hauptelemente Si, Al, Fe, K, Na, Ti und Cr der beiden Proben sehr ähnlich zu den entsprechenden Werten der Mayener Keramik sind, besitzt die Probe „Huym2“ einen viel höheren Ba-Gehalt von 849ppm. Sie wird auch durch die Clusteranalyse vom Mayener Cluster getrennt. Man kann die Ursache des höheren Ba-Gehalts bis jetzt nicht erklären. Es könnte sich um einen anderen verarbeiteten Stoff mit höherer Ba-Konzentration oder um die Folge einer Verunreinigung

handeln. Daher kann nur die Probe „Huym1“ sicher als Mayener Exportware bezeichnet werden.

In westlicher Richtung können daher nach der Beurteilung aller Messergebnisse Erfstadt, Aachen, Maastricht (NL) und Huy (B) als Exportorte der Mayener Waren mit dieser Untersuchung bestätigt werden.

### 2.3.2.2 Nordwestlicher Export (Abb. 13, Anhang 4-3)

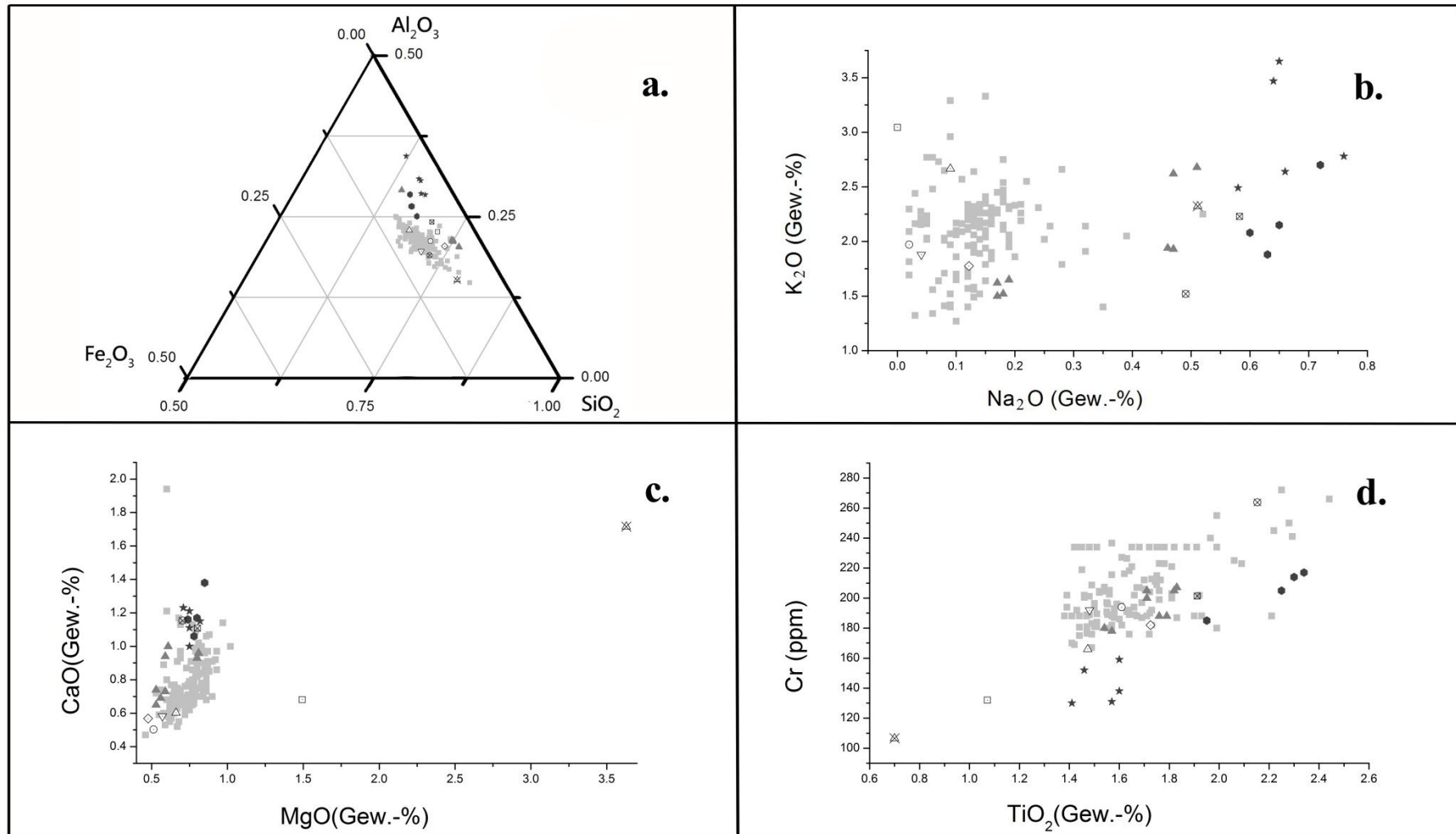
Die zwei nordwestlichen Exportorte mit analysierten Proben liegen in den Niederlanden und sind ca. 10 km voneinander entfernt.

Vier Proben (DU838-3-48, DU850-2-3, DU824-4-5, DU757-5-55) stammen aus Wijk bij Duurstede (NL) und eine (DO16333) aus der einst in direkter Nähe gelegenen antiken Handelsniederlassung Dorestad. Vier der Keramikscherben davon können durch die Clusteranalyse dem Cluster der Mayener „Burggärten“ zugeordnet werden (Anhang 4-3). Die Werte passen zu der dort hergestellten Keramik des 8./9. Jahrhunderts (siehe Tabelle 3). Die aus Wijk bij Duurstede stammende Probe „DU838-3-48“ besitzt niedrigere  $\text{TiO}_2$ - und höhere  $\text{MgO}$ -Werte als die Mayener Analysedaten (Abb. 13d). Sie kann wegen der großen Distanz zu den Mayener Proben nicht dem Mayener Cluster zugeordnet werden (Anhang 4-3). Diese Probe zeigt neben einer dunkelroten Oberfläche eine graufarbige mittlere Schicht. Dieser Typ kam bisher nicht in der Mayener Keramik vor.

Aus Odijk (NL) wurden drei Scherben (Odi1, Odi2, Odi3) untersucht. Die Probe „Odi1“ kann sowohl wegen ihrer chemischen Zusammensetzung als auch aufgrund der Clusteranalyse als Mayener Keramik angesprochen werden. Die  $\text{TiO}_2$ -Cr-Verhältnisse der anderen beiden Proben weichen von dem Mayener Bereich ab (Abb. 13d). Anhand der binären und ternären Darstellungen in der Abb. 13 liegen die chemischen Werte der Probe „Odi2“ sehr nah bei den Mayener Keramik-Proben. Allerdings wurde sie durch die Clusteranalyse in einem eigenen Cluster abgebildet (siehe Anhang 4-3). Der Grund liegt wahrscheinlich nicht an der Zusammensetzung ihrer Hauptelemente, sondern an den Verhältnissen der Spurelemente. Da sie von der Clusteranalyse von Mayener Gruppen abgesondert wurde, kann die Scherbe nicht als Mayener Produkt identifiziert werden. Die Probe „Odi3“ wurde wegen höherer  $\text{MgO}$ -

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik



Mayen-Burggärten ■ Mayen-Siegfriedstrasse ▲ Mayen Frankenstrasse ● Mayen Am Sonnenhang ★ Duurstede: DU838-3-48 □ DU850-2-3 ○ DU824-4-5 △  
 DU757-5-55 ▽ ; Doresad: DO16333 ◇ ; Odijk: Odi 1 ⊠ Odi 2 ⊠ Odi 3 ⊠ .

Abb. 13: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der nordwestlichen Exportkeramikproben (Duurstede NL, Odijk NL) (auf d. Datenträger).

Werte und niedrigerer  $\text{TiO}_2$ -, Cr-Werte auch nicht dem Mayener Cluster zugeordnet (Abb. 13).

Somit gehören die beiden nordwestlichen, in den Niederlanden gelegenen Fundplätze Wijk bij Duurstede/Dorestad und Odijk zu den Exportorten der Mayener Waren.

### 2.3.2.3 Nördlicher Export (Abb. 14, Anhang 4-4)

Bei den beiden Proben (Padb1, Padb2) aus Paderborn handelt es sich offensichtlich nicht um Mayener Keramik. Ihre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte von 1-3 Gew.-% sind deutlich niedriger als jene der Mayener Keramik. Auch die Cr-, Ti-, und Mg-Gehalte sind zur Mayener Keramik sehr verschieden (Abb. 14). In der Clusteranalyse wurden die Proben aus Paderborn zwei eigenen Clustern zugeordnet (Anhang 4-4).

Bei den drei Proben (Bre1, Bre2, Bre3) aus Bremen lässt sich auf der vorliegend Untersuchung basierend ebenfalls keine Beziehung zu Mayener Keramik nachweisen. Ihre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte von 2-4 Gew.-% sind niedriger als jene der Mayener Keramik. Das  $\text{TiO}_2$ -Cr-Verhältnis passt ebenfalls nicht zur Mayener Ware (Abb. 14). In der Clusteranalyse wurden die Proben „Bre1“ und „Bre3“ einem eigenen Cluster zugeordnet. Die Probe „Bre2“ bildete ein weiteres eigenes Cluster (Anhang 4-4).

Die zwei Proben (BuH1, BuH2) aus Haithabu bei Schleswig können nach der Clusteranalyse als Mayener Keramik angesprochen werden (Anhang 4-4). Wie es in der Abb. 14 ersichtlich wird, passen die chemischen Konzentrationen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{TiO}_2$  und Cr der beiden Objekte gut zu der in den Mayener „Burggärten“ hergestellten Keramik. Die Datierung der Stücke aus Haithabu in das 9. Jahrhundert fügt sich in dieses Bild gut ein. In der Clusteranalyse wurden die Proben aus Haithabu mit der Keramik aus den „Burggärten“ gruppiert.

Die Herkunft der fünf Proben (RB15497, RB15480, RB15489, RB15482, RB15491) von Ribe (DK) aus Mayen konnte nicht bewiesen werden. Ihre hellroten oder gelben Farben wurden durch den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 3-4 Gew.-% verursacht (Tabelle 3, Abb. 14a). Diese Werte sind für Mayener Keramik etwas gering. Ihre chemischen Zusammensetzungen sind zueinander ähnlich (Abb. 14). In der Clusteranalyse wurden die Proben aus Ribe einem

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

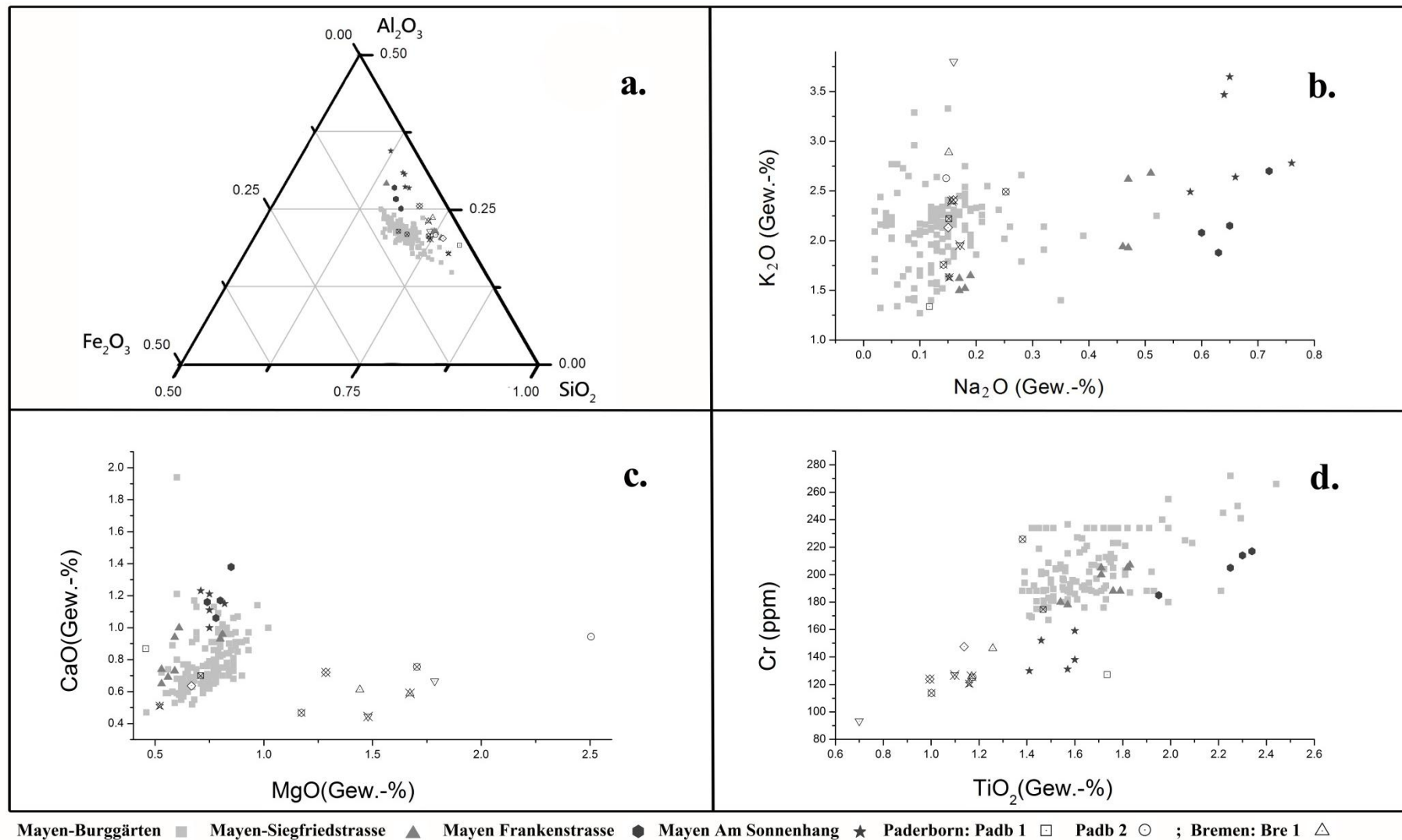


Abb. 14: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der nördlichen Exportkeramikproben (Paderborn, Bremen, Haithabu, Ribe DK) (auf d. Datenträger).

eigenen Cluster zugeordnet (Anhang 4-4). Diese fünf Keramikfragmente könnten daher aus einem Herstellungsort stammen, bei dem es sich nicht um Mayen handelt.

Durch die aus dem Norden stammenden Proben kann jetzt leider nur Haithabu bei Schleswig als Exportort der Mayener Waren bestätigt werden.

### 2.3.2.4 Südöstliche Exporte (Abb. 15, Anhang 4-5)

Ca. 100 km von Mayen entfernt liegt Ingelheim am Rhein. Aus dem Gelände der Kaiserpfalz von Ingelheim konnten fünf Proben (Ingl1, Ingl2, Ingl3, Ingl4, Ingl5) analysiert werden. Bei zwei Proben handelt es sich um Mayener Produkte. Die Proben „Ingl1“ und „Ingl4“ passen zu der chemischen Zusammensetzung der Mayener Keramik. Sie wurden von der Clusteranalyse zusammen mit den Mayener Keramiken von der „Siegfriedstraße“ und „Frankenstraße“ gruppiert (Anhang 4-5). Ihre Datierungen in das 4./5. Jahrhundert bzw. in das Frühmittelalter passen zu den Produktionszeiten in der „Frankenstraße“ und der „Siegfriedstraße“ (Tabelle 3). Die Probe „Ingl2“ gehörte zwar bis zur Clusteranzahl 13 noch in das 4. Cluster, wurde bei der Clusteranzahl 14 aber aus dem 4. Cluster beseitigt (Anhang 4-5). Ihr  $\text{TiO}_2$ -Cr-Verhältnis liegt weit von dem Bereich der Mayener Keramiken entfernt (Abb. 15d). Die anderen zwei Proben „Ingl3“, „Ingl5“ wurden nicht den Mayener Clustern zugeordnet (Anhang 4-5). Ihre MgO-, CaO-,  $\text{TiO}_2$ - und Cr-Gehalte liegen deutlich neben denjenigen Werten der Mayener Keramik (Abb. 15a, b, c, d).

Eine von beiden (Fkf1 und Fkf3) zur Analyse gelangten Proben aus Frankfurt a. M. kann als Mayener Keramik angesprochen werden. Das MgO-CaO- sowie das  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der Probe „Fkf1“ liegen außerhalb des Mayener Bereichs (Abb.15a, c). Die Probe „Fkf3“ kann dem Mayener Cluster zugeordnet werden (Anhang 4-5). Makroskopisch ist die Oberfläche der Probe „Fkf3“ glatt rot. Die Probe „Fkf1“ ist zwar braun, aber nicht glatt, sondern mit vielen hellen Flecken versehen (Tabelle 3). Aufgrund der makroskopischen Eigenschaften entspricht die Probe „Fkf3“ eher der Mayener Keramik.

Keramikscherben aus Karlstadt-Karlburg, Eußenheim-Aschfeld und Retzbach-Zellingen standen für die naturwissenschaftlichen Analysen zur Verfügung. Es handelt sich bei allen untersuchten Proben um dunkelrote bzw. braune Keramik (Tabelle 3). Viele der Scherben

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

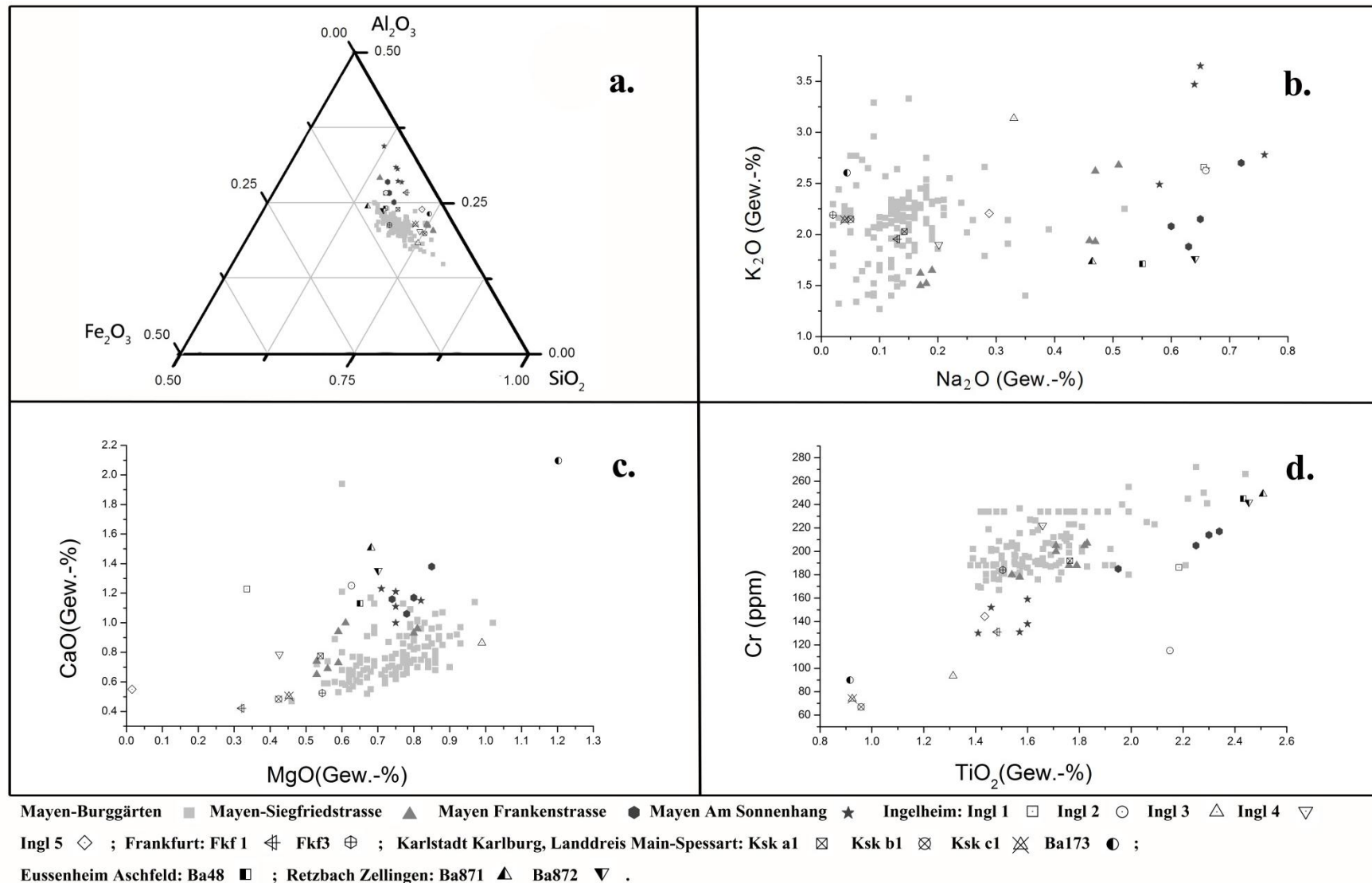


Abb. 15: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der südöstlichen Exportkeramikproben (Ingelheim, Frankfurt, Karlstadt Karlbürg, Eussenheim Aschfeld, Retzbach Zelligen) (auf d. Datenträger).

konnten schon aufgrund der makroskopischen Eigenschaften, wie Textur, Magerungsmittel, Porosität usw., in Bezug auf ihre Mayener Herkunft negativ beurteilt werden. Sie wurden deshalb nicht analysiert. Die Proben, die makroskopisch „Mayen-artig“ waren, wurden chemisch untersucht.

Vier Keramikproben (Kska1, Kska2, Kska3, Ba173), die aus dem wüstgefallenen Teil des früh- bis hochmittelalterlichen Zentralortes „villa Karloburg“ (bei Karlstadt-Karlbürg im Landkreis Main-Spessart) stammen, wurden analysiert. Nur die Probe „Kska1“ wurde als Mayener Keramik identifiziert (Anhang 4-5). Wegen der Unterschiede bei den Komponenten MgO, CaO, TiO<sub>2</sub> und Cr können die Proben „Kskb1“, „Kskc1“, „Ba173“ bei der Clusteranalyse nicht dem Mayener Cluster zugeordnet werden (Anhang 4-5, Abb. 15).

Die Probe „BA48“ aus Eußenheim-Aschfeld, dem Hauptort des frühmittelalterlichen Aschfeldgaves, und zwei weitere Proben (Ba872 und Ba871) aus Retzbach-Zellingen (Obst 2006) wurden untersucht. In der Clusteranalyse bilden die drei Proben eigene Cluster und lassen sich dadurch von dem Mayener Cluster abtrennen (Anhang 4-5). Diese Proben stammen daher wahrscheinlich nicht aus Mayen.

Bis jetzt wurden in südöstlicher Richtung für Ingelheim, Frankfurt am Main und Karlstadt-Karlbürg durch die Provenienzanalyse Mayener Exportkeramik festgestellt.

### 2.3.2.5 Südliche Exporte (Abb. 16, Anhang 4-6)

Fünf Keramikproben (Hed1, Hed2, Hed3, Hed4, Hed5) aus Heddesheim wurden untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen der Probe „Hed1, 2, 3, 4“ passen nicht zur Mayener Keramik. Sie bilden in der Clusteranalyse vier einzelne Cluster (Anhang 4-6). Die Probe „Hed5“ besitzt zwar keine rote und somit für Mayener Keramik geläufige, sondern eine graue, für Mayener Produkte seltener Farbe. Durch die Clusteranalyse wurde diese Scherbe dem Cluster der Mayener Keramik von der „Siegfriedstraße“ zugeordnet, was sich mit der Datierung der dortigen Produktionszeit in Einklang bringen lässt (Tabelle 3, Anhang 4-6). In der Abb. 16 wird gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Probe „Hed5“ gut zur in Mayen hergestellten Keramik passt. Die offene Frage ist, warum diese Scherbe keine rote Farbe der an der „Siegfriedstraße“ hergestellten Keramik besitzt? Es gibt zwei Möglichkeiten:

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

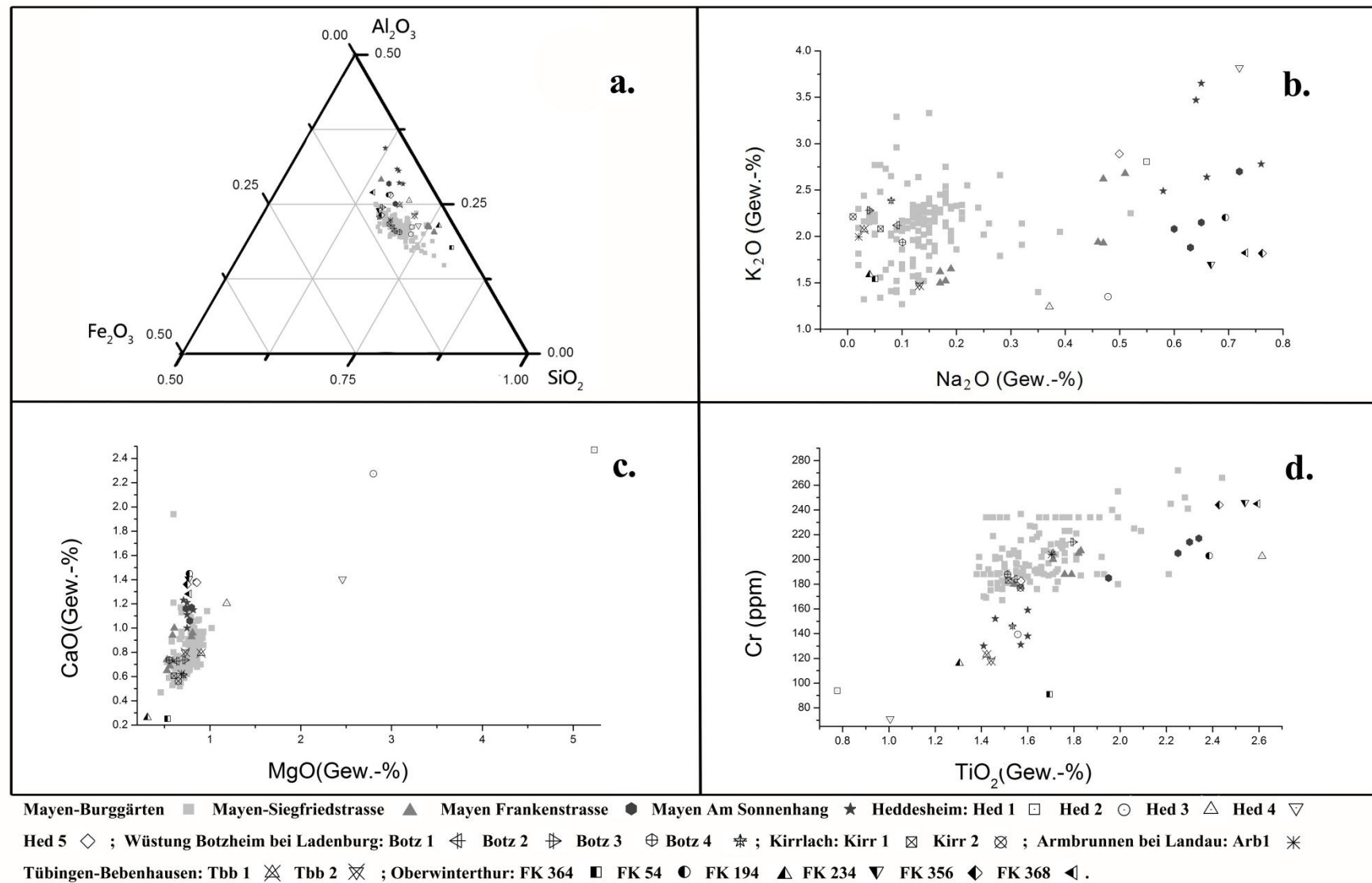


Abb. 16: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der südlichen Exportkeramikproben (Heddesheim, Wüstung Botzheim bei Ladenburg, Kirrlach, Armbrunnen bei Landau, Tübingen-Bebenhausen, Oberwinterthur CH) (auf d. Datenträger).

1. Die Farbe der Scherbe wurde während des Gebrauchs oder bei der Lagerung aufgrund der Verwitterung geändert, wobei  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Fe}^{2+}$  gewandelt wurde. 2. In den an der „Siegfriedstraße“ gelegenen merowingischen Töpfereien der „Siegfriedstraße“ wurde in seltenen Fällen unter reduzierter Atmosphäre hergestellte Ware produziert. Für exakte Aussagen hierzu sind jedoch weitere, spezifischere Untersuchungen an weiterem Probenmaterial erforderlich.

Die vier Proben (Botz1, Botz2, Botz3, Botz4) aus der Wüstung Botzheim bei Ladenburg können alle als Mayener Keramik bezeichnet werden. Aus der Abb. 16 wird ersichtlich, dass die vier Proben zu den Mayener Werten passende chemische Konzentrationen der Hauptelemente zeigen. Durch die Clusteranalyse wurden sie dem Cluster der Keramik aus den „Burggärten“ zugeordnet (Anhang 4-6). Ihre Datierung in das 8./9. Jahrhundert passt zum Ergebnis der Clusteranalyse (Tabelle 3).

Die zwei Proben (Kirr1, Kirr2) aus Kirrlach können ebenfalls als Mayener Keramik bezeichnet werden. In der Abb. 16 liegen die beiden Proben bei den bi- und tri-Diagrammen im Mayener Bereich. In der Clusteranalyse wurden sie mit der Mayener mittelalterlichen Keramik zusammengefasst (Anhang 4-6). Ihre Datierung 8./9. Jahrhundert passt auch zur Datierung der herangezogenen Proben aus den „Burggärten“ (Tabelle 3).

Die Probe „Arb1“ stammt aus der Fundstelle Armbrunnen bei Landau. Ihre chemischen Komponenten der Hauptelemente passen gut zu denjenigen der Mayener Keramik aus den „Burggärten“. In der Clusteranalyse wurde diese Probe auch dem Cluster der „Burggärten“ zugeordnet (Anhang 4-6).

Bei den beiden Proben (Tbb1 und Tbb2) aus Tübingen-Bebenhausen handelt es sich nicht um Mayener Keramik. Anhand ihrer  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Werte stimmen die Scherben nicht mit der chemischen Zusammensetzung der Mayener Keramik überein (Abb. 16a). Bei der Clusteranalyse wurden sie zusammen einem Cluster zugeordnet (Anhang 4-6).

Aus Oberwinterthur (CH) wurden sechs Proben (FK364, Fk54, FK194, FK234, FK356, FK368) chemisch untersucht. Vier davon können anhand ihrer chemischen Zusammensetzung und aufgrund des Ergebnisses der Clusteranalyse als Mayener Keramik von der „Frankenstraße“ bestimmt werden (Anhang 4-6). Die vier Keramiken wurden als spärlich datiert, was zur chronologischen Ansprache des ausgewerteten Töpferofens von

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

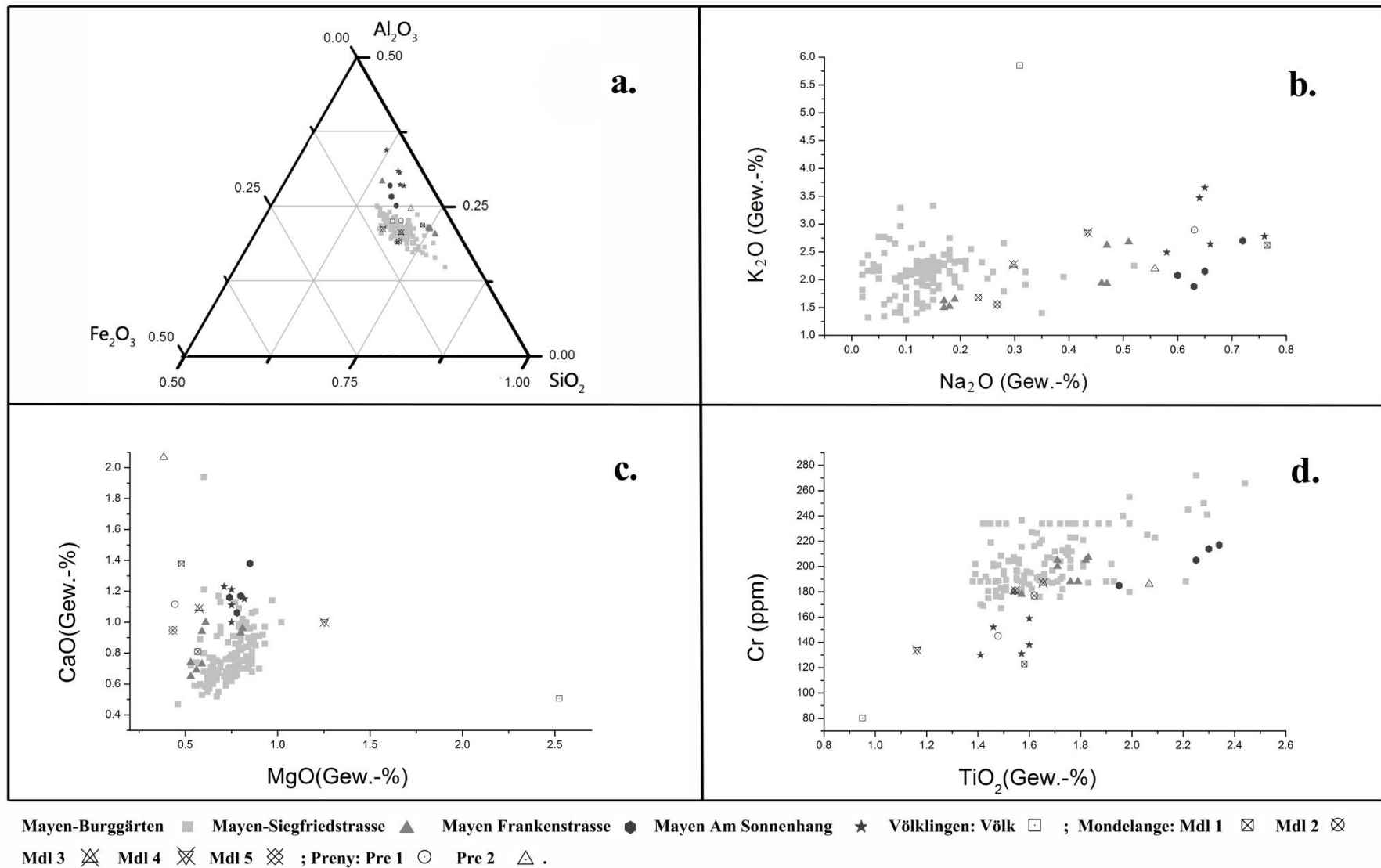


Abb. 17: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der südwestlichen Exportkeramikproben (Völklingen, Mondelange FR, Preny FR) (auf d. Datenträger).

der „Frankenstraße“ passt. Die chemische Zusammensetzung der restlichen zwei Proben „FK194“ und „FK364“ sind einander ähnlich (Abb. 16). Es könnte sich um eine lokale Produktion handeln.

Für die südlichen Exportorte Heddesheim, Botzheim bei Ladenburg, Kirrlach, Armbrunnen bei Landau und Oberwinterthur konnte Mayener Keramik durch die Provenienzanalyse bestätigt werden.

### 2.3.2.6 Südwestliche Exporte (Abb. 17, Anhang 4-7)

Die zur Verfügung gestellte Probe (Völk) aus Völklingen ist makroskopisch rot und wurde hart gebrannt (Tabelle 3). Allerdings liegen ihre  $K_2O$ -,  $MgO$ -,  $Ti_2O$ - und  $Cr$ -Gehalte sehr weit von den entsprechenden Mayener Probenwerten entfernt (Abb. 17b, c, d). Durch die Clusteranalyse wurde sie auch von den Mayener Gruppen getrennt (Anhang 4-7).

Die fünf Keramikproben (Mdl 1, Mdl 2, Mdl 3, Mdl 4, Mdl 5) aus Mondelange (FR) kommen zum Teil aus Mayen. Wie in der Abb. 17 gezeigt, können die Proben „Mdl2“, „Mdl3“ und „Mdl5“ durch die bi- und trivariablen Darstellungen im Bereich der Mayener Gruppe eingruppiert werden. Durch die Clusteranalyse wird auch bestätigt, dass sie mit der Mayener Keramik von der „Siegfriedstraße“ ein gemeinsames Cluster bilden (Anhang 4-7). Die chemischen Komponenten  $MgO$ ,  $TiO_2$  und  $Cr$  der Proben „Mdl1“ und „Mdl4“ haben andere Werte als die Mayener. Sie wurden von der Clusteranalyse nicht dem Mayener Cluster zugeordnet.

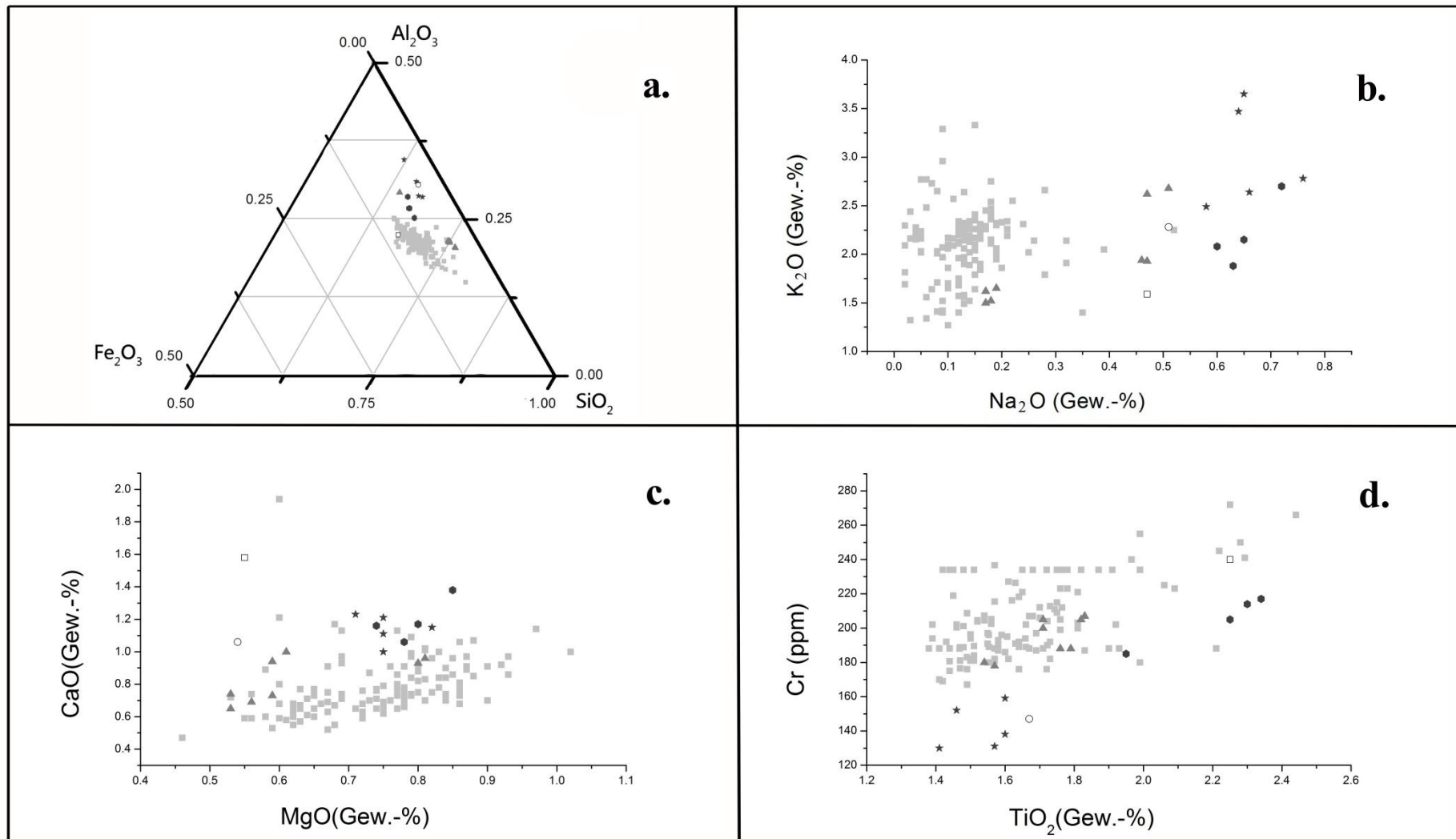
Die zwei analysierten Proben (Pre1 und Pre2) aus Preny (FR) kommen nicht aus Mayen. Ihre  $MgO$ - $CaO$ -Verhältnisse liegen außerhalb des Mayener Bereichs (Abb. 17c). Deshalb können sie auch nicht durch die Clusteranalyse dem Mayener Cluster zugeordnet werden (Anhang 4-7).

Mondelange (FR) wurde als Fundplatz der Mayener Tonwaren auf dem südwestlichen Exportbereich festgestellt.

### 2.3.2.7 Proben aus dem Mayener Gräberfeld in der Flur „Auf der alten Eich (Anhang 4-8)

## 2.Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik



Mayen-Burggärten ■ Mayen-Siegfriedstrasse ▲ Mayen Frankenstrasse ● Mayen Am Sonnenhang ★ Mayen Gräberfeld: 24-9 □ 268-4 ○ .

Abb. 18: Die chemischen Komponenten der Mayener Keramik und der zwei Proben aus dem Mayener Gräberfeld in der Flur „Auf der alten Eich“ (auf d. Datenträger).

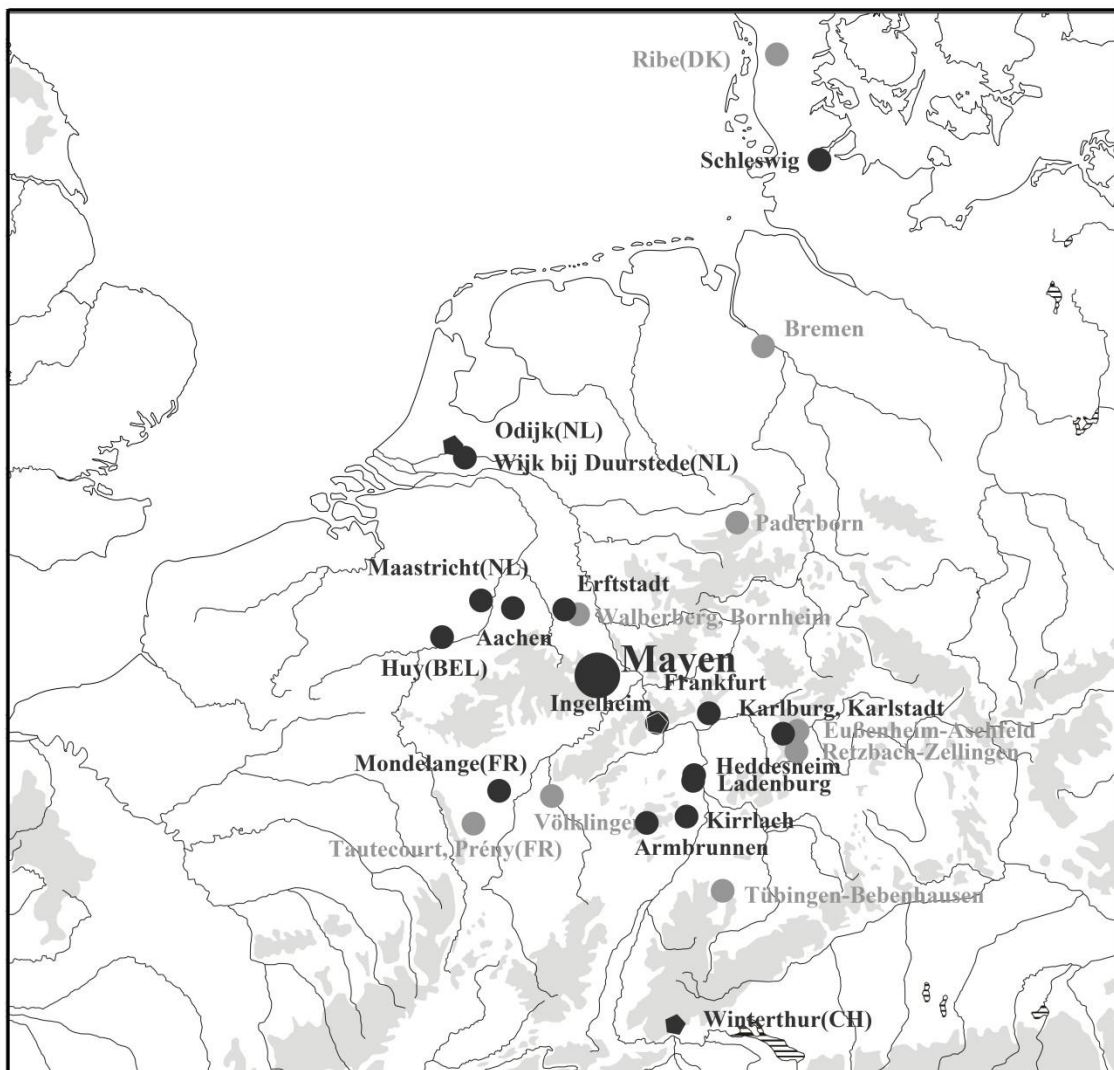
Zwei chronologisch wichtige Keramikproben stammen aus dem großen Gräberfeld in der Flur „Auf der alten Eich“ von Mayen, welches M. Grünewald in seiner Dissertation analysiert werden konnte (Grünewald, 2012). Es wurde aufgrund des makroskopischen Vergleichs eine Produktion in Mayener Töpfereien angenommen. Die Probe „24-9“ stammt ist aus dem von Grünewald (2012) in das mittlere Drittel des 5. Jahrhunderts datierten Grabs 24. Sie makroskopisch rot gefärbt. Die Probe „268-4“ gehört zu einem Urnengrab, welches nach Grünewald (2012) in der zweiten Hälfte des 2. Jahrhundert angelegt wurde. Sie zeigt eine helle, fast weiße Farbe mit Magerungsmittelpartikeln.

In den binären und ternären Diagrammen zeigt sich, dass die Proben „24-9“ und „268-4“ der typischen Zusammensetzung der römischen Mayener Keramik entsprechen. Ihre  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte sind höher als 0,4 Gew.-% und liegen daher in dem römischen Bereich der Mayener Tonware. Die Probe „24-9“ besitzt höhere  $\text{TiO}_2$ - und Cr-Gehalte als die Probe „268-4“. Anhand des  $\text{TiO}_2$ -Cr-Verhältnisses passt die Probe „268-4“ zu der Keramikgruppe „Am Sonnenhang“, während die Probe „24-9“ sich der Keramikgruppe „Frankenstraße“ nähert. Durch die Auswertung mit der Clusteranalyse kann die Probe „24-9“ dem Cluster der „Frankenstraße“ und die Probe „268-4“ dem Cluster der Straße „Am Sonnenhang“ angeschlossen werden. Daher kann man nicht nur bestimmen, dass die beiden Keramikproben in Mayen hergestellt wurden. Es lässt sich sogar genau feststellen, dass die Keramikprobe „24-9“ in den Töpfereien an der „Frankenstraße“ und die Keramik „268-4“ in den Brennanlagen an der Straße „Am Sonnenhang“ gefertigt wurden.

Unterstützung findet das Ergebnis aus archäologischer Sicht: Die Probe „268-4“ datiert in die zweite Hälfte des 2. Jahrhunderts und wurde nach der chemischen Analyse in den Töpfereien im Bereich der Straße „Am Sonnenhang“ gefertigt. Es kann daher als nachgewiesen gelten, dass in Mayen spätestens ab dem 2. Jahrhundert in der Flur „Auf der Eich“ Keramik produziert wurde. Diese Fertigung von Tonwaren dürfte den lokalen Mayener Markt abgedeckt haben (Grünewald, 2012). Die Probe „24-9“ spricht dafür, dass in der Flur „Auf der Eich“ im Bereich der heutigen „Frankenstraße“ noch im mittleren Drittel des 5. Jahrhunderts Keramik produziert wurde.

### 2.3.3 Verbreitung der Mayener Gebrauchskeramik

Durch die chemischen Untersuchungen und die Provenienzanaylisen wurden bei den 69 analysierten Keramiken aus den Exportregionen 31 Stücke festgestellt, die den „Fingerabdruck“ der Mayener Waren besitzen. Die als Mayener Keramik identifizierten Proben beweisen, dass in spätrömischer und frühmittelalterlicher Zeit die Mayener Produkte in westlicher und nordwestlicher Richtung zumindest bis nach Huy (B) und Obijk (NL) gelangten. In Richtung Norden wurden sie im Frühmittelalter mindestens bis Haithabu bei Schleswig, in östlicher Richtung sicher bis Karlstadt-Karlbürg und in südlicher Richtung in der Spätantike sogar bis nach Oberwinterthur (CH) verhandelt. In Frankreich erreichte die Mayener Keramik im Frühmittelalter über das Moseltal zumindest Mondelange (FR).



- Exportort der Mayener mittelalterlichen Waren; ◆ Exportort der Mayener römischen Waren;
- Exportort mit für Mayener Waren nur negativen Analyseergebnissen.

Abb. 19: Analytierte Mayener Exportkeramik der römischen Kaiserzeit und des Mittelalters.

## 2. Charakterisierung der antiken Keramik

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

Die möglichen Exporte von Mayener Keramik nach Nordfrankreich bzw. nach England und Skandinavien sollen in Zukunft durch weitere Probenaufnahmen und naturwissenschaftliche Untersuchungen geklärt werden.

Exportort	Probe	Datierung	Burggärten	Siegfried- straße	Franken- straße	Am Sonnenhang
Erfstadt	Erf1	832 n. Chr.	*			
Aachen	Aach1	frühmittelalterlich		*		
Maastricht (NL)	Maa19ob4	9. Jahrhundert		*		
	Maa303	4./5. Jahrhundert		*		
	Maa1og341	5. Jahrhundert	*			
Huy (B)	Huym1	8./9. Jahrhundert		*		
Duurstede (NL)	Du850-2-3	8./9. Jahrhundert	*			
	Du824-4-5	8./9. Jahrhundert	*			
	Du757-5-55	8./9. Jahrhundert	*			
Dorestad (NL)	Do16333	8./9. Jahrhundert	*			
Odiijk (NL)	Odi1	4./5. Jahrhundert			*	
Haithabu bei Schleswig	BuH1	9. Jahrhundert	*			
	BuH2	9. Jahrhundert	*			
Ingelheim	Ingl1	4./5. Jahrhundert			*	
	Ingl4	frühmittelalterlich		*		
Frankfurt a. M.	Fkf3	8./9. Jahrhundert	*			
Karlstadt- Karlburg	Ksk a1	frühmittelalterlich	*			
Heddesheim	Hed5	6. Jahrhundert		*		
Botzheim bei Ladenburg	Botz1	8./9. Jahrhundert	*			
	Botz2	8./9. Jahrhundert	*			
	Botz3	8./9. Jahrhundert	*			
	Botz4	8./9. Jahrhundert	*			
Kirrlach	Kir1	8./9. Jahrhundert	*			
Kirrlach	Kir2	8./9. Jahrhundert	*			
Armbrunnen	Arb1	9. Jahrhundert	*			
Oberwinterthur (CH)	FK54	4./5. Jahrhundert			*	
	FK234	4./5. Jahrhundert			*	
	FK356	4./5. Jahrhundert			*	
	FK368	4./5. Jahrhundert			*	
Mondelange (FR)	Mdl2	6. Jahrhundert	*			
	Mdl3	6. Jahrhundert	*			
	Mdl5	6./7. Jahrhundert		*		
Mayener Gräberfeld	24-9	5. Jahrhundert			*	
	268-4	2. Jahrhundert				*

Tabelle 4: Chronologie und nachweisbare Herkunft Mayener Exportkeramik.

Im Befund von Erftstadt-Niederberg, einer nach den Angaben von Ringer (2010) dendrochronologisch in das Jahr 832 n. Chr. datierten Wassermühle, wurden sowohl Mayener Mühlsteine (Gluhak 2010a) als auch Mayener Keramik durch die Provenienzanalyse nachgewiesen. Dieses deutet Gemeinsamkeiten der Fernhandelswege der beiden Mayener Produktarten an. Nach der Verbreitungskarte der römischen und in Mayen hergestellten Mühlsteine von Gluhak (2010a) wurden die römischen Mayener Produkte in südlicher Richtung bis in das Gebiet des Bodensees und in nördlicher Richtung bis an die Nordsee exportiert. In östlicher Richtung gelangten die Mayener Mühlen sogar bis nach Trebusice in Tschechien.

Betrachtet man die Chronologie der analysierten Mayener Exportkeramik, so gelangten Mayener Produkte in römischer Zeit aus den Töpfereien an der „Frankenstraße“ in südlicher Richtung bis nach Oberwintherthur in der Schweiz. Die Produkte aus den römischen Töpfereien im Bereich der Straße „Am Sonnenhang“ wurden bisher nur im Mayener Gräberfeld in der Flur „Auf der alten Eich“ und nicht in den Exportregionen nachgewiesen. Es könnte sich daher theoretisch um ein lokales Produkt handeln, dass nicht verhandelt wurde. Ein anderer und wohl zutreffender Grund liegt in den makroskopischen Eigenschaften der Probe aus Grab 268 der Nekropole begründet. Die Scherbe zeigt keine sonst für Mayener Keramik typische rote Farbe. Deswegen wurde sie auch nach dem ersten Eindruck zunächst nicht als Mayener Keramik beurteilt. Die Zuweisung der Scherbe nach Mayen ist nach den nun vorliegenden Ergebnissen aber eindeutig. Zudem war bisher die Keramikproduktion des 2. Jahrhunderts in Mayen in der Archäologie unbekannt (vgl. Grünewald 2012). Mayener Exportgut von dieser Produktionsstätte könnte daher einfach bisher nicht erkannt worden sein. Zu diesem Thema müssen daher noch weitere Forschungen durchgeführt werden.

Die frühmittelalterlichen Waren aus dem Bereich der „Siegfriedstraße“ wurden in westlicher Richtung zumindest bis nach Huy in Belgien und bis nach Modelange in Frankreich verhandelt. Ab der Zeit um 800 n. Chr. gelangte die Keramik aus dem Bereich der „Burggärten“ in nördlicher Richtung zumindest bis nach Haithabu bei Schleswig. Darüber hinaus war diese Ware an vielen Orten des Rheingebiets und im Osten verbreitet.

Bei der Provenienzanalyse wurden über 50% der Proben als Mayener Ware identifiziert. Sie besitzen meistens die bekannte rote Farbe der Mayener Keramik. Viele Proben ähneln der Mayener Ware makroskopisch sehr. Wenn diese Keramiken nicht in Mayen produziert wurden, müsste es noch andere Töpfereien geben, die solche rotfarbige Keramik – wohl nach

Mayener Vorbild – herstellten. Lokale Produktionen als Kopien der Mayener Ware sind also möglich oder sogar anzunehmen.

### 2.3.4 Diskussion

Die Mayener Ware wurde bis heute als rötliche bis graue, hart gebrannte Keramik charakterisiert. Die Farbgebung der Mayener Waren ist auf die 5-10 Gew.-% des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zurückzuführen. Die eisenhaltigen Mineralien wie Hämatit und Goethit, Pyrit usw. sind häufige Beimengungen von natürlichen Tonen. Die geologische Position natürlicher Tone kann sehr verschieden sein. Sie können sich in Sedimenten von Seen, Flüssen, Flussauen, Deltas oder Brackwässern befinden (Jasmund & Lagaly 1993). Die Keramik, welche aus solchen eisenhaltigen Tonen hergestellt und in oxidierter Atmosphäre der Öfen gebrannt wurde, bekommt eine rote Farbe, beim reduzierten Brand eine graue Färbung. Deshalb kann man die Mayener Waren nicht alleine nach der Farbe charakterisieren. Die Proben, die nicht durch die Provenienzanalyse als Mayener Waren identifiziert wurden, sind alle rot-, dunkelrot- oder braunfarbig. Manche konnte man noch makroskopisch aufgrund von Textur, Porosität und Korngröße der Magerungsmittel von der Mayener Keramik unterscheiden. Viele dieser Proben sahen aber makroskopisch genau wie die Mayener Produkte aus. Sie besitzen aber andere chemische Muster. Um solche Materialien zu identifizieren, ist die Methode der chemischen Untersuchungen und der Clusteranalyse verlässlich. Die nächste Frage lautet: Wenn diese Proben nicht aus Mayen stammen, woher kommen sie dann? Um diese Frage zu beantworten, benötigt man eine Datenbank für entsprechende antike Keramik mit entsprechenden Eisen-Gehalten. Bis jetzt wurde nur die Mayener Keramik für Spätantike und Frühmittelalter ausführlich untersucht. Einige lokale Produktionen von solcher eisenhaltigen Keramik wurden in dieser Arbeit bearbeitet, z. B. in den Fällen von Maastricht (spätantik) und Fredelsloh (hoch- bis spätmittelalterlich). Aber für die Datenbank, die die Herkunft möglichst aller eisenhaltigen Keramik aufnehmen soll, müssen noch viele archäologische und mineralogische Forschungen erfolgen.

Die Definition der Mayener Keramik soll für die Zukunft besser formuliert werden. Die alten Definitionsversuche können zwar die Mayener Keramik aus den Bereichen „Frankenstraße“, „Siegfriedstraße“ und „Burggärten“ noch erfassen; sie passen aber nicht zu den Eigenschaften der Keramik der Töpfereien „Am Sonnenhang“. Auch deshalb hatte die

Provenienzanalyse der Keramik der im Bereich der Straße „Am Sonnenhang“ in der Spätantike hergestellten Waren wenig Erfolg. Anhand der in der Tabelle 1 zusammengefassten makroskopischen Eigenschaften lassen sich die untersuchten Mayener Keramiken in drei Typen unterteilen:

Typ 1: „Siegfriedstraße“- und „Burggärten“-Keramik bedeutet eine – je nach Brand – rote bis graue, fest gebrannte Irdenware. Sie besitzt eine geringe Porosität und wurde hauptsächlich mit Quarzsand als Magerungsmittel behandelt.

Typ 2: „Frankenstraße“-Keramik umschreibt eine Ware mit dunkelroter Engobe, graugrüner mittlerer Schicht und grau bis schwarzem Rand. Sie ist fest gebrannt, porös, zeigt eine Schiefertextur und wurde mit Feldspat-reichem Sand als Magerungsmittel versetzt.

Typ 3: „Am Sonnenhang“-Keramik belegt eine hellgraue, fest gebrannte, poröse Ware mit Schiefertextur. Bei ihr wurden Feldspat-reiche Sande als Magerungsmittel genutzt.

Bei der Auswertung der chemischen Daten darf ein Faktor nicht vernachlässigt werden: Die möglichen chemischen Veränderungen der archäologischen Materialien während der Lagerung in den Fundbereichen, wie z. B. der Ionenaustausch zwischen der Erde und der Keramik. Ionen an der Keramikoberfläche können durch andere Ionen gleicher Ladung ersetzt werden. Die Porosität der Keramik verstärkt diesen Effekt. Das Ionenaustauschvermögen ist wesentlich von dem pH-Wert des Milieus der Lagerorte abhängig (Jasmund & Lagaly 1993). Dieses könnte zu einer Veränderung der ursprünglichen chemischen Zusammensetzungen der antiken Materialien führen. Deshalb sind die chemischen Werte der Hauptelemente wegen ihrer hohen Konzentration relativ verlässlich. Sie sollten nicht sehr stark durch den Ionenaustausch verändert werden. Der Vorteil der Auswertung anhand der Hauptelemente liegt zudem an den geringeren Messfehlern im Vergleich zu den Spurelementen. Bei unterschiedlichen Messmethoden ist der Wert der Hauptelemente stabiler und lässt sich leicht mit anderen Messergebnissen vergleichen.

Im Prinzip korrespondiert das Ergebnis der Clusteranalyse mit den binären und ternären Darstellungen geeigneter Daten. Wenn ein einziges oder sogar mehrere Elemente stark von jenen der Mayener Keramik abweichen, wird dieses auch in der Clusteranalyse repräsentiert, indem sie den Mayener Gruppen nicht zugeordnet werden. Aber oft gibt es den Fall, dass ein oder zwei Elemente nur gering von denjenigen der Mayener Keramiken abweichen, die Probe

aber trotzdem durch die Clusteranalyse der Mayener Gruppe zugeordnet werden. Z. B. entfernen sich die MgO-CaO-Werte der zwei Keramikproben aus dem Mayener Größerefeld in der Flur „Auf der alten Eich“ etwas von denen der „Frankenstraße“ oder der Straße „Am Sonnenhang“. Allerdings passen die anderen Hauptelemente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  und Cr, usw. gut zu den Mayener Referenzproben. In diesem Fall ist es allein aufgrund der bi- und trivariablen Diagramme schwer zu beurteilen, ob diese Proben aus Mayen stammen. In solchen Situationen ist das Ergebnis der Clusteranalyse hilfreich. Unter Berücksichtigung der Umweltbeeinflussung dürften einige Messwerte der Exportware etwas vom Referenzproben abweichen, wenn das gesamte chemische Muster keine zu große „Distanz“ von den Referenzproben aufweist.

In dieser Arbeit wurden mehrere Fundstücke gleichzeitig zusammen mit den Referenzproben in einer Clusteranalyse ausgewertet. In diesem Fall wird die Mayener Referenzcluster durch die Zugehörigkeit der Fundstücke vergrößert. Da die Referenzproben die chemische Variabilität der Fundstücke durch Verunreinigungen der verschiedensten Art nicht abdecken können, wird das Referenzcluster in der hier vorgestellten Anwendung nach außen nicht abgeschlossen, sondern „offen“ bleiben. Dabei besteht der Nachteil, dass die Erweiterung der Cluster durch fremde Fundstücke nicht kontrollierbar ist. Solange die vier Mayener Cluster in den Auswertungen stabil bleiben, werden die Ergebnisse der Clusteranalyse hier als sicher angesehen. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden die in der Tabelle 4 zusammengefassten Proben zusätzlich mit Mayener Referenzproben einzeln geclustert. Die Ergebnisse bleiben unverändert.

Die Clusteranalyse bietet eine Möglichkeit, die geochemischen Daten multivariant auszuwerten. Allerdings soll man im Ergebnis von Clusteranalyse sowie Provenienzanalyse nicht als „absolute Mayener Waren“ bezeichnen, sondern als Materialien, die sich anhand ihrer geochemischen Komponenten und basierend auf den hier vorgestellten Verfahren und Referenzdaten als sehr wahrscheinlich den Mayener Cluster zuordnen lassen. Weitere Forschungen zur Provenienzanalyse und eine Erweiterung der geochemischen Datenbank archäologischer Keramikmaterialien könnte manche hier noch „Mayener Ware“ zugeordnete Probe anderen erscheinen lassen.

## **3. Brennexperiment zur Bestimmung der Brenntemperatur der Mayener Keramik aus den so genannten „Burggärten“**

### **3.1 Bestimmung des Rohstoffs**

Anhand der chemischen und mineralogischen Untersuchungen der Mayener Keramik ist festzustellen, dass die Mayener mittelalterlichen Keramiken der „Burggärten“ der Genovevaburg aus einheitlichen Rohstoffen hergestellt wurden. Dieser Rohstoff bildet einen plastisch verformbaren Teil aus den Tonmineralen Illit und Kaolinit sowie den nicht plastischen Teilen, zu denen Minerale wie z.B. Quarz und andere gehören, die die Plastizität herabsetzen. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt liegt zwischen 60-70 Gew.-%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte von 15-21 Gew.-%. Die 5-10 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte sind wichtig für die typische Mayener rote Farbe, es könnte aber auch  $\text{Fe}^{2+}$  gewesen sein, aus Pyrit oder Seladonit, was bei oxidierendem Brennen zu  $\text{Fe}^{3+}$  umgewandelt worden ist und damit farbgebend wird. Basierend auf der qualitativen mineralischen Phasenanalyse und der quantitativen chemischen Charakterisierung der Keramik der „Burggärten“ wird ein passender Rohstoff aus der näheren Umgebung der Funde gesucht.

Aus verschiedenen Tonlagerstätten in und rund um Mayen, sowie aus Ausgrabungen wurden Tonmaterialien beprobt und analysiert. In der Tabelle 5 wird die Herkunft der Tonproben zusammengestellt. Durch Vergleiche der chemischen und phasenmineralogischen Zusammensetzungen des Tons mit denen der Mayener mittelalterlichen Keramik wurde versucht festzustellen, welche Tonproben den Rohstoffen der Keramik entsprechen. Clusteranalysen wurden zum Vergleich der chemischen Zusammensetzung eingesetzt. Für Brennexperimente sind die Verhältnisse der Hauptelemente wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  im Tonmaterial wichtig.  $\text{TiO}_2$  und Cr als wichtige Komponenten schwerer Elemente wurden auch in der Clusteranalyse betrachtet. Ein Dendrogramm der Clusteranalyse ist in Anhang 4-9 zusammengefasst.

Von den 42 analysierten Tonproben wurden 13 Proben durch Clusteranalyse den Clustern der Mayener Keramik zugeordnet. Diesen 13 Proben wurden in der Tabelle 5 mit grauen Schatten markiert. Die meisten passenden Proben stammen aus den archäologischen Ausgrabungen. Da sie an den Grabungsorten liegengelassen wurden, waren sie

wahrscheinlich die Reste von damaligen Keramikherstellungsprozessen. Die Tonproben aus den Tonlagerstätten in der Umgebung von Mayen wurden fast alle ausgefiltert, nur die Probe Tonp011 passt zu den „Burggärten“-Keramiken.

Herkunft der Tonproben		Analysierten Proben	
Fundstelle	Schieferwanne 1 / Fundstelle 86/15	Nr. 174A	174A-1, 174A-2, 174A-2, 174A-4
		Nr. 174B	174B-1, 174B-2
		Nr. 175	175-S1, 175-T1
		Nr. 211	211-1, 211-2
	Grube/ Fundstelle 86/22	Nr. 248	248-1, 248-2, 248-3
	Sondagell/ Fundstelle 86/27	Nr. 244	244-1, 244-2
	Grubenhause 38/ Fundstelle 87/2	Nr. 485	485-1, 485-2
	Töpferofen 8		331
	Töpferofen 5		93, 673
	Töpferofen 4		207
	Töpferofen 1		185
Eich (Am Sonnenhang 3)		RM22	
Ton- Lagerstätten	Mayen Katzenberger Weg (nahe Koblenzer Str.)		Tonp1-1, Tonp1-2, Tonp2-1, Tonp1-2, Tonp3-1, Tonp3-2
	Segbachtal (nord östlich von Mayen)		Tonp006, Tonp009, Tonp010, Tonp011, Tonp012
	Mayen Kelberger Str.		Ton101, Ton102, Ton103
	Müllheim-Kärich (Mannheim & Co.KG)		MH Ton-1, MH Ton-2, MH Ton-3, MH Ton-4, MH Ton-5

Tabelle 5: Untersuchte Tonproben der Mayener Umgebung (die nach Clusteranalyse zu Mayener „Burggärten“-Keramik passenden Tonproben sind schattiert).

Die Tonlagerstätte nahe Müllheim-Kärich ist eine Bentonitlagerstätte, entstanden durch Verwitterung vulkanischer Förderprodukte (z. B. Asche etc.). Ausgehend von der Clusteranalyse passt die gesamte chemische Zusammensetzung des Tons nicht zur Mayener Keramik. Der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt liegt bei ca. 10 Gew.-% und auch darüber, damit deutlich höher als der in der Mayener Keramik. Nach der XRD-Messung besteht er hauptsächlich aus Montmorillonit. Und es ist kein Quarz vorhanden. Weder chemische Zusammensetzung noch Mineralbestand des vulkanischen Tons passen zur Mayener Keramik. Damit ist festzustellen,

dass die Mayener Keramik nicht aus vulkanischem Ton hergestellt oder durch vulkanische Magerungsmittel zu abgemagerter Keramik verarbeitet wurde.

Die Tonprobe 174A wurde durch XRD analysiert. Sie ist Illit- und Kaolinit-haltig, besitzt sowohl das gleiche chemische Muster als auch eine mineralische Phasenzusammensetzung wie die Mayener mittelalterliche Keramik der „Burggärten“. Die Brennxperimente wurden dann mit der Tonprobe 174A durchgeführt.

### **3.2 Brennxperiment und mineralogische Untersuchungen**

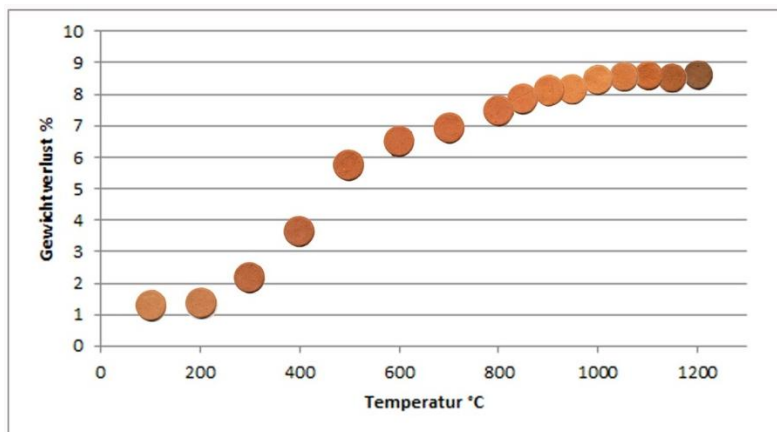
#### **3.2.1 Brennversuche**

Die Tonprobe Nr. 174A wurde vor den Brennversuchen aufbereitet. Der Tonblock befindet sich noch im Rohzustand, besteht aus zwei farbigen Ton-Massen von roter und weißer Farbe. Mit Wasser wurde die Masse verrührt und durchgemischt, sodass eine homogene dunkelrote Tonmasse entstanden ist. Im Nasszustand wurden aus der Tonmasse Probekörper in einer Plätzchenform von ca. 35 mm Durchmesser und 4 mm Dicke geformt. Nach Formung wurden die Plätzchen bei Raumtemperatur eine Woche lang an der Luft getrocknet. Insgesamt wurden 16 Tonplätzchen erzeugt. Die Plätzchen wurden in einem elektrischen Ofen gebrannt. Um Rissbildung zu vermeiden, sollte die Aufheizgeschwindigkeit 50 °C pro Stunde nicht übersteigen. War die gewünschte End-Temperatur erreicht, wurde noch eine Stunde isotherm gebrannt, dann erfolgte Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Stufen der höchsten Temperaturen liegen bei 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C.

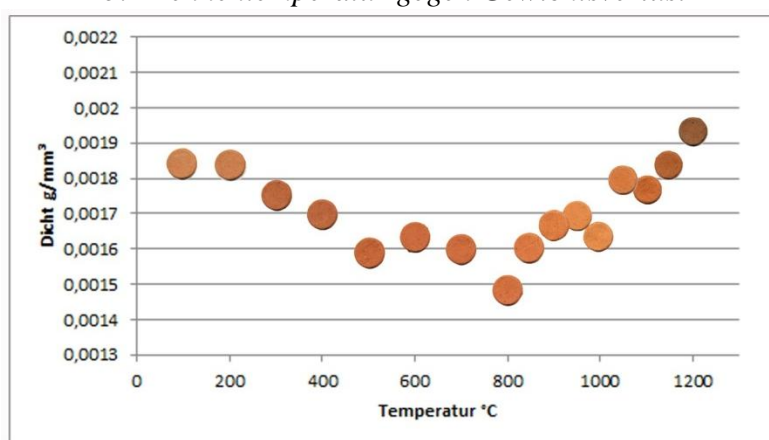
Die Gewichte der Plätzchen wurden vor und nach den Brennversuchen aufgenommen. Die Volumen der gebrannten Plätzchen wurden anhand Durchmesser und Dicke ermittelt. Mittels Gewicht und Volumen ergibt sich die Dichte von den gebrannten Plätzchen. In der Abb. 20a sind die Daten der gebrannten Plätzchen zum Vergleich zusammengestellt. Die Gewichtverluste sowie die Dichten aufgetragen gegen die Brenntemperatur sind in der Abb. 20b und Abb. 20c dargestellt. Die gebrannten Plätzchen wurden mit drei Methoden untersucht: Infrarotspektroskopie (IR), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Differential-Thermoanalyse (DTA).



a: Gebrannte Tonplätzchen



b: Brenntemperatur gegen Gewichtsverlust



c: Brenntemperatur gegen Dichte



d: Schwarze Glasblasen auf der Keramikoberfläche.

Abb. 20: Ergebnis der Brennexperimente.

Die Farbe der gebrannten Plätzchen ändert sich mit der Brenntemperatur (Abb. 20a). Mit ansteigender Temperatur bis zu 1000 °C ist die Farbe heller geworden, ändert sich im Farbton von grauem Rot bis helle Orange. Ab 1000 °C wandelt sich die Farbe wieder in dunklere Töne. Bei 1200 °C wird die dunkelste Farbe von braun rot erreicht. Der Gewichtsverlust zeigt eine proportionale Tendenz zur Brenntemperatur (Abb. 20b). Ab 200 °C fängt der Gewichtsverlust an. Von 200 °C bis 800 °C verliert das Material sein Gewicht mit höherer Geschwindigkeit als nach 800 °C. Von 1050 °C bis 1200 °C zeigt sich keine Veränderung im Gewicht. Die Dichte des Materials nimmt erst ab bis zu 800 °C, wie es im Diagramm (Abb. 20c) gezeigt ist. Nachdem die niedrigste Dichte erreicht ist, steigt sie wieder mit steigender

Temperatur an. Betrachtet man die makroskopischen Eigenschaften, zeigt sich ein deutliches Merkmal an Plätzchen mit Brenntemperatur von 1200 °C wie in Abb. 20d gezeigt: Es treten kleine schwarze Flecken mit Glasglanz unregelmäßig auf den Oberflächen verteilt auf. Dieses Merkmal ist nicht auf den unter 1200 °C gebrannten Plätzchen zu beobachten.

### 3.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie-Messungen erfolgen an pulverisierten Keramikplätzchen. Die Messergebnisse sind in Anhang 5 - Diagramm 14 und 15 dargestellt. Die Frequenzen der Absorptionsbanden wurden in den Diagrammen markiert. In der Tabelle 6 sind die Schwingungsbanden der IR-Messungen sowie ihre Verursacher zusammengefasst.

Die Absorptionen zwischen 1200-3800  $\text{cm}^{-1}$  sind auf die Schwingung des Wassermoleküls zurückzuführen. Eine Ausnahme ist der doppelte Peak bei ca. 2300  $\text{cm}^{-1}$ , welcher von der Schwingung von  $\text{CO}_2$ -Molekülen in der Luft verursacht wird (weil von den Messbedingung und nicht von den Proben abhängig, wird dies hier ignoriert). Die Schwingungen bei ca. 422  $\text{cm}^{-1}$  und 910  $\text{cm}^{-1}$  werden durch die OH-Gruppen in Tonmineralen verursacht. OH-Gruppen können auch an Grenzflächen der Tonmineralkristalle zur Kompensation positiver Randladungen eingebaut sein. Sowohl Wassermoleküle als auch OH - Gruppen sind in den über 500 °C gebrannten Plätzchen nicht mehr zu beobachten. Die IR-Banden von 422 $\text{cm}^{-1}$  und 910  $\text{cm}^{-1}$  verschwinden nach dem Brand über 500 °C. Die Banden bei ca. 527 bis 552  $\text{cm}^{-1}$  werden durch Vibrationen von Si-O-Al Bindungen verursacht. Nach Stubican und Roy (1961) kann diese Absorptions-Bandenlage den Si-O-Al-Schwingungen im Tonmineral Montmorillonit zugeordnet werden. Über 900 °C Brenntemperatur ist diese Bandenlage verschwunden. Die Si-O-Si, Si-O-Al und Si-O-Bindungen haben charakteristische Absorptions-Banden bei ca. 995  $\text{cm}^{-1}$ , 777  $\text{cm}^{-1}$ , 694  $\text{cm}^{-1}$  und 442  $\text{cm}^{-1}$ . Sie sind relativ stabil, und ihre Intensität schwächt sich mit steigender Brenntemperatur ab.

3. Brennexperiment zur Bestimmung der Brenntemperatur der Mayener Keramik aus den so genannten „Burggärten“

Charakterisierung antiker Keramik und ihrer Herstellungstechnik mit mineralogischen Methoden am Beispiel Mayener Gebrauchskeramik

1200 ° C	1150 ° C	1100 ° C	1050 ° C	1000 ° C	950 ° C	900 ° C	850 ° C	800 ° C	700 ° C	600 ° C	500 ° C	400 ° C	300 ° C	200 ° C	100 ° C	Zuordnung der Verursacher
Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	Freq.	
												422	419	426	422	OSi-(OH) <sup>2</sup>
441	447	441	443	442	445	445	445	444	438	442	446	447	446	442	442	Si-O-Si <sup>3</sup>
						553	555	553	552	552		528	527	527	525	Si-O-Al <sup>4,2</sup>
667	669	669	667	667	667			667	667	669	667	669			667	
694	692	692	692	692	692	694	694	694	694	694	694	692	692	692	690	Si-O von SiO <sub>4</sub> , Quarz <sup>3</sup>
779	777	777	777	777	777	777	777	777	777	777	777	777	777	777	777	Si-O-Al <sup>5,2</sup>
794	796	796	795	795	797	795	795	795	795	795	795	795	795	795	795	Si-O von SiO <sub>4</sub> <sup>3</sup>
												912	910	910	910	Al-O(OH) Vibration <sup>3</sup>
1058	1058	1053	1053	1049	1047	1036	1016	1004	1005	999	1001	995	993	997	993	Si-O-Si <sup>6</sup>
											1632	1635	1632	1632	1635	Biege-Vibration von H-O-H <sup>7</sup>
														2900		
														2989		
												3622	3622	3622	3622	asymmetrische Dehnung von H-O-H <sup>8,9</sup>
												3697	3697	3697	3697	asymmetrische Dehnung von H-O-H <sup>8,9</sup>

Tabelle 6: Zuordnung absorbiertes Infrarotfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) für repräsentativen Ton nach unterschiedlichen Brenn-Temperaturen.

<sup>2</sup> Zwinkels und Michaelian 1985

<sup>3</sup> Percival et al 1974

<sup>4</sup> Ellass und Oliver 1978

<sup>5</sup> Halvey et al 1977

<sup>6</sup> Eisaa 1979

<sup>7</sup> Wolf 1963

<sup>8</sup> Farmer 1979

<sup>9</sup> Keeling 1963

### 3.2.3 Differenz-Thermal-Analyse

Sowohl die Tonprobe 174A als auch die gebrannten Tonplätzchen wurden mit Differenz-Thermal-Analyse (DTA) untersucht.

Die DTA-Aufnahme der Tonprobe 174-A wird in der Abb. 21 dargestellt. Bei 150 °C ergibt sich ein endothermer Peak, welcher auf Dehydroxylation des strukturell gebundenen Zwischenschicht-Wassers eines Tonminerals hinweist (Neumann 1977). Danach steigt die DTA-Kurve kontinuierlich bis 462 °C. Nach Kodama (1980) ist dies auf exotherme Reaktion in Form der Dehydroxylation von Illit zurückzuführen. Der endotherme Peak bei 573 °C entspricht der Phasenumwandlung von Tief-Quarz zu Hoch-Quarz. Bei 885 °C zeigt sich eine kleine endotherme Reaktion bei der Zersetzung von Illit (Gonzalez-Garcia et al 1990). Der exotherme Peak bei 937 °C ist die Reaktion zur Bildung der Mullite (Schüller 1993).

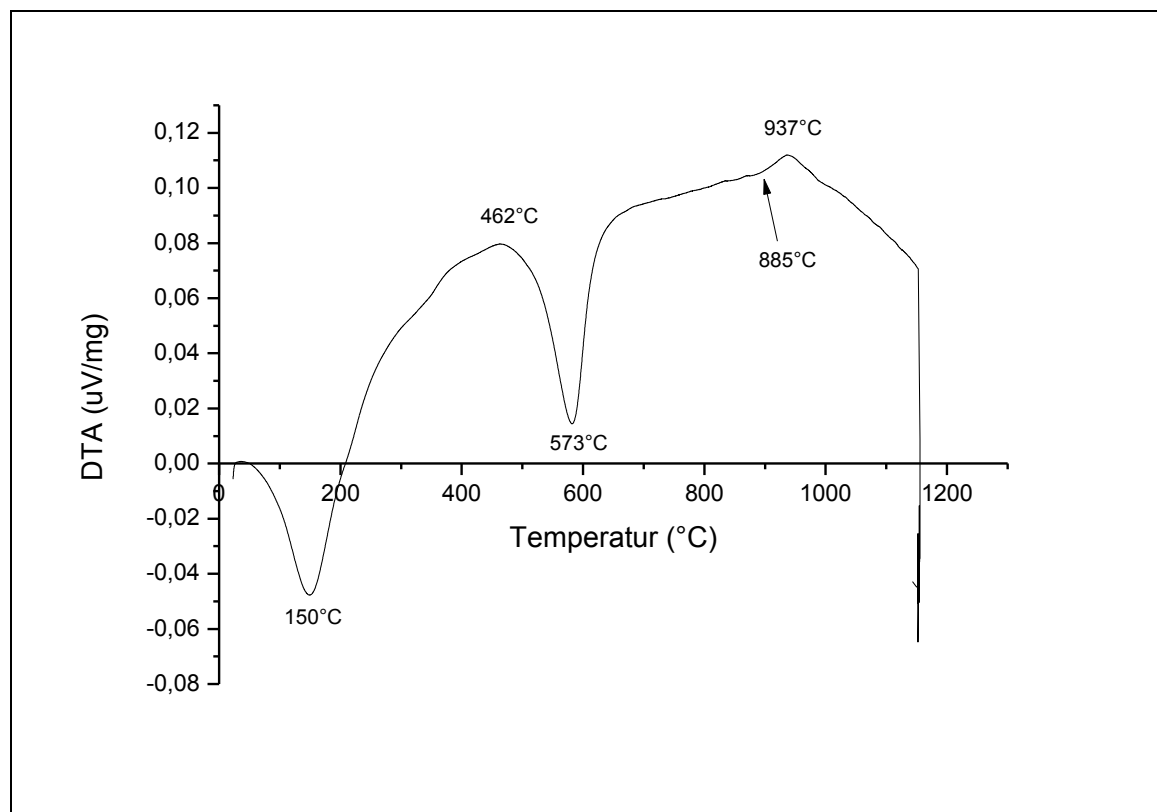


Abb. 21: DTA Aufnahme der Tonprobe 174A.

Sieben DTA-Aufnahmen der jeweils mit 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, und 1150 °C gebrannten Tonplätzchen werden in der Abb. 22 dargestellt. Die Aufnahmen der

Plätzchen zeigen große Unterschiede zum Rohstoff. Bei ca. 200 °C zeigen sich schwache Reaktionen, bei denen es sich wahrscheinlich um Dehydroxylation handelt. Die Phasenumwandlung von Tief-Quarz zu Hoch-Quarz bei 573 °C ist deutlich schwächer zu beobachten. Die Reaktion bei der Zersetzung von Illit oder die Bildung von Mullit sind auf den DTA-Aufnahme nicht zu beobachten. Die DTA-Kurven verlaufen zuerst mit steigender Tendenz, bis ein Maximum erreicht ist und wenden sich dann nach unten. Da auf den DTA-Diagrammen keine scharfen Peaks zu beobachten sind, lassen sie sich als eine insgesamt exotherme Kurve betrachten. Die Wendepunkte der DTA-Kurven der sieben Plätzchen zeigen sich unterschiedlich voneinander. Sie sind in Abb. 22 jeweils zahlenmäßig angegeben.

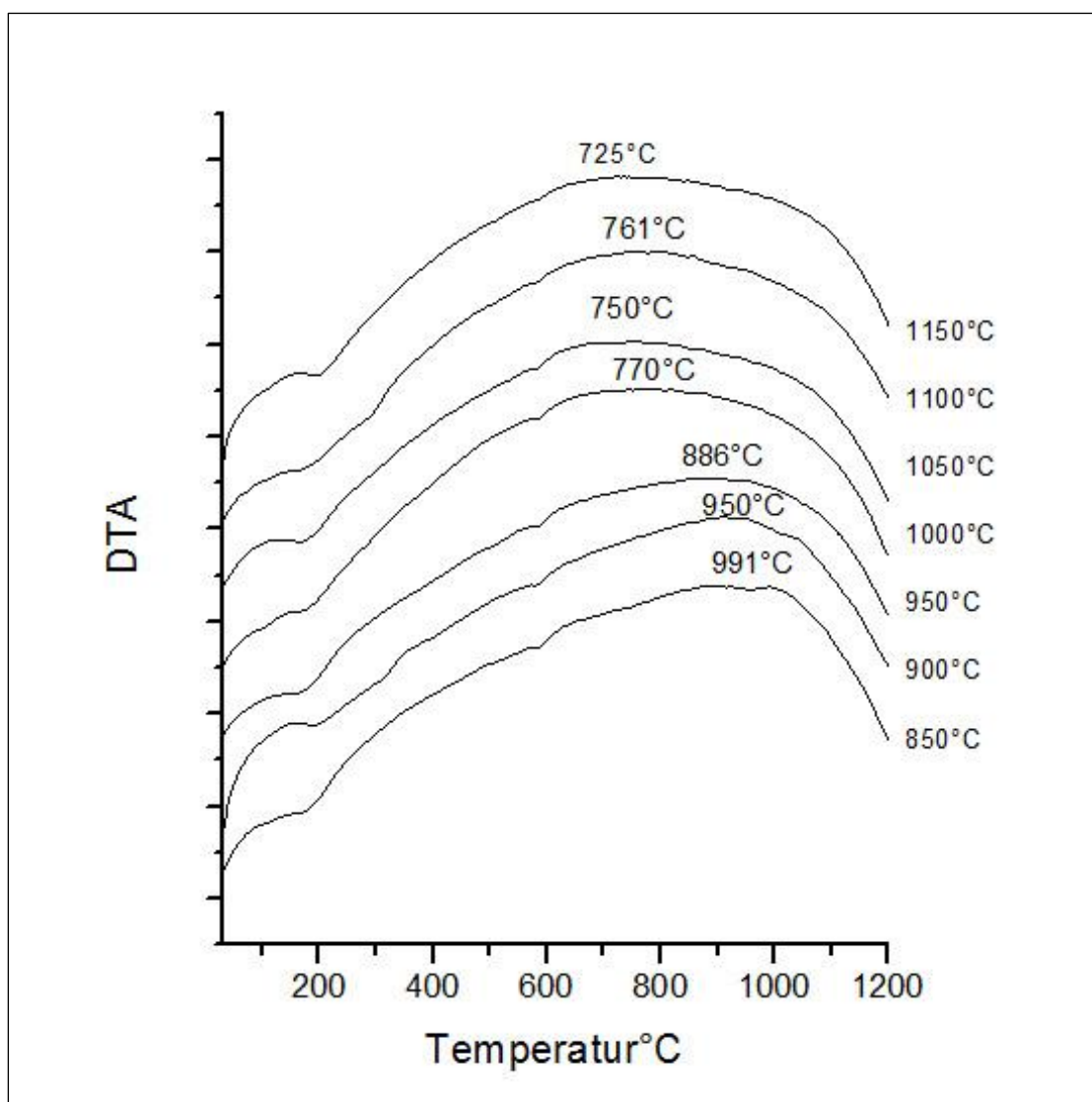


Abb. 22: DTA Aufnahmen der jeweils mit 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C und 1150 °C gebrannten Tonplätzchen.

### 3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie-Aufnahmen an der pulverisierten Tonprobe 174A und an den gebrannten Plätzchen (nach Abkühlung auf Temperaturen von jeweils bei 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C und 1200 °C) wurden durchgeführt. Die XRD-Diagramme sind in der Abb. 23 zusammen dargestellt.

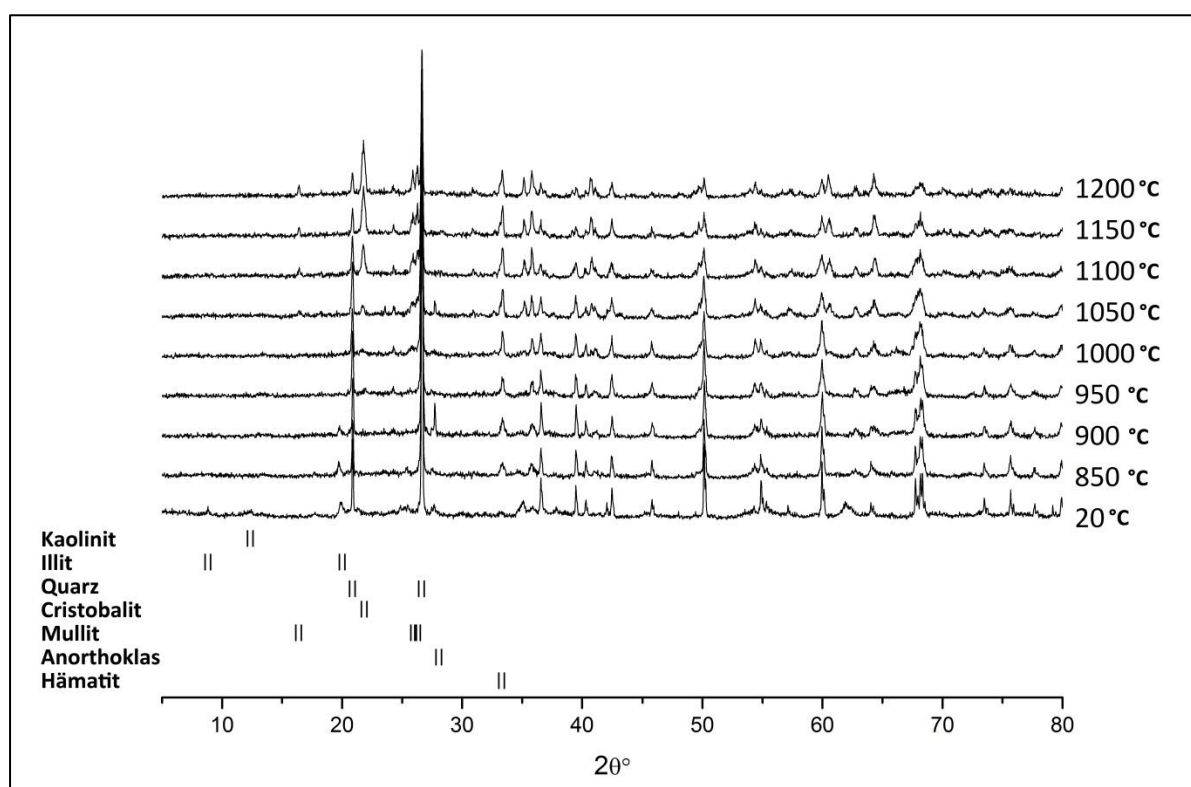


Abb. 23: XRD-Diagramme der Tonprobe 174A und der bei 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C und 1200 °C gebrannten Tonplätzchen.

Die Tonprobe 174A besteht aus überwiegendem Quarz-Anteil. Die Tonminerale von Illit und Kaolinit lassen sich durch den Reflex von Illit „002“ bei einem  $2\theta$ -Winkel von 8,81° und „110“ bei 19,91° sowie Kaolinit „001“ bei 12,43° belegen. Wobei der Reflex von Kaolinit viel schwächer ist als der von Illit. Nach dem Brand bei 850 °C treten die Reflexe von Quarz und Illit unverändert auf; ebenso ist der „121“-Reflex von Hämatit 33,34° beobachtbar. Beim Brand von 900 °C zeigt sich eine Abschwächung des Reflexes von Illit „110“ und ein Verstärken der Intensität von Hämatit „121“. Ein kleiner Reflex, zuzuordnen einem Anorthoklas „-202“, taucht bei einem  $2\theta$ -Winkel von 27,71° auf. Beim Brand von 950 °C verschwinden sowohl der Peak von Illit „110“ sowie der Peak von Anorthoclas „-

202“ komplett, daher bleibt nur Quarz und Hämatit im Material nachweisbar. Beim Brand von 1000 °C taucht der „120“ Reflex von Mullit bei einem 2θ-Winkel von ca. 25,89° auf. Beim Brand von 1050 °C sind die Doppeltreflexe „120“ und „210“ von Mullit zusehen, und ein weiterer Mullit-Peak, „110“, erscheint bei einem 2θ-Winkel von ca. 16,4°. Darüber hinaus taucht Cristobalit „101“ bei einem 2θ-Winkel von ca. 21,7° auf. Beim Brand von 1100 °C sind die Reflexe von Cristobalit „101“ deutlich verstärkt, aber noch kleiner als die Reflexe „100“ von Quarz. Beim Brand bei 1150 °C tritt der Cristobalit-Peak „101“ gegenüber Quarz „100“ in den Vordergrund, und der Reflex von Cristobalit „101“ hat ungefähr gleiche Intensität wie der Quarz „100“. Beim Brand von 1200 °C ist der Reflex von Cristobalit „100“ schon doppelt so stark wie der von Quarz „100“.

### **3.3 Rekonstruktion der chemischen Reaktionen während des Brennvorgangs**

Die Tonmasse wurde eine Woche lang bei Raumtemperatur getrocknet. Der Trockenprozess lässt sich durch dem Bourry-Diagramm (Abb. 24) darstellen. Bis 72 Stunden schwindet bei der Tonmasse das Volumen um ca. 10 vol-% wegen der Abgabe der Wassermoleküle aus den Zwischenräumen. Danach ist die Schwindung beendet. Bei der Wasserabgabe vergrößert sich das Porenvolumen.

Nach einem wissenschaftlichen Forschungsbrand im Nachbau eines liegenden Ofens aus der Zeit des 13. Jahrhunderts im Jahr 2010 in Fredelsloh (Walter et al 2001), brauchte ein mittelalterlicher Ofen drei Tage bis eine Ofentemperatur von ca. 1250 °C erreicht war. Die Aufheiz-Geschwindigkeit liegt bei ca. 18 °C pro Stunde. Die Geschwindigkeit beim Aufheizen sollte nicht schneller als 50 °C pro Stunden überschreiten, um im Ofen das Reißen von Gefäßen zu vermeiden. Deshalb wurden Aufheizraten von 50 °C für dieses Experiment gewählt. Die Brenndauer wurde experimentell am jeweiligen Resultat festgestellt. Da der überwiegende Mineralbestandteil der Tone Quarz ist, wurde reines Quarz-Pulver mit Korngröße von 12 µm bis 1400 °C aufgeheizt, eine Stunde bzw. zehn Stunden isotherm gehalten und danach durch XRD untersucht. Die XRD-Ergebnisse sind in der Abb. 25 dargestellt. Nach dem Aufheizen und raschen Abkühlen wurde kaum Quarz in Cristobalit umgewandelt. Nach einer Stunde isothermer Temperaturhaltung bei 1400 °C ist bereits relativ viel Quarz in Cristobalit überführt. Mit 10 Stunden Brennen wurde zwar mehr Cristobalit produziert, wobei die Menge aber nicht mit der 10-fachen Zeit korreliert ist. Die

erste Stunde der Reaktion ist somit am effektivsten in Bezug auf die Phasenumwandlung. Daher wurde nach Erreichen der gewünschten Temperatur eine Stunde isotherm gebrannt.

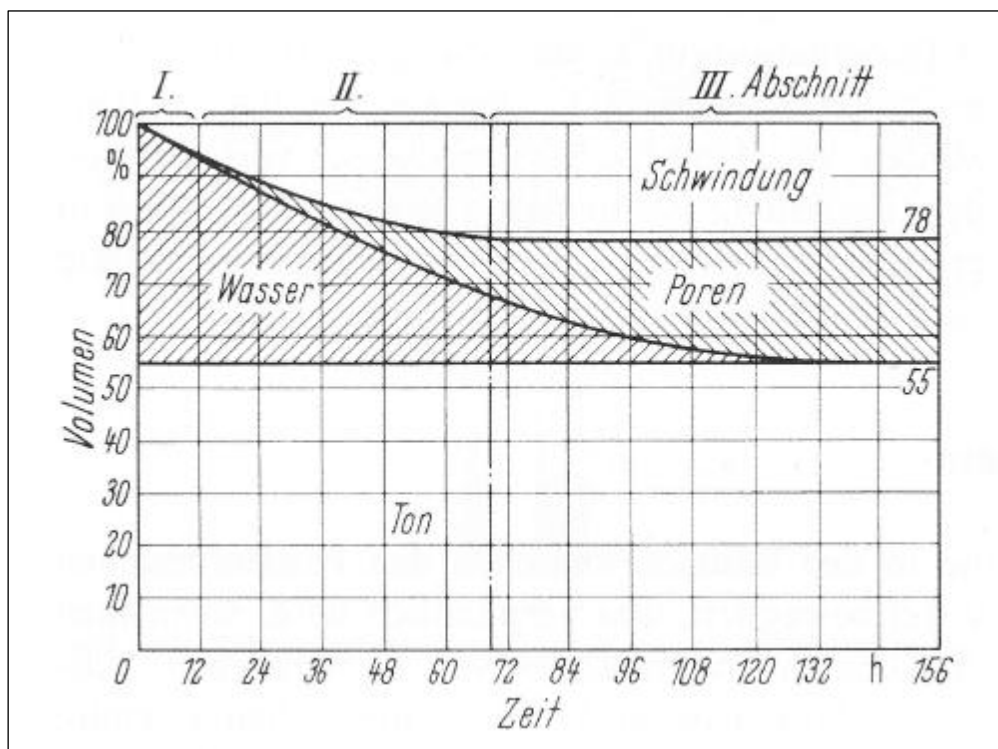


Abb. 24: Trocknungsdiagramm für Tonmassen „Bourry-Diagramm“ (Salmang et al 2007).

Die IR-Spektroskopie betrachtet Wechselwirkungen von reaktionsfähigen bzw. schwingungsfähigen Molekülen mit elektromagnetischen Feldern und lässt somit den Verlust der Wassermoleküle und OH-Gruppen in den Tonmineralien beim Brand erkennen. Bis zu 500 °C werden zuerst die sich in Hohlräumen der feinkörnigen Tonminerale befindenden Wassermoleküle und die an Kristallrändern (Korngrenzen) adsorptiv und ladungsabsättigenden gebundenen OH-Gruppen abgegeben. Da diese Abspaltung Energie verbraucht, wird bei der DTA-Messung eine endotherme Reaktion angezeigt. Die Freisetzung von H<sub>2</sub>O-Molekülen resultiert in einem Gewichtsverlust. Aus dem Diagramm der Abb. 20b (Gewichtsverlust gegen Brenntemperatur) ist zu erkennen, dass die Tonprobe bis 500 °C 6 % des gesamten Gewichts verliert, viel mehr als der 2 % Gewichtsverlust zwischen 500-1000 °C. Über 500 °C lassen sich keine Wassermoleküle und OH-Gruppen mit IR-Spektroskopie nachweisen. Von 500 °C bis 800 °C passiert nicht viel außer weiterer Abspaltung leichter Moleküle und gegebenenfalls Verbrennen organischer Substanz. Kein Hämatit wurde in der

XRD-Aufnahme der Tonprobe 174A beobachtet, erst nach dem Brand ab 850 °C. In dem rohen Ton wurde Eisen mit organischer Substanz verbunden (Jasmund et al 1993). Nach dem Brand wurde Eisen von organischer Substanz freigesetzt und es bildet sich Hämatit.

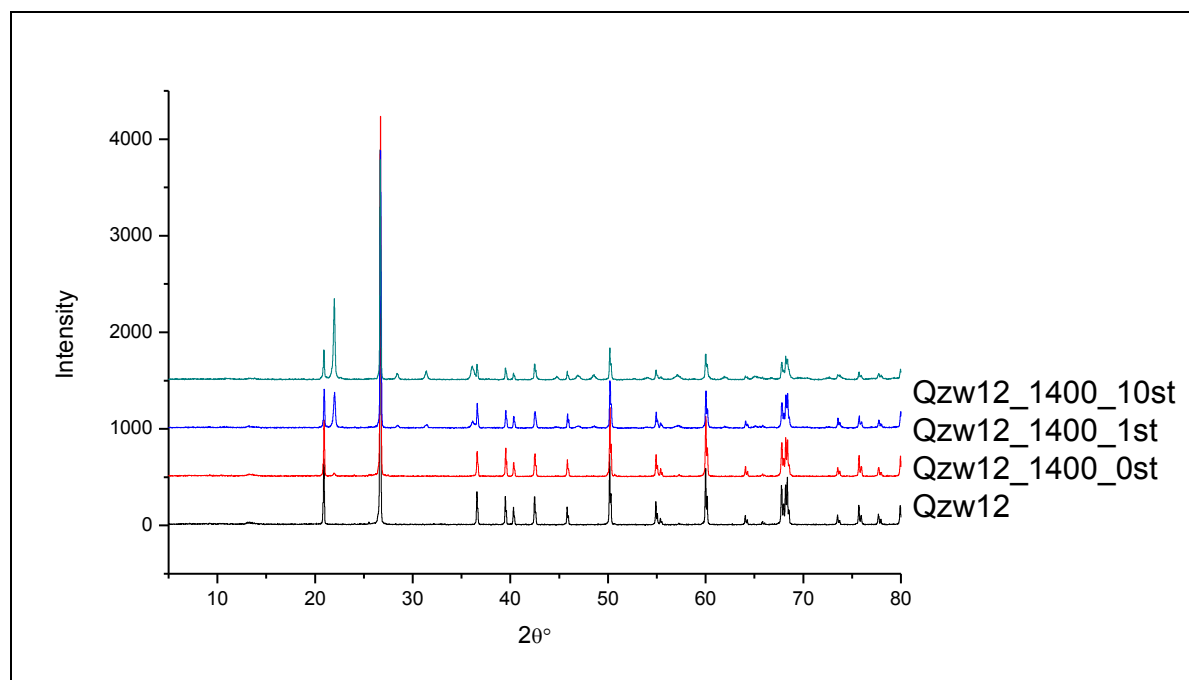


Abb. 25: Vergleich der Phasenumwandlung von Quarz zu Cristobalit bei verschiedenen Brenndauern.

Die Volumina der Tonplätzchen haben sich bis 800 °C nicht verändert wie in der Abb. 20a gezeigt. Von 800 °C bis 1000 °C wurden sie nur leicht reduziert, von 1000 °C bis 1200 °C sind sie stark geschrumpft. Da bei höheren Temperaturen eine Schmelzphase gebildet werden kann und damit Hohlräume gefüllt werden können, kann dies zu einer Abnahme der Volumina und Porosität des Materials führen (Salmang 2007). Auf Grund des starken Gewichtverlusts bei geringer Veränderung der Volumina erreicht das Material bei 800 °C ein Minimum der Dichte (siehe Abb. 20c), während weiterer Reduzierung von Volumen nimmt die Dichte wieder zu.

Die Farbe der Tonplätzchen zeigt deutliche Veränderung nach den Brennversuchen. Die Intensität der Farbe hängt entscheidend vom Eisen-Gehalt der Tone ab. Der Grund der Veränderung liegt offensichtlich auch in der Veränderung der Dichte der Proben. Von 100 °C bis 800 °C ist die Farbe heller geworden. Gleichzeitig wurde die Dichte reduziert. Von

800 °C bis 1000 °C verdunkelt sich die Farbe. Der Volumenschwund führt zur Verdichtung des Materials und Konzentrierung des dreiwertigen Eisens. Die Streuung des Lichtes, welche immer zur Aufhellung führt, wird durch verstärkte Schmelzbildung zwischen den Korngrenzen ebenso reduziert wie das Porenvolumen. Deshalb ist die Farbe der Keramik dunkler geworden. Die Keramik der „Burggärten“ besitzt vielfältige Farbnuancen von orange, rot bis braun und dunkelbraun. Durch diese Experimente ist festzustellen, dass die uneinheitliche Farbgebung und Farbwirkung auf unterschiedliche Brenntemperaturen zurückzuführen ist.

Die Erscheinung von schwarzen Glasblasen auf der Oberfläche des bei 1200 °C gebrannten Plätzchens ist bemerkenswert (Abb. 20d). Solche Glasblasen treten oft auf der Oberfläche der Mayener „Burggärten“- und „Frankenstraße“-Keramik auf. Es handelt sich um die durch den Brand entstehenden Schmelzprodukte des Tons, die sich in Kugelform auf der Oberfläche abscheiden. Die Ursache liegt in der Aufbereitung der Tone. Wenn der Ton nicht komplett homogenisiert wurde, verteilt sich die Schmelzphase inhomogen in der Keramik. Auf dem Plätzchen von 1150 °C sind solche Glasblasen nicht zu beobachten. Die schwarzen Glasblasen sind eine charakteristische Eigenschaft von Keramiken mit Brenntemperaturen über ca. 1200 °C.

Die Phasenumwandlungen und chemischen Reaktionen der Tonproben lassen sich mit den Ergebnissen von DTA und XRD darstellen. Anhand des XRD-Ergebnisses besitzt die Tonprobe 174A nur einen geringen Anteil von Kaolinit. Bei 550 °C entweicht aus Kaolinit die Hydroxid-Gruppe als Kristallwasser, wandelt sich in Metakaolinit (Schüller 1993) um. Wegen des geringen Kaolinit-Anteils und der Überlappung mit dem endothermen Peak bei 573 ° (Tief-Hoch-Quarz) kann man diese Reaktion nicht gut erkennen. Die Zersetzung von Illit beginnt bei ca. 885 °C. Illit reagiert mit Quarz, und wandelt sich in Orthoklas, Mullit und Wasser um (Gonzalez-Garcia et al 1990). Über 950 °C läuft diese Reaktion vollständig ab. Orthoklas lässt sich im XRD-Diagramm bei 900 °C (Abb. 23) belegen. Bei höherer Temperatur wird Orthoklas geschmolzen (der Schmelzpunkt vom reinen Orthoklas liegt bei ca. 1150 °C (Schlüter 2008)). Weitere Bildung von Mullit erfolgt durch Reaktion aus Metakaolinit, indem Metakaolinit sich in Mullit und Cristobalit SiO<sub>2</sub> umwandelt.

Durch den Brand wird die Glasphase gebildet. Die abgeschwächte Intensität in den IR-Spektren von Proben, die über 1000 °C erhitzt wurden, weist auf Prozesse des Zerfallens der Kristallphasen und Bildung der Glasphasen hin. Die DTA-Kurven (Abb. 21 und 22) zeigen in

der Schlussphase schnell nach unten sinkende Tendenzen. Dies deutet darauf hin, dass solches Material schnell Wärme aufnimmt (endotherme Wärmetönung). Da Phasenumwandlungen schon durchgeführt wurden, kann diese Wärme nur zur Bildung von weiterer Glasphase verbraucht werden. Nach der Zersetzung von Tonmineralen durch den Brand besteht die Keramik aus einer Mischung von Kristall- und Glasphase. Bei der Vitrification erfolgt ein Gleichgewichtsschmelzen, wodurch die gebildete Schmelze im Kontakt mit dem kristallinen Residuum bleibt, so dass sich beim fortschreitenden Schmelzvorgang jeweils ein chemisches Gleichgewicht zwischen Schmelze und Residuum einstellen kann (Okrusch et al 2007). Der aus Illit-Zersetzung entstehende Orthoklas hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt, und bildet eine erste Glasphase. Da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zur Bildung des Mullits gebraucht werden, werden die Alkali-Ionen in die Schmelze übernommen. Die alkalireiche Schmelze löst weitere kristalline Produkte in der Schmelzphase. Aus  $\text{SiO}_2$ -übersättiger Schmelze bildet sich über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  die stabile  $\text{SiO}_2$ -Phase Cristobalit. Je höher die Brenntemperatur ist, desto mehr Schmelzphase entsteht und umso mehr Cristobalit wird produziert. Der Wendepunkt der endothermen Kurve ist ein Temperaturpunkt, der der ersten Schmelzphase zugewiesen werden kann. Bei diesem Temperaturpunkt wird die Wärme nicht nur zur Bildung der Schmelzphase gebraucht, sondern auch zur weiteren Bildung von Mullit und Cristobalit abgegeben. Deswegen zeigen die DTA-Aufnahmen die Wendepunkte nicht scharf.

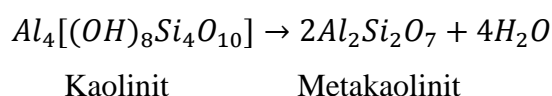
Gemäß der DTA-Aufnahmen der gebrannten Plätzchen (Abb. 22) variieren die Wendepunkte nach den Brenntemperaturen. Mit höherer Temperatur gebrannte Plätzchen zeigen die charakteristische Wärmetönung bei niedrigerer Temperatur. Nach einem DTA-Experiment von Handley (1957) ist die Schmelzpunktdespression proportional der Verunreinigungskonzentration, d. h., die DTA Kurve weicht bei tieferer Temperatur von der Basislinie ab (Schultze 1972). Da die Glasphase des mit höherer Temperatur gebrannten Plätzchens höhere Alkali-Gehalte besitzen soll, beginnt der Schmelzprozess umso eher und die DTA-Kurve weicht zu tieferer Temperatur ab. In der Abb. 26 werden die Wendepunkte gegen die jeweiligen Brenntemperaturen dargestellt. Die beiden Variablen zeigen ein proportionales Verhältnis zueinander. Dieses weist darauf hin, dass die „Wendepunkte“ der DTA-Kurve von der Schmelzphase der Keramik abhängig und auf die Höhe der Brenntemperatur zurückzuführen sind.

Durch die mineralogischen Untersuchungen können die chemischen Reaktionen und Phasenumwandlung in der Tonprobe 174A während des Brandes wie folgt zusammengefasst werden:

150 °C: endotherme Reaktion als Dehydroxylation des „adsorptiv gebundenen Oberflächenwassers“ an Tonmineralen (Neumann 1977)

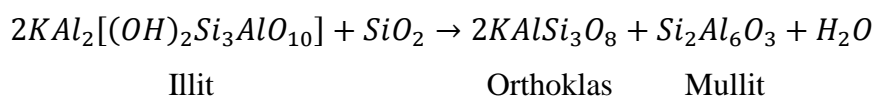
462 °C: exotherme Reaktion verursacht von der Dehydroxylation des Illits (Kodama 1980)

550 °C: Entweichung des Hydroxyl-Ions als „Kristallwasser“ von Kaolinit (Schüller 1993)

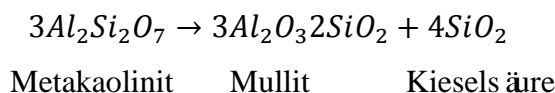


573 °C: endotherme Reaktion Tief-Quarz zu Hoch-Quarz.

885 °C: endotherme Reaktion von Zersetzung der Illite (Gonzalez-Garcia et al 1990)



937 °C: exotherme Reaktion als Bildung der Mullite (Schüller 1993)



Über 1000 °C: aus SiO<sub>2</sub>-übersättigter Schmelze bildet sich Cristobalit

### **3.4 Bestimmungen der Brenntemperatur**

#### **3.4.1 Bestimmung der Brenntemperatur mit DTA**

Aus den exemplarischen DTA-Messungen zeigt sich die Abhängigkeit zwischen Brenntemperatur und Wärmetönung der ablaufenden Reaktionen beim Brand. Indem die „Wendepunkte“ der DTA-Kurven gegen ihre Brenntemperaturen aufgetragen werden, lässt sich eine „Eich-Kurve“ zur Bestimmung der Brenntemperatur der Keramik aus dem

Fundplatz der „Burggärten“ erstellen (Abb. 26). Elf Keramikproben aus dem Fundbereich „Burggärten“ wurden für DTA-Messungen ausgesucht.

Diese elf archäologischen Keramikproben enthalten die möglichen mineralischen Phasenkombinationen in der Keramik der „Burggärten“. Deren DTA-Aufnahmen sind in Anhang 6 - Diagramm 16, 17, 18 und 19 dargestellt. Die DTA-Ergebnisse zeigen die gleichen Eigenarten wie die DTA-Aufnahmen der in Labor gebrannten Tonplätzchen: endotherme Reaktion bei Dehydroxylation bei ca. 200 °C; schwächere endotherme Peaks der Phasenumwandlung von Tief-Quarz zu Hoch - Quarz bei 573 °C. Die Zersetzung des Illits oder die Bildung des Mullits lassen sich nur bei den Proben 163-4, 768-5, und 447-3 beobachten. In der Schlussphase der DTA-Kurve sinken die DTA-Werte schnell nach unten. Die Wendepunkte der DTA-Kurve der Keramikproben lassen sich voneinander unterscheiden.

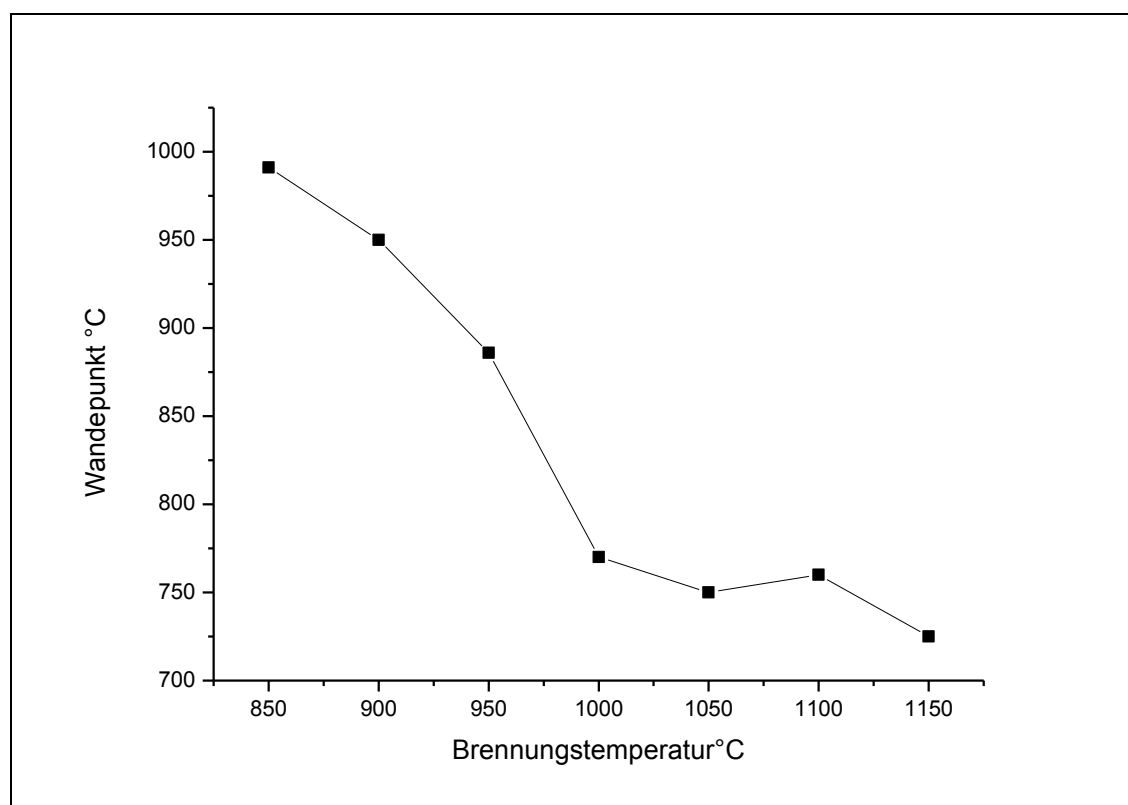


Abb. 26: Brenntemperatur gegen Wendepunkt der DTA-Kurven.

In der Tabelle 7 sind die Wendepunkte der DTA-Kurven der gemessenen Proben dargestellt. Mit den Werten der Wendepunkte werden die entsprechenden Brenntemperaturen auf der

„Eich-Kurve“ abgelesen. Die bestimmten Brenntemperaturen der elf Proben sind ebenfalls in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Probe	DTA-Wendepunkt ( °C)	Brenntemperatur nach DTA ( °C)	Brenntemperatur nach XRD ( °C)
163-4	925	900-950	900
768-5	930	900-950	900
447-3	850	950-1000	900
9-6	730	1000-1050	950
785-3	905	900-950	1000
360-3	770	1000	1050
623-4	775	950-1000	1050
348-2	786	950-1000	1000
785-2	760	1100	1150
225-1	765	1100	1050
452-7	743	1100-1150	1150

*Tabelle 7: Bestimmung der Brenntemperatur der Keramik der „Burggärten“.*

### 3.4.2 Bestimmung der Brenntemperatur mit XRD

Anhand der XRD-Ergebnisse lassen sich die Phasenzusammensetzungen der gebrannten Plätzchen nach der jeweiligen Brenntemperatur voneinander unterscheiden. Diese XRD-Diagramme dienen als Standard zur Bestimmung der Brenntemperaturen, indem die XRD-Ergebnisse der Keramikproben der „Burggärten“ mit den Standard-Diagrammen verglichen werden. Folgende Kriterien werden besonders beachtet:

Bei 850 °C soll der „110“ Reflex von Illit bei einem 2θ-Winkel von 19,91 ° vorhanden sein; Bei 900 °C ist der „110“ Reflex von Illit noch zu beobachten; Bei 950 °C sollen nur Reflexe von Quarz und Hämatit vorhanden sein; Bei 1000 °C soll man den „120“ Reflex von Mullit bei einem 2θ-Winkel von ca. 25,89 ° sehen; Bei 1050 °C können die Doppelreflexe „120“ usw. und „210“ von Mullit sowie ein dritter Reflex „110“ gesehen werden. Zusätzlich soll ein schwacher „101“ Reflex von Cristobalit bei einem 2θ-Winkel von ca. 21,77 ° auftauchen; Bei 1100 °C sind die Reflexe „120“ „210“ und „110“ von Mullit und der „101“ Reflex von

Cristobalit vorhanden. Die Intensität des „101“ Peaks von Cristobalit erscheint niedriger als die „100“ Reflex von Quarz; Bei 1150 °C soll die Intensität des „101“ Peaks von Cristobalit höher als der „100“ von Quarz sein; Bei 1200 °C soll die Intensität des „101“ Peaks von Cristobalit doppelt so hoch sein wie der des „100“ Quarz Reflexes.

	Probezahl	Minimum T ( °C)	Maximum T ( °C)	Mittelwert ( °C)
Ofen mit niedrigerer Temperatur < 1050 °C				
Töpferofen 1	21	900	1050	976
Töpferofen 3	8	950	1050	1012
Töpferofen 4	8	900	1050	981
Töpferofen 11	5	900	1050	970
Töpferofen 13	3	950	950	950
Ofen mit höherer Temperatur > 1050 °C				
Töpferofen 5	14	1000	1200	1100
Töpferofen 6	6	950	1150	1041
Töpferofen 8	2	1050	1050	1050
Töpferofen 9	2	1050	1050	1050
Töpferofen 12	4	1050	1150	1075
Töpferofen 14	6	1050	1150	1092

*Tabelle 8: Statistik der Brenntemperatur der zwei Ofentypen der Mayener „Burggärten“ (die Daten beziehen sich auf Anhang 2 – Tabelle 10).*

Die Phasenanalysen der zu 11 Töpferöfen der Ausgrabung „Oben auf dem Glacis/Burggärten“ gehörenden 79 Keramikscherben wurden mit XRD durchgeführt. Durch Vergleich ihre XRD-Ergebnisse mit den Standarddiagrammen in der Abb. 23 ergibt sich für jede Keramikscherbe eine entsprechende Brenntemperatur. Die Werte der Brenntemperaturen sind in den XRD-Diagrammen und im Anhang 2 Tabelle 10 dargestellt. In der Tabelle 8 sind die minimalen und maximalen Werte der Brenntemperaturen und die Mittelwerte aus den Keramikscherben aller Töpferöfen zusammengestellt. Für jeden Töpferofen wurde ein Mittelwert der bestimmten Brenntemperaturen der Keramikscherben berechnet. Dieser Mittelwert repräsentiert das Temperaturniveau des mittelalterlichen Ofens, damit man einen Überblick über die Brenntemperaturniveaus der elf Öfen erhält.

Aufgrund der anzunehmenden Brenntemperatur der 79 untersuchten Keramikscherben lassen sich die elf Töpferöfen in zwei Gruppen einteilen: Gruppe 1 umfasst die Öfen mit niedriger Brenntemperatur von durchschnittlich 950-1012 °C. In dieser Gruppe wurden maximale Brenntemperaturen von 1050 °C erreicht. Gruppe 2 schließt die Öfen mit höheren durchschnittlichen Brenntemperaturen (1041-1100 °C) ein, mit einer maximalen Brenntemperatur von 1200 °C.

### **3.5 Diskussion**

In der Tabelle 7 wurden die durch die zwei Methoden ermittelten Brenntemperaturen der elf Keramikproben aus den „Burggärten“ nebeneinander gestellt. Im Vergleich der beiden Ergebnisse ist festzustellen, dass die Resultate aus den beiden Methoden sehr nahe beieinander liegen. Die Fehler dazwischen sind nicht größer als 100 °C. Damit ist die Verlässlichkeit der Ergebnisse überprüft. Und die Resultate sind zuverlässig.

Im wissenschaftlichen Forschungsbrand aus dem Jahr 2010 in Fredelsloh wurden Thermometer in den Ofen eingebaut und während des Brandes der Temperatur-Verlauf aufgenommen. Dadurch hat man festgestellt, wie inhomogen die Temperaturen in den Töpferöfen verteilt sind, und wie die Höhe der Temperatur von den Positionen des Brenngut im Ofen abhängig ist. Dies stimmt mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein, dass die Keramik in einem Ofen unter uneinheitlicher Temperatur gebrannt wurde, und die Brenntemperatur der Brenngute in einem begrenzten Bereich schwankt. Eine Keramikscherbe spricht nur für eine Temperatur in einer bestimmten Position des Ofens. Deswegen ist es sinnvoll die Brenntemperatur der Öfen durch die Mittelwerte von mehreren Ergebnissen der Keramikscherbe zu präsentieren. Es handelt sich um einen statistischen Wert, der das Temperaturniveau eines Ofens repräsentiert.

Die zwei Temperaturstufen der elf Töpferöfen sprechen wahrscheinlich für zwei verschiedene Aufbau- oder Brandtechniken in den Töpferöfen. Diese Information ist nützlich bei der weiteren Erforschung antiker Öfen und Technologien.

Die Bestimmung der Brenntemperatur der antiken Keramik ist ein klassisches archäometrisches Thema (Hoffmann & Goldmann 1979). Außer Röntgendiffraktometrie und Differential-Thermo-Analyse wurden die Rasterelektronenmikroskopie (Heimann 1978/79;

Maniatis & Tite 1978/79), die Thermogravimetrische Analyse und die Thermoexpansions-Analyse (Heimann 1978/79) in diesen Fragestellungen eingesetzt. Der Vorteil der Röntgendiffraktometrie liegt darin, mit einer Methode gleichzeitig Informationen über die Mineralbestandteile und die Brenntemperatur zu erhalten. Die Differential-Thermo-Analyse dient in dieser Arbeit nur als eine Methode, die Ergebnisse zu überprüfen. Der Verlauf der Messkurven bei der DTA Methode hängt von der Schmelzpunktabenkung durch die Zugabe von Alkalien in der Glasphase in den Keramiken ab. Je höher der Alkali-Gehalt in der Glasphase ist, desto niedriger sind die Schmelzpunkte und umso niedriger liegen die Wendepunkte der DTA-Kurve. Ein kritischer Punkt in der Messmethode liegt darin, dass während der Vor- und Aufbereitung die Keramikmaterialien nicht absolut homogen zubereitet wurden, und es zu chemisch inhomogenen Verteilungen von Komponenten in der Glasphase führt. Da nur geringe Probemengen von ca. 0,02 g aus den Keramikproben für DTA-Messung genommen werden, könnte ein umso größerer Messfehler verursacht werden.

Da das Brennverhalten und die Phasenumwandlungen sehr empfindlich vom Ausgangsmaterial abhängen, sollte man am besten bei dieser Methode den „originalen“ Rohstoff für Brennversuche verwenden. Mit dem vorgestellten Standard ist es möglich, die Brenntemperaturen der Mayener mittelalterlichen Keramik oder Keramik ähnlicher chemischer Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen. Für die archäologischen Keramiken mit abweichender chemischer und Mineralphasen-Zusammensetzung ist dieser Standard nur zur begrenzten qualitativen Bestimmung verwendbar.

Die Phasenanalyse zeigt für die Keramik aus der Töpferei an der „Frankenstraße“ deutliche Mullit- und Cristobalit-Anteile, während die Keramik aus dem Bereich an der Straße „Am Sonnenhang“ diese Phasen nicht besitzt. Nach dem Standarddiagramm kann man feststellen, dass die Keramiken von der „Frankenstraße“ mit höherer Temperatur als die Keramiken aus dem Bereich an der Straße „Am Sonnenhang“ gebrannt wurden. Allerdings lässt sich ihre Temperatur nicht genau bestimmen, weil die chemische Zusammensetzung der römischen Keramiken von dem Standard sehr abweicht. Zur quantitativen Bestimmung ihrer Brenntemperaturen sind weitere Experimente mit dem zugehörigen Rohmaterial erforderlich.

## 4. Schlussfolgerung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung, in wie weit es möglich ist, die Mayener Keramik mit Hilfe mineralogischer Methoden zu charakterisieren und welche Methode oder Methoden-Kombination zur Untersuchung des antiken Keramikmaterials geeignet erscheint. Das Ergebnis ist, dass die Haupt- und Spurenelementzusammensetzung (gemessen mit WDRFA) eine gut geeignete Datenbasis liefert, um die römische bis mittelalterliche Keramik zu charakterisieren. Mittels ternärer und bivariater Vergleiche der Hauptelemente ist zwar keine absolute Abtrennung aller Keramiken möglich, es kann aber belegt werden, dass die in römischen oder mittelalterlichen Töpfereien einheitliches Rohmaterial und stabile Herstellungstechniken verwendet wurden und die chemische Zusammensetzung der Keramik sich in Gruppen abbilden lässt. Durch den Einsatz statistischer multivariater Analyseverfahren der entsprechend transformierten Messwerte der Haupt- und Spurenelemente können die einzelnen Keramikgruppen weiter voneinander differenziert werden. Das multivariate Analyseverfahren erweist sich als gut geeignet und daher einsetzbar zur Provenienzanalyse der Mayener Keramik.

Als weiteres Ziel der Arbeit konnte eine Provenienzanalyse bei 69 analysierten Keramiken aus vermuteten Exportregionen für 31 Stücke durch Clusteranalyse der chemischen Daten eine Mayener Produktion mit den hier vorgestellten Methoden und Theorie als gesichert festgestellt und damit ein Keramik-Export belegt werden. Es ergibt sich, dass nicht alle rote, hart gebrannte römische oder mittelalterliche Keramik aus Mayen stammt. Möglichweise handelt es sich um lokale Produktionen.

Das analysierte, von vier Fundplätzen der römischen und mittelalterlichen Mayener Töpfereien stammende Fundgut ist nach makroskopischen und physikalischen Eigenschaften in drei Typen zusammenzufassen. Hierdurch kann in Zukunft „die Mayener Keramik“ besser identifiziert werden.

Über die Roh- und Zusatzstoffe der Mayener Keramik ist festzustellen, dass die mittelalterliche Mayener Keramik aus dem „Burggärten“ aus Kaolinit-, Illit-, Quarz- und 5-10 Gew.-% Eisen-haltigem Ton mit zusätzlich Quarz-reichem Sand hergestellt worden ist. Es kann ausgeschlossen werden, dass das Ausgangsmaterial der Mayener Keramik vulkanische Rohstoffe beinhaltet, weder als Ton noch als Magerungsmitteln. Durch Vergleich der

chemischen und der Phasen-Zusammensetzung sowie der Zusatzstoffe als Magerungsmittel der Mayener Keramik aus den vier Befundbereichen lässt sich eine technische Entwicklung von römischer Zeit bis ins Mittelalter belegen. Die früheste Keramik ist ein Keramiktyp mit Feldspat-reichem Sand als Magerungsmittel. Die jüngeren Produkte wurden mit Quarz-reichem Sand gemagert. Es bestätigt sich, dass die technische Weiterentwicklung zwischen dem 5./6. und 8./9. Jahrhundert durchgeführt wurde, weil in der frühmittelalterlichen Keramik aus der Region „Siegfriedstraße“ zwei Keramiktypen dieser Zeitspannen nachzuweisen sind. Hier wurde vermehrt Feldspat als Flussmittel in der Keramik zur Senkung der Sinteremperatur eingesetzt. Die Umsetzung von Quarz-reichem Magerungsmittel weist auf eine Erhöhung der Brenntemperatur der mittelalterlichen Töpferöfen hin.

Es wurde festgestellt, dass die Phasenanalyse zwar nicht für die direkte Charakterisierung antiker Keramik geeignet ist, aber zur Untersuchung der Prozesstechnologie der Keramikherstellung sowie zur Bestimmung der Brenntemperatur wesentliche Parameter liefert. Mittels geeigneten Tonproben wurden Brennexperimenten durchgeführt, Tonplätzchen bei verschiedenen Brenn-Temperaturstufen hergestellt. Mittels der Untersuchung dieser Tonplätzchen mit der IR-Spektroskopie wurde der Prozess des Wasserverlusts der Tonminerale unter 500 °C beobachtet. Mittels XRD und DTA wurden die chemischen Reaktionen und Phasenumwandlungen beim Brand über 850 °C festgestellt. Zwei Methoden wurden zur Bestimmung der Brenntemperatur modelliert: anhand der DTA-Messungen wurde eine Eich-Kurve der charakteristischen Wendepunkte gegen die Brenntemperatur hergestellt. Damit kann die Brenntemperatur einer Keramikprobe mittels der charakteristischen Wendepunkte ihrer DTA-Aufnahme bestimmt werden. Für die zweite Methode wurden die XRD-Diagramme der Tonplätzchen als Standard genommen. Durch den Vergleich der XRD-Aufnahme der Keramikprobe mit den Standarddiagrammen kann eine individuelle Brenntemperatur bestimmt werden. Die Resultate der beiden Methoden stimmen gegenseitig überein. Auf der Basis der modellierten Methoden können die Brenntemperaturen der mittelalterlichen Öfen der „Burggärten“ durch statistische Betrachtung der Brenntemperaturen der Keramikscherben festgestellt werden. Anhand des Niveaus der Brenntemperaturen wurden die elf untersuchten Töpferöfen in zwei Gruppen eingeteilt: die Öfen mit maximaler Brenntemperatur von 1050 °C und die Öfen mit höheren durchschnittlichen Brenntemperaturen (1041-1100 °C) mit einer maximalen Brenntemperatur von 1200 °C.

Aus den bisherigen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit über die Charakterisierung von archäologischen Keramiken, Provenienzanalysen, Prozesstechnologien der Keramikherstellung sowie der Bestimmung der Brenntemperaturen lassen sich weitere Fragestellungen ableiten:

- Zunächst sollten weitere Proben aus anderen Keramikherstellungsorten, die makroskopisch ähnlich der Mayener Waren und daher leicht mit den Mayener Waren zu verwechseln sind, untersucht werden.
- Die in der vorliegenden Arbeit angelegte Datenbank für mittelalterliche Keramik könnte weiter ergänzt werden, indem die Probenzahl pro bekanntem Herkunftsort um 10 bis 20 Analysen ergänzt wird.
- Durch chemische und mineralogische Vergleiche der Keramik aus den vier Mayener Befundstellen kann die technische Entwicklung der Mayener Keramik von römischer Zeit bis ins Mittelalter belegt werden. Die Argumentation der „Entwicklung“ wurde zunächst theoretisch basierend auf den Ergebnissen der mineralogischen Materialwissenanalytik durchgeführt. Wie sie praktisch funktioniert haben könnte, sollte mittels geeigneter Brennexperimente praktisch nachvollzogen werden. Brennexperimente zur mittelalterlichen Mayener Keramik zeigen die Möglichkeit auf mittels passenden Ausgangsmaterials die chemischen Reaktionen und Phasenumwandlung in der Keramik zu untersuchen. Für den römischen Typ der Mayener Keramik sollten die Experimente ebenfalls durchgeführt werden, um einerseits die „Entwicklung“ praktisch nachzuweisen und andererseits die chemischen Reaktionen und Phasenumwandlung der Keramik durch andere Ausgangsmaterialien zu ergänzen.

## Literatur

Aitchison, J., 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*, Monographs on Statistics and Applied Probability (Chapman & Hall Ltd, London) Reprinted (2003) with additional material by The Blackburn Press, Caldwell, NJ.

Baule, B., 1966. *Die Mathematik des Naturforschungs und Ingenieurs. Band 2: Ausgleichs- und Näherungsrechnung*, Leipzig 1966.

Baxter, M. J., 1995. Standardization and Transformation in Principal Component Analysis, with Applications to Archaeometry. *Applied Statistics*, 44 (4): 513-27.

Biegert, S. & Liesen, B. & Schneider, G., 2002. *Keramik-Referenzgruppen römischer Töpferereien in Nieder- und Obergermanien*, Berliner Beiträge zur Archäometrie, Band 19, Berlin 2002.

Blackman, M. J. & Stein, G. J., & Vandiver, P. B., 1993. The Standardization Hypothesis and Ceramic Mass Production: Technological, Compositional, and Metric Indexes of Craft Specialization at Tell Leilan, Syria, *American Antiquity*, Vol. 58, No. 1: 60-80

Bockius, R. & Bosinski, G. & Hörter, F. & Hunold, A. & Mangartz, F. & Oesterwind, B.C. & Schaaff, H. & Schäfer, K., 2000. *Steinbruch und Bergwerk: Denkmäler römischer Technikgeschichte zwischen Eifel und Rhein*. Vulkanpark GmbH u.d. Rhein-Mosel-Eifel Touristik u.d. Römisch-Germanischen Zentralmuseum, Mainz.

Butterworth, B., 1956. Lime blowing: Some notes on the literature. *Transactions of the British Ceramic Society* 55: 532-44.

Catling, H. W. & Blin-Stoyle, A. E. & Richards, E. E., 1961. Spectrographic Analysis of Mycenaean and Minoan pottery. *Archaeometry* 4, 1961, 31–38.

Dijkman, W., 1993. La terre sigillée décorée à la molette à motifs chrétiens dans la stratigraphie maastrichtoise (Pays-Bas) et dans le nord-ouest de l'Europe. In: *Gallia*, Tome 49, 1992, 129-172.

Dolata, J. & Bartel, H.G. & Mucha, H.J., 2009. Geochemische und statistische Erkundung der Herstellungsorte von Ziegeln der Legio XXI Rapax. In: M. Reddé (Hrsg.), *Oedenburg – Fouilles françaises, allemandes et suisses à Biesheim et Kunheim, Haut-Rhin, France. 1: Les camps militaires Julio-Claudiens*. Monographien Römisch-Germanisches Zentralmuseum 79,1. Mainz 2009: 355–364.

Eiden, H., 1977. *Die frühmittelalterlichen Töpferöfen der Siegfriedstraße in Mayen. Zehn Jahre Ausgrabungen an Mittelrhein und Mosel. Einführung – Fundplätze – Funde*. 2. Auflage. Koblenz 1977: 88–93.

- Eiden, H., 1982. Frühmittelalterliche Töpferöfen in Mayen. In: Eiden, H., Ausgrabungen an Mittelrhein und Mosel 1963–1976. Trierer Zeitschrift Beiheft 6. Trier 1982: 292–311.
- Einwögerer, Th., 2000. Die jungpaläolithische Station auf dem Wachtberg in Krems, Niederösterreich. Eine Rekonstruktion und wissenschaftliche Darlegung der Grabung von J. Bayer aus dem Jahre 1930. Mitteilungen der Prähistorischen Kommission Bd. 34. Wien 2000.
- Eissa, N.A. & Sallam, H.A. & Sanad, A.M. et al, 1979. Mossbauer Effect Study of the origin of Ancient Qatari Pottery, Indian Journal of Pure and Applied Physics, Vol. 17: 731-737.
- Elass, F., & Olive, D., 1978. Infrared and electron spin resonance studies of clays representative of the sedimentary evolution of the Basin of Autun. Clay Minerals, 13: 299–308.
- Ettel, P. & Obst, R., 2008. Nach- und Nebeneinander – Drei Grubenhäuser aus der villa Karlburg. Arch. Jahr Bayern 2008: 113-115.
- Farmer, V.C. & Russell, J.D., 1964. The infrared spectra of layer silicates, Spectrochim. Acta, Vol.20: 1149-1173.
- Gluhak, T., 2010. Mühlen für das römische Militär. Geochemische Herkunftsanalysen von Mühlsteinen aus den augusteischen Lagern Haltern, Oberaden, Anreppen und Barkhausen. Archäologisches Korrespondenzblatt 40, Heft 2: 273–284.
- Gluhak, T., 2010a: Petrologisch-geochemische Charakterisierung quartärer Laven der Eifel als Grundlage zur archäometrischen Herkunftsbestimmung römischer Mühlsteine. Online-Publikation [www.ubm.opus.hbz-nrw.de/volltexte/2010/2227](http://www.ubm.opus.hbz-nrw.de/volltexte/2010/2227)
- Gluhak, T. & Hofmeister, W., 2011. Geochemical provenance analyses of Roman lava millstones north of the Alps: a study of their distribution and implications for the beginning of Roman lava quarrying in the Eifel region (Germany), Journal of Archaeological, Vol. 38: 1603-1620.
- Gonzalez-Garcia, F. & Romero-Acosta, V. & Garcia-Ramos, G., & Gonzalez-Rodriguez, M., 1990. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries, Applied Clay Science, Vol.5: 361-375.
- Grimshaw, R.W., 1971. The chemistry and physics of clays and other ceramic materials. 4th. Ed. New York: John Wiley
- Gross, U., 1997. Die Töpferware der Franken. Herleitung – Formen – Produktion. In: Wiczorek, A., & Périn, P. & Welck, K. & Menghin, W., (Hrsg.), Die Franken. Wegbereiter Europas. Ausstellungshandbuch Bd. 2. 2. durchgesehene und ergänzte Auflage, Mainz 1997: 581–593.

- Grunwald, L., 2011. Keramik für den europäischen Markt – Die römischen und mittelalterlichen Töpfereien von Mayen/Eifel. Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich 27, 2011, im Druck.
- Grunwald, L., 2010. Die Mayener Keramikproduktion im Mittelalter. In: Mennicken, R., Peine, H.W., Schöne, S., Stahl, P., Stephan, H.G. (Hrsg.), 2010. Keramische Begegnungen: Sachsen – Schlesien – Böhmen. Beiträge zum 42. Internationalen Symposium Keramikforschung 2009 in Görlitz (Raeren 2010) 150–155.
- Grünwald, M., 2012. Die römischen Gräberfelder in Mayen. Monographien des Römisch-Germanischen Zentralmuseums 96. Mainz 2012.
- Handley, R., 1957. Experimental Methods for the Determination of purity by cryoscopy in current use at the chemical research laboratory, Teddington. In: Analytica Chimica ACTA Vol.17 Issue 1: 115-124. 1957.
- Hauptmann, A., & Pingel, V., (Hrsg.), 2008. Archäometrie. Methoden und Anwendungsbeispiele, Stuttgart 2008.
- Heimann, R., 1978/79, Mineralogische Vorgänge beim Brennen von Keramik und Archäothermometrie, Acta praehistorica et archaeologica 9/10, 1978/79: 79 –94.
- Helfert, M., & Böhme, D., 2010. Herkunftsbestimmung von römischer Keramik mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) – Erste Ergebnisse einer anwendungsbezogenen Teststudie. In: Ramminger, B., & Stilborg, O., (Hrsg.), Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik I. Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie 176, Bonn 2010: 11–30.
- Henningsen, D., 1980. Schwerminerale vulkanischer Herkunft in quartären Flußablagerung der Weser und Leine, Eiszeitalter und Gegenwart 30, Hannover 1980: 63-72.
- Herington, E.F.G., 1957. Some Considerations Covering the Choice of Method for Purity Determinations by Cryoscopy. Analytica chimica Acta Vol.17: 15-22
- Hess, J. & Perlman, I., 1974. Mössbauer spectra of iron in ceramics and their relation to pottery colors. Archaeometry Vol.16:137-152.
- Hlavay, J. & Jonas, K. & Elek, S. & Enczedy, J., 1977. Characterization of particlesize and Crystallinity of Certain Minerals by Infrared Spectrophotometry and other instrumental Methods. 1. Investigation on Clay Minerals, Clays and Clay Minerals, Vol.25: 451-456.
- Hoffmann, B., & Goldmann, K., 1978/79. Brenntechniken von Keramik und ihre Wiedergewinnung durch experimentelle Archäologie. Acta Praehistorica et Archaeologica 9/10, 1978/79: 1 –2.
- Hunold, A., 2002. Altes und Neues aus dem römischen Mayen. Eine neue Karte zur Topographie des vicus. Acta Praehistorica et Archaeologica 34, 2002: 69–82.

Hunold, A., 2011. Das Erbe des Vulkans. Eine Reise in die Erd- und Technikgeschichte zwischen Eifel und Rhein. Regensburg und Mainz 2011.

Jasmund, K., & Lagaly, G., (Hrsg.) 1993. Tonminerale und Ton Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt, Darmstadt 1993.

Jones, R. E., 1986. Greek and Cypriot Pottery. The British School at Athens. Fitch Occasional Paper 1, London 1986.

Johnson, R., 1976. Some observations on flint v. silica sand in pottery bodies. Transaction of the British Ceramic Society Vol.75: 1-5.

Keeling, P.S., 1963. Infrared absorption characteristics of clay minerals, Transaction and Journal of the British Ceramic Society Vol.62: 549-63.

Kodama, H., 1980. Illite from Eldorado Saskatchewan, Canadian Mineralogist, Vol.18: 109-118.

Kritsotakis, K., 1986. Mineralogische und geochemische Untersuchungen zur Charakterisierung Rheinzaberner Terra Sigillata und rauwandiger Keramik Mayener Art. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz 33, 1986: 753–782.

Kritsotakis, K., 1998. Mineralogische und chemische Charakterisierung von Keramik aus der früh- bis hochmittelalterlichen Siedlung - Im Vogelgesang-, Speyer. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseum Mainz 45, 1998: 647–678.

Kritsotakis, K., 2000. Chemische Charakterisierung und Klassifizierung von archäologischen Keramikartefakten aus Rheinland-Pfalz. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseum Mainz 47, 2000: 595–688.

Lagaly, G., & Köster, H.M., 1993. Ton und Tonminerale. In: K. Jasmund, G. Lagaly (Hrsg.) 1993, Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt, Darmstadt 1993.

Lippolt, H. J., & Troesch M., & Hess, J. C., 1990. Excess argon and dating of Quaternary Eifel volcanism, IV. Common argon with high and lower-than-atmospheric  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratios in phonolitic rocks, East Eifel, F.R.G. Earth and Planetary Science Letters, 101: 19-33.

Mackenzie, R. C., 1964. The thermal investigation of soil clays. In: Rich C. I., & Kunze, G. W., (Hrsg.), Soil clay mineralogy: A symposium. University of North Carolina Press (Chapel Hill 1964): 200–245.

Maggetti, M., & Waeber, M.M., & Stauffer, L., & Marro, C., 1983. Herkunft und Technik bronze- und eisenzeitliche Laugen-Melaun-Keramik aus dem Alpenraum. In: Die Siedlungsreste von Scuol-Munt Baselgia (Unterengadin GR). Ein Beitrag zur inneralpinen Bronze- und Eisenzeit von Lotti Stauffer-Isenring Basel: 192-210.

Maggetti, M., 1994. Mineralogical and petrographical methods for the study of ancient pottery. In: Burrigato, F., & Grubessi, O., & Lazzarini, L., (Hrsg) 1st European Workshop on Ancient Ceramics. Università degli Studi La Sapienza Rom (Rom 1994):23–35.

Maniatis, Y., & Tite, M. S., 1978/79. Examination of Roman and Medieval Pottery. Using the Scanning Electron Microscope. *Acta praehistorica et archaeologica* 9/10, 1978/9: 125–130.

Maniatis, Y., & Simopoulos, A., & Kostikas, A., 1982. The investigation of ancient ceramic technologies by Mössbauer spectroscopy. In *Archaeological ceramics*, Olin, J.S., & Franklin, A.D., (ed.) Washington, D.C., Smithsonian Institution. 1982: 97-108..

Marro, C., & Maggetti, M., & Stauffer, L., & Primas, M., 1979. Mineralogisch-petrographische Untersuchungen an Laugener Keramik – ein Beitrag zum Keramikimport in Alpinen Raum. *Archäologisches Korrespondenzblatt* 9, 4: 393-400.

Matson, F. R., 1982. Archaeological ceramics and the physical sciences: Problem definition and results. In: Olin, J. S., & Franklin, A. D., (Hrsg.), *Archaeological ceramics*. (Washington D.C. 1982): 19–28.

Mommsen, H., 2007. Tonmasse und Keramik: Herkunftsbestimmung durch Spurenanalyse. In: Wagner G., (Hrsg.), *Einführung in die Archäometrie*, Berlin und Heidelberg 2007.

Müller-Hesse, H., 1963. Entwicklung und Stand der Untersuchungen über das System  $Al_2O_3-SiO_2$ . *Ber.Dtsch.Keram.Ges.*40(1963):281-285.

Müller-Vonmoos, M., & Kohler, E.E., 1993. Teotechnik und Entsorgung. In: Jasmund, K. & Lagaly, G. (Hrsg.) 1993, *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Darmstadt 1993.

Müller-Vonmoos, M., & Kohler, E.E.,1993. Geotechnik und Entsorgung. In: Jasmund, K., & Lagaly, G., (Hrsg.), 1993, *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Darmstadt 1993.

Nehring, F. & Jacob, D. E., & Barth, M., & Foley, S. F., 2008. Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution. *Microchimica Acta*, Vol.160, 2008: 153–63.

Neumann, B. S., 1977. Thermal techniques. In: Zussmann, J., (Hrsg.), *Physical methods in determinative mineralogy*. 2. Auflage, London 1977: 605–62.

Obst, R., 2006. Untersuchungen zu zwei durch Lesefunde erschlossenen Wüstungen des frühen Mittelalters bei Zellingen, Lkr. Main-Spessart, Unterfranken. *Beitr. Arch. Unterfranken* 2006: 147–272.

Okrusch, M. & Matthes, S.,2007. *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 7. Auflage, Springer.

Percival, H.J. & Ducan, J.F., & Foster, P.K., 1974. Interpretation of the kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra, *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 57: 57-61

Perlman, I., & Asaro, F., 1969. Pottery analysis by neutron activation. *Archaeometry* 11, 1969: 21–52.

Pospeschill, M., 2007. SPSS Durchführung fortgeschrittener statistischer Analysen 7. Veränderte Auflage, Leibniz Universität Hannover.

Redknapp, M., 1999. Die römischen und mittelalterlichen Töpfereien in Mayen, Kreis Mayen-Koblenz. In: Wegner, H.-H., (Hrsg.), *Berichte zur Archäologie an Mittelrhein und Mosel* 6, Trier 1999: 11–401.

Rice, P. M., 2005. *Pottery Analysis*. The University of Chicago Press (Chicago und London) 2005.

Rünger, T., 2010. Die karolingischen Wassermühlen bei Erftstadt, Rhein-Erft-Kreis (Unveröff. Magisterarbeit Univ. Bonn 2010).

Ruppert, H., 1987. Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherung von Schwermetallen in Böden Bayerns. Geologisches Landesamt, GLA-Fachbericht 2

Rye, O.S., 1976. Keeping your temper under control. *Archaeology and Physical Anthropology in Oceania* 11(2): 106-37.

Salmang, H. & Scholze, H., & Telle, R. (Herg.), 2007. *Keramik*, Springer.

Sayre, E. V. & Dodson, R. W., 1957. Neutron activation study of Mediterranean potsherd. *American Journal of Archaeology* Vol. 61, 1957: 35–41.

Schaaff, H., 2006. Der Vulkanpark Osteifel – Wissenschaft und Tourismus in einem alten Steinbruch- und Bergwerksrevier. In: Rosendahl, W., u. a. (Hrsg.), *Geotope – Bausteine der Regionalentwicklung*. Schriften der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften Heft 44, Hannover 2006: 89–97.

Schaaff, H., 2010. Steine für das römische Reich. Zu den Anfängen des antiken Steinbruch- und Bergwerksreviers zwischen Eifel und Rhein. *Archäologisches Korrespondenzblatt* 40, Heft 2, 2010: 265–272.

Schenk, H., 1998. Die Keramik der früh- bis hochmittelalterlichen Siedlung - Im Vogelgesang-. *Archäologische Forschungen in der Pfalz* 1, Neustadt 1998.

Schermelleh-Engel, K. & Werner, C., 2007. *Clusteranalyse- Computerunterstützte Einführung in multivariate statistische Analyseverfahren*, Frankfurt 2007.

Schlüter, A., 2008. Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern. Forschungszentrum Jülich 2008.

Schmincke, H.-U., 2007. The Quaternary Volcanic Fields of the East and West Eifel (Germany). In: Ritter J. R. R., & Christensen U. R., (eds.) *Mantle Plumes. A Multidisciplinary Approach*, Springer: 241-322.

Schneider, G. & Daszkiewicz, M., 2010. Testmessungen mit einem tragbaren Gerät für energiedispersive Röntgenfluoreszenz(p-XRF) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung archäologischer Keramik. Hahn, O. et al. (Herg.) *Metalla Sonderheft 3 Archäometrie und Denkmalpflege 2010*, Bochum 2010.

Schramm, E. & Hall, F.P., 1936. The fluxing effects of feldspar in whiteware bodies. *Journal of the American Ceramic Society* 19: 159-68.

Schreg, R., 2007. *Keramik aus Südwestdeutschland: Eine Hilfe zur Beschreibung, Bestimmung und Datierung archäologischer Funde vom Neolithikum bis zur Neuzeit*, Verlag des Vereins für Archäologie des Mittelalters Schloss Hohentübingen.

Schüller, K.H., 1993. *Keramik*. In: Jasmund, K., & Lagaly, G., (Hrsg.) *Tonminerale und Tone, Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Darmstadt 1993.

Schultze, D., 1972. *Differentialthermoanalyse*. Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1972.

Shepard, A. O., 1956. *Ceramics for the Archaeologist*. Carnegie Institute of Washington, Washington 1956.

Stauffer, L. & Maggetti, M. & Marro, C., 1979. Formenwandel und Produktion der alpinen Laugener Keramik, *Archäologie der Schweiz*. 2,3: 130-137.

Subican, V., & Roy, R., 1961. Isomorphous Substitution and Infrared Spectra of the Layer Lattice Silicates, *American Mineralogist*, Vol.46, 1961:32-51.

Templ, M., & Filzmoser, P., & Reimann, C., 2008. Cluster analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, Vol.23: 2198-2213.

Thierrin, G., 1990. Roman wine amphorae: production sites in Italy and imports to Switzerland. In: Pernicka, E., & Wagner, G. A., (Hrsg.), *Archaeometry 1990*, Basel 1990: 523–532.

Tite, M.S., & Maniatis, Y., 1975. Scanning electron microscopy of fired calcareous clays. *Transactions of the British Ceramic Society* 74: 19-22.

Unverzagt, W., 1916. *Die Keramik des Kastells Alzei. Materialien zur römisch-germanischen Keramik* 2, Frankfurt 1916.

- Wagner, G., 2007. Einführung in die Archäometrie, Berlin und Heidelberg 2007.
- Walter, J., & Klett-Drechsel, J., & Moritz, T., 2011. „Clay-DNA“- Auf der Suche nach dem „geologischen Fingerabdruck des Tones“, Ein feste Burg Mitteilungen 2011, Freunde der Burg Presse e.V.
- Ware, R. K., 1971. Thermal analysis. In: Hench, L. L. & Gould, R. W., Characterization of ceramics, New York 1971: 273–305.
- Wegner, H.-H., 1988. archäologische Beobachtungen zur mittelalterlichen Keramikproduktion in Mayen, Kreis Mayen-Koblenz. In: Gaimster, D. & Redknap, M. & Wegner, H.-H. (Hrsg.), Zur Keramik des Mittelalters und der beginnenden Neuzeit im Rheinland. British Archaeological Reports, International Series 440, Oxford 1988: 39–52.
- Wegner, H.-H., 1990. Mittelalterliche Töpfereibetriebe in Mayen. Archäologische Untersuchungen in den Burggräben. Archäologie an Mittelrhein und Mosel 4, Koblenz 1990.
- Wegner, H.-H., 2006. Die Eisenzeit im Rheinischen Gebirge und am Mittelrhein. In: Kunow, J., und Wegner, H.-H. (Hrsg.), Urgeschichte im Rheinland, Köln 2006: 255–266.
- Wegner, H.-H., 2007. Die Kelten an Mittelrhein und Mosel. Von ihren Anfängen bis zur römischen Eroberung. In: Krieg und Frieden. Kelten – Römer – Germanen. Ausstellungskatalog Bonn, Bonn und Darmstadt 2007: 59–71.
- Wikipedia, 2012: (Stichwort “Mayen”) <http://de.wikipedia.org/wiki/Mayen>
- Wolf, R.G., 1963. Structural aspects of kaolinite using infrared absorption. American Mineralogist, 48(1963): 390.
- Worbiec, A., & Stefaniak, E. A., & Potgieter-Vermaak, S., & Sowlowicz, Z., & Spolnik, Z., & Grieken, R. V., 2007. Characterisation of concentrates of heavy mineral sands by micro-Raman spectrometry and CC-SEM/EDX with HCA. Applied Geochemistry 22 (2007): 2078–2085.
- Young, W. J., & Withmore, F. E., 1957. Analysis of oriental ceramic wares by non-destructive X-ray methods. Far Eastern Ceram. Bull. 9, 1957: 1–27.
- Zwinkels, J.C., & Michaelian, K.H., 1985. Far-Infrared Diffuse Reflectance Spectrum of Kaolinite, Infrared Physics, Vol.25(1985):629-632.

# Anhang

## Korrekturfaktor zwischen den zwei chemischen analytischen Methoden von RFA und EMSA

Messmethode	Probe	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)
EMSA(x <sub>j</sub> )	696-3	64,67	20,99	8,00	0,03	0,75	0,83	0,23	2,27	1,64
	037-2	73,30	18,71	2,78	0,02	0,01	0,76	0,27	1,53	1,56
	452-8	67,05	19,70	6,19	0,04	0,41	0,68	0,21	2,15	1,43
	Hed1	60,71	18,20	5,36	0,14	4,44	2,11	0,33	2,48	0,82
	Hed3	63,08	23,74	4,12	0,03	0,08	1,03	0,22	1,10	2,76
	Bol1	67,45	22,28	2,84	0,04	1,43	0,54	0,09	2,64	1,38
	Bol2	67,06	19,91	4,20	0,06	1,29	0,58	0,10	3,43	0,76
	Ingl3	68,21	17,13	6,19	0,06	0,07	0,74	0,20	2,80	1,40
RFA (y <sub>j</sub> )	696/3	64,58	21,44	9,11	0,02	0,78	0,68	0,14	2,31	1,66
	037/2	72,58	19,43	3,27	0,02	0,53	0,65	0,18	1,53	1,72
	452-8	67,01	20,15	7,32	0,02	0,76	0,62	0,05	2,24	1,51
	Hed1	62,70	19,06	5,55	0,16	1,69	2,43	0,57	2,86	0,79
	Hed3	64,38	24,99	4,42	0,04	0,50	1,05	0,26	1,24	2,54
	Bol1	67,73	23,05	2,94	0,03	1,13	0,52	0,04	2,83	1,28
	Bol2	71,76	20,13	3,25	0,08	0,87	0,56	0,00	2,02	1,16
	Ingl3	69,46	17,95	6,61	0,04	0,45	0,77	0,31	3,08	1,29
Faktor(a <sub>j</sub> )	696/3	1,00	1,02	1,14	0,76	1,05	<del>0,83</del>	0,62	1,02	1,01
	037/2	<del>0,99</del>	1,04	<del>1,18</del>	1,06	<del>37,58</del>	0,86	0,68	1,00	1,10
	452-8	1,00	1,02	1,18	<del>0,55</del>	1,85	0,92	<del>0,24</del>	1,04	1,06
	Hed1	1,03	1,05	1,04	1,18	<del>0,38</del>	<del>1,15</del>	<del>1,74</del>	<del>1,15</del>	0,96
	Hed3	1,02	1,05	1,07	1,24	6,25	1,02	1,19	1,13	<del>0,92</del>
	Bol1	1,00	1,03	1,04	0,69	0,79	0,96	0,43	1,07	0,93
	Bol2	<del>1,07</del>	<del>1,01</del>	<del>0,77</del>	1,46	0,68	0,96	0,00	<del>0,59</del>	<del>1,54</del>
	Ingl3	1,02	<del>1,05</del>	1,07	0,67	6,13	1,03	1,57	1,10	0,92
<b>Mittelwert der Faktoren (a<sub>jm</sub>)</b>		<b>1,02</b>	<b>1,03</b>	<b>1,10</b>	<b>0,93</b>	<b>2,79</b>	<b>0,96</b>	<b>0,75</b>	<b>1,06</b>	<b>1,00</b>
Stab.		0,03	0,01	0,06	0,26	2,67	0,06	0,56	0,05	0,07

Tabelle 9: Durch den zwei analytische Methoden ermittelten Messwerte sowie Korrekturfaktoren.

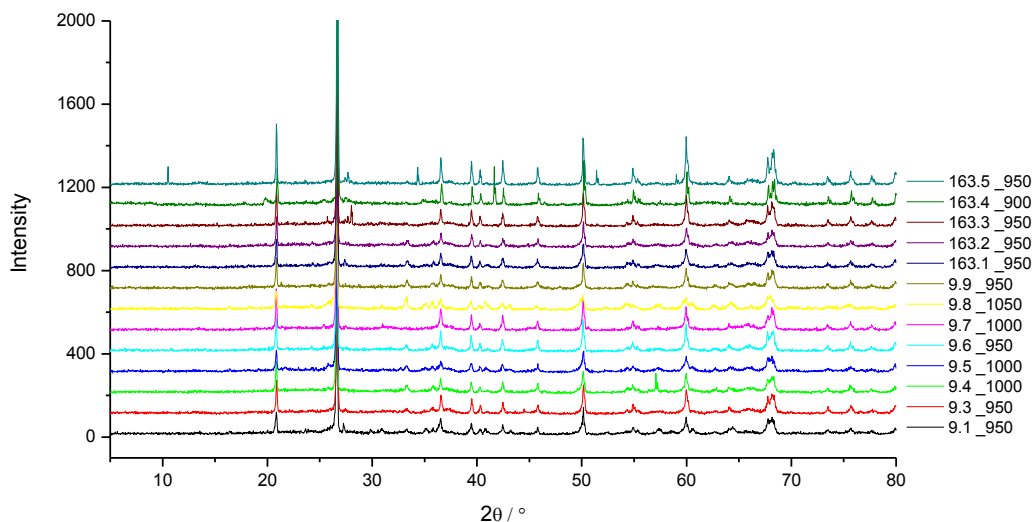


Diagramm 1.: Töpferofen 1 Fundstelle - Burggärten

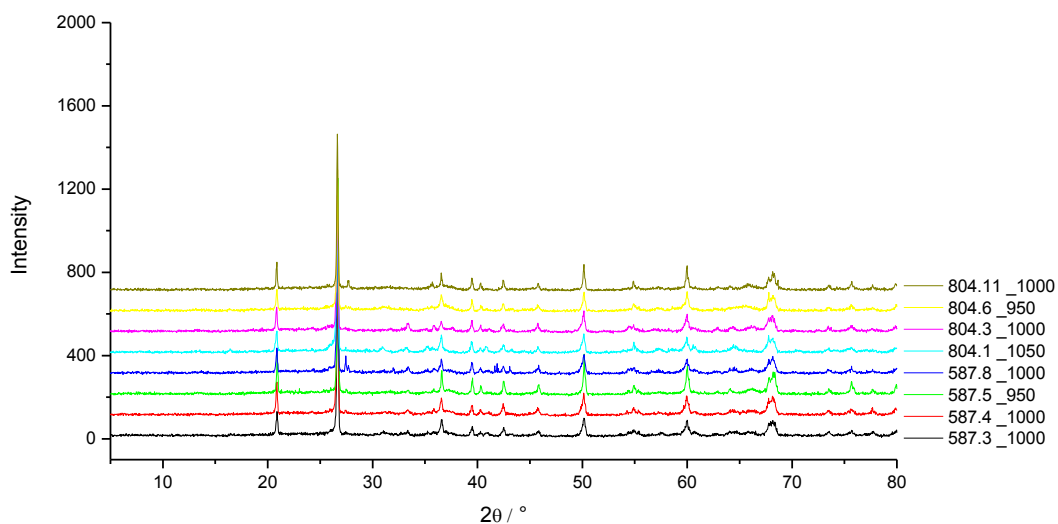


Diagramm 2.: Töpferofen 1 Fundstelle - Burggärten

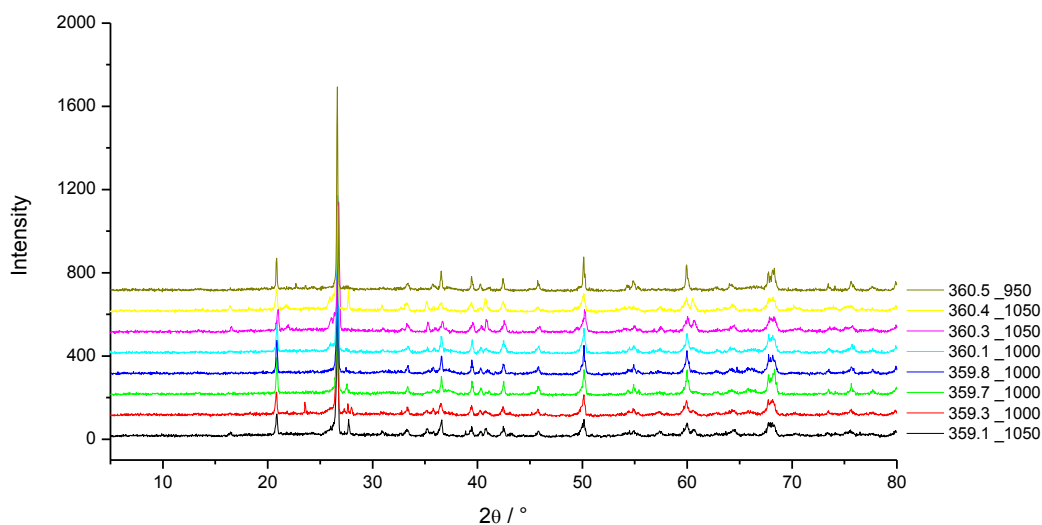


Diagramm 3.: Töpferofen 3 Fundstelle - Burggärten

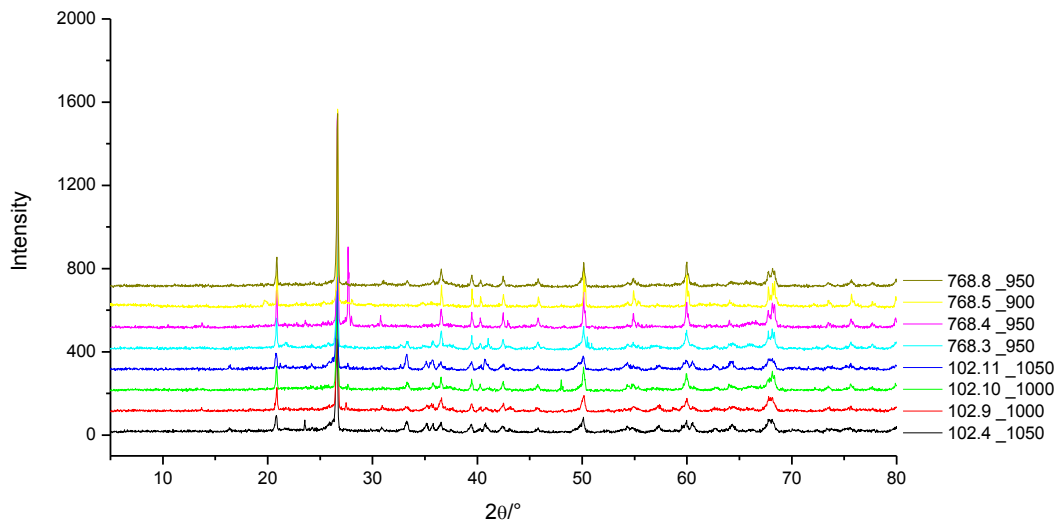


Diagramm 4.: Töpferofen 4 Fundstelle - Burggärten

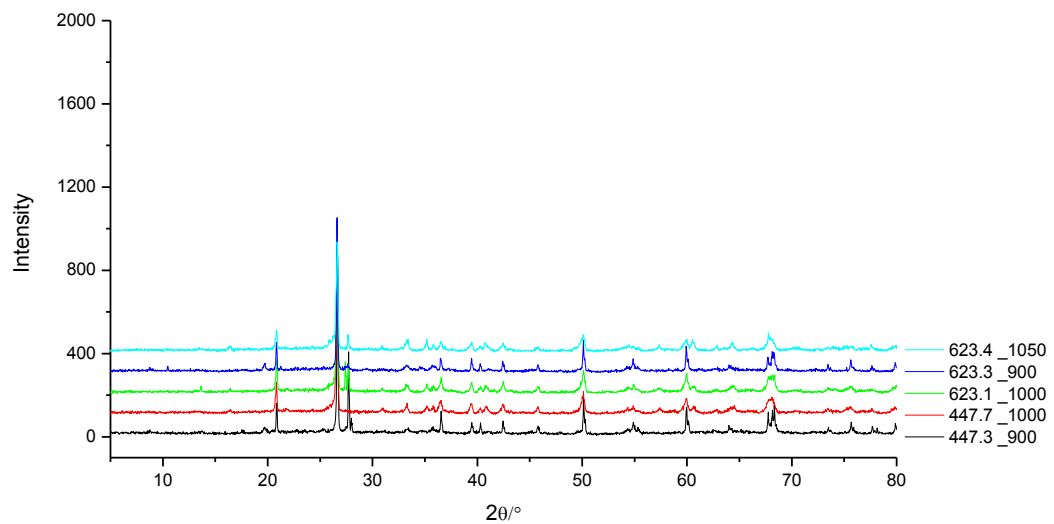


Diagramm 5.: Töpferofen 11 Fundstelle - Burggärten

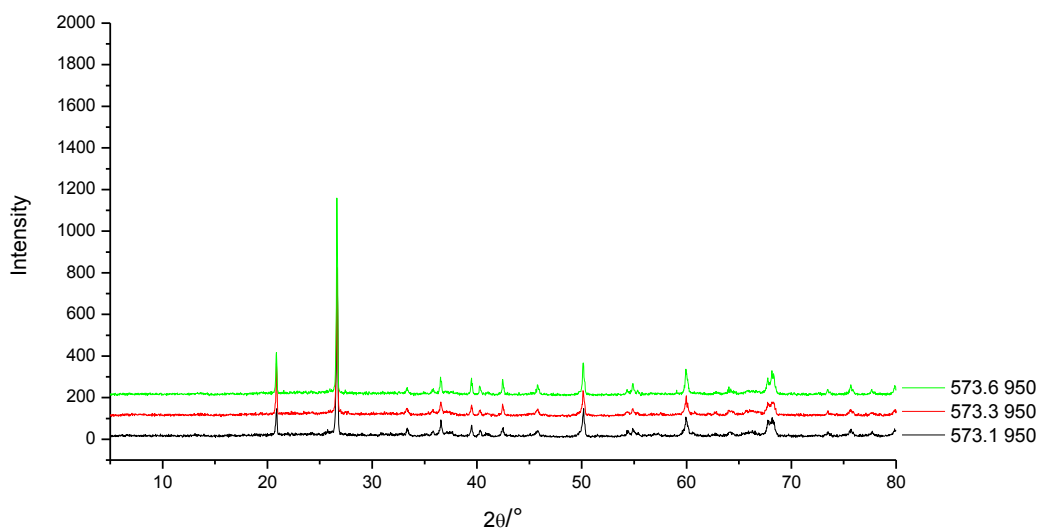


Diagramm 6: Töpferofen 13 Fundstelle - Burggärten

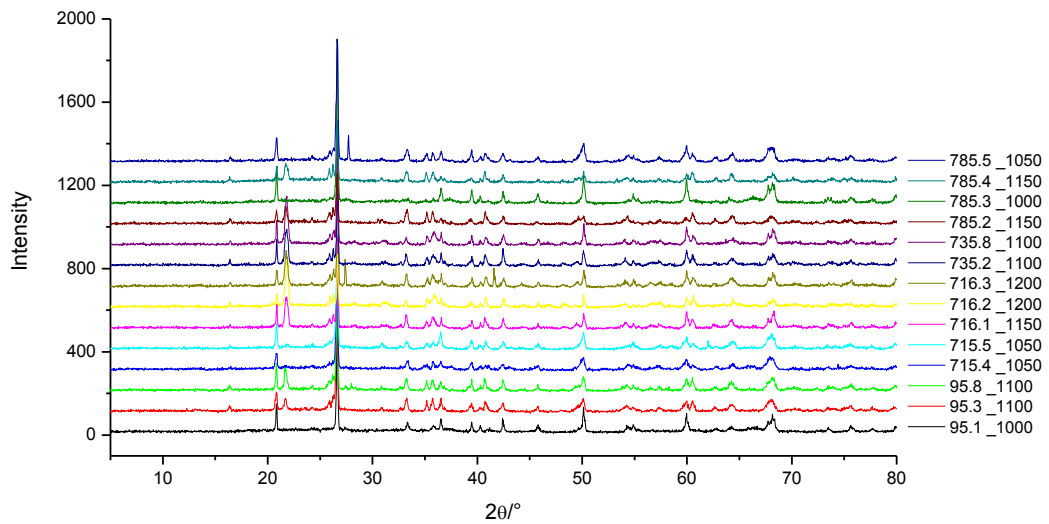


Diagramm 7.: Töpferofen 5 Fundstelle - Burggärten

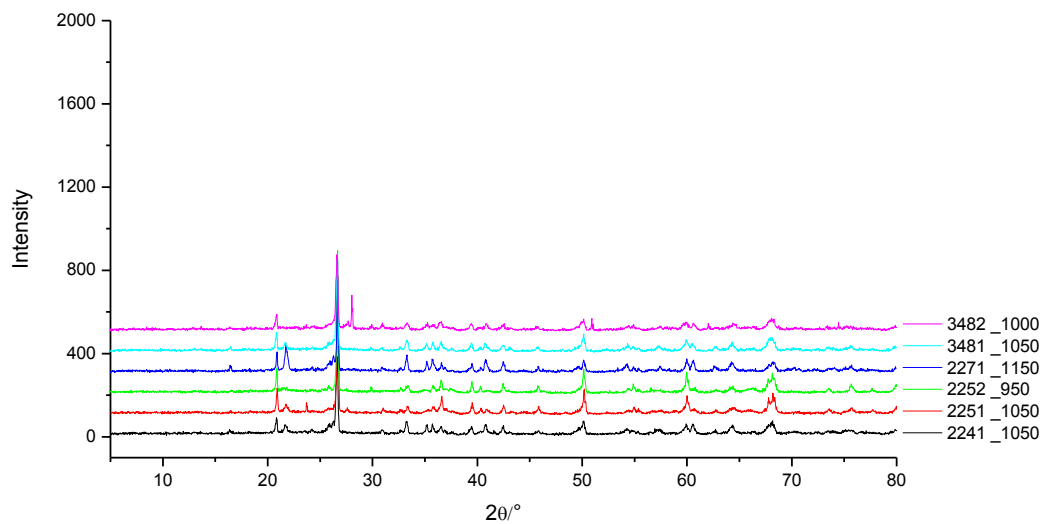


Diagramm 8.: Töpferofen 6 Fundstelle - Burggärten

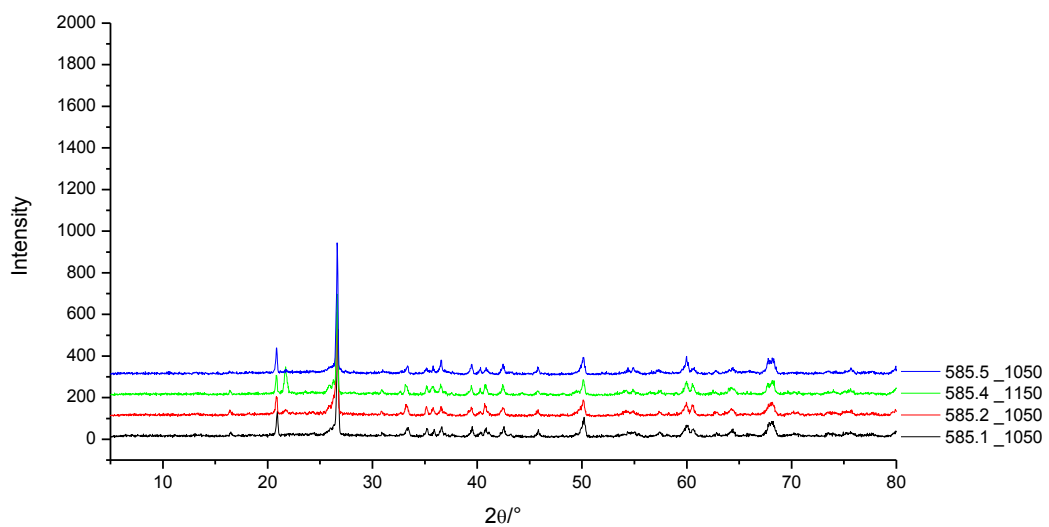


Diagramm 9.: Töpferofen 12 Fundstelle - Burggärten

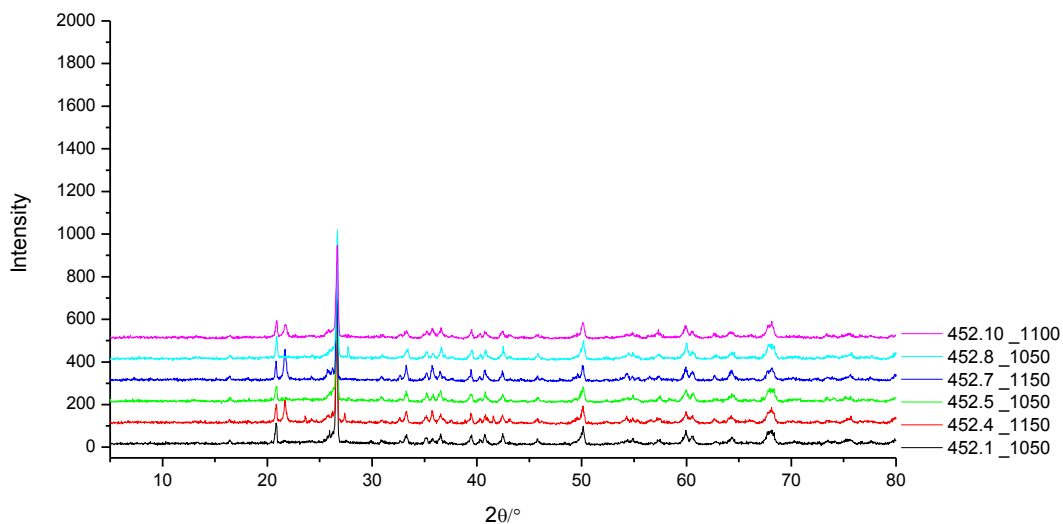


Diagramm 10.: Töpferofen 14 Fundstelle - Burggärten

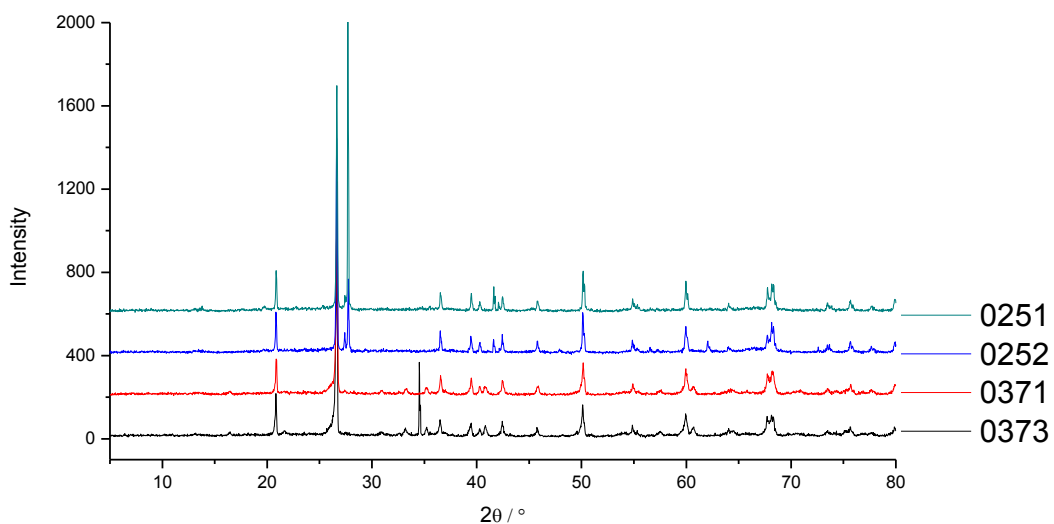


Diagramm 11: Fundstelle - Siegfriedstraße

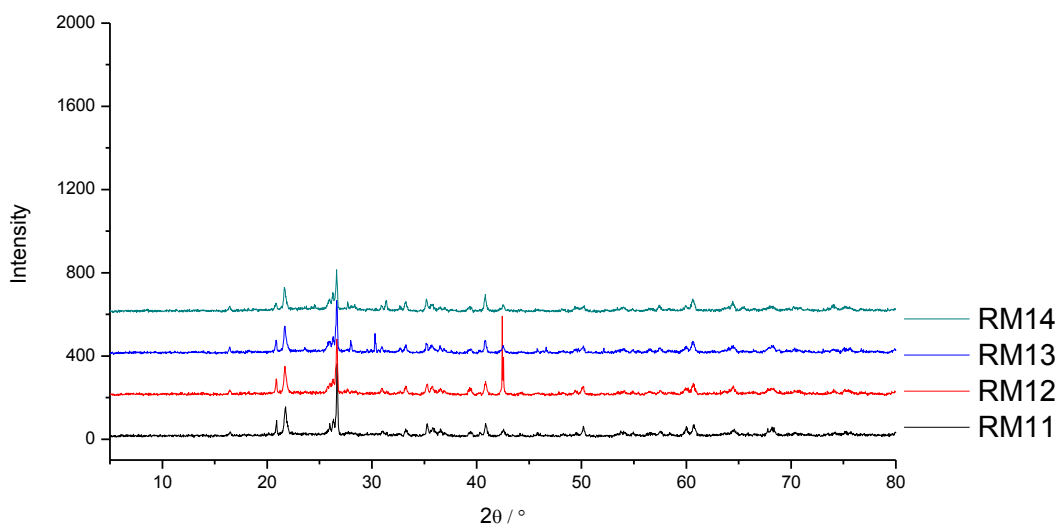


Diagramm 12: Fundstelle - Frankenstraße

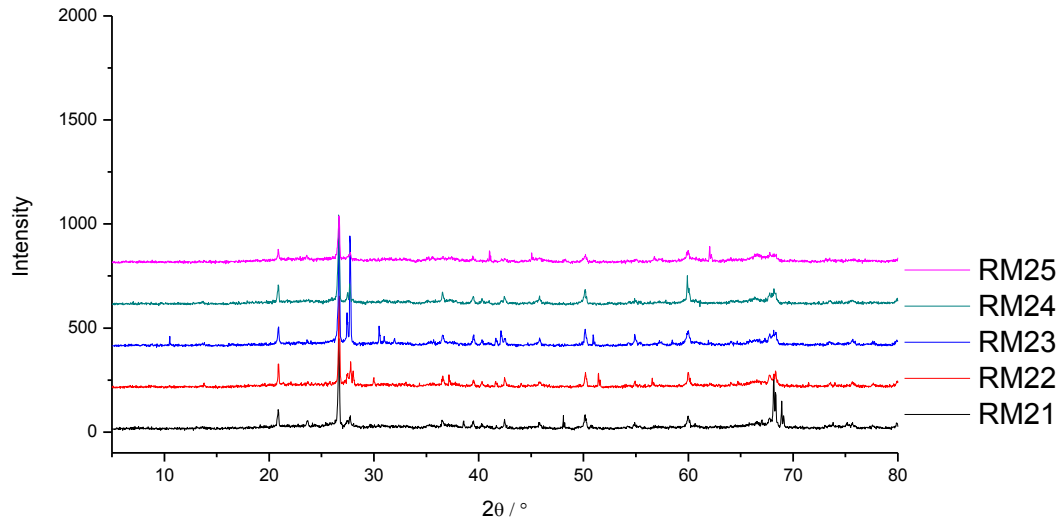


Diagramm 13: Fundstelle - Am Sonnenhang

Herkunft	Probe	Kaolinit	Illit	Quarz	Feldspat	Hämatit	Mullit	Cristobalit	Brenntem. (°C)
Töpferofen 1 Fundstelle- Burggärten	9-1			***		*			950
	9-3			***		*			950
	9-4			***		*			1000
	9-5			***		*			1000
	9-6			***		*			950
	9-7			***		*			1000
	9-8			***		*	*		1050
	9-9			***		*			950
	163-1			***		*			950
	163-2			***		*			950
	163-3			***	*				950
	163-4			*	***				900
	163-5			***	*				950
	587-3			***		*			1000
	587-4			***		*			1000
	587-5			***		*			950
	587-8			***	*	*			1000
	804-1			***		*	*		1050
804-3			***		*			1000	
804-6			***					950	
804-11			***	*				1000	
Töpferofen 3 Fundstelle- Burggärten	359-1			***	*		*		1050
	359-3			***	*				1000
	359-7			***	*				1000
	359-8			***					1000
	360-1			***			*		1000
	360-3			***			*		1050
	360-4			***	*		*		1050
	360-5			***					950
Töpferofen 4 Fundstelle- Burggärten	102-4			***		*	*		1050
	102-9			***		*			1000
	102-10			***		*			1000
	102-11			***		*	*		1050
	768-3			***		*			950
	768-4			***	**				950
	768-5			*	***				900
768-8			***		*			950	
Töpferofen 11 Fundstelle-	447-3		*	***	**	*			900
	447-7			***		*			1000
	623-1			***	**	*			1000

Burggärten	623-3		*	***		*			900
	623-4			***	*	*	*		1050
Töpferofen 13 Fundstelle- Burggärten	573-1			***		*			950
	573-3			***		*			950
	573-6			***		*			950
Töpferofen 5 Fundstelle- Burggärten	95-1			***		*			1000
	95-3			***		*	*	*	1100
	95-8			***		*	*	*	1100
	715-4			***		*	*		1050
	715-5			***		*	*		1050
	716-1			***		*	*	**	1150
	716-2			***		*	*	**	1200
	716-3			***	*	*	*	**	1200
	735-2			***		*	*	*	1100
	735-8			***		*	*	*	1100
	785-2			***		*	*	**	1150
	785-3			***		*	*		1000
785-4			***		*	*	**	1150	
785-5			***	*	*	*		1050	
Töpferofen 6 Fundstelle- Burggärten	224-1			***		*	*	*	1050
	225-1			***		*	*	*	1050
	225-2			***		*			950
	227-1			***		*	*	**	1150
	348-1			***		*	*		1050
	348-2			***	*	*			1000
Töpferofen 12 Fundstelle- Burggärten	585-1			***		*	*		1050
	585-2			***		*	*	*	1050
	585-4			***		*	*	**	1150
	585-5			***		*	*		1050
	452-1			***		*	*		1050
Töpferofen 14 Fundstelle- Burggärten	452-4			***		*	*	*	1150
	452-5			***		*	*		1050
	452-7			***		*	*	**	1150
	452-8			***		*	*		1050
	452-10			***		*	*	*	1100
	Fundstelle - Siegfriedstrasse	037-3			***		*	*	
037-1				***		*			
025-2				***	**				
025-1				***	**				
Fundstelle - Frankenstrasse	RM1-1			***		*	*	**	
	RM1-2			***		*	*	**	
	RM1-3			***	*	*	*	**	
	RM1-4			***	*	*	*	**	
Fundstelle - Am Sonnenhang	RM2-1			***	*				
	RM2-2			***	*				
	RM2-3			***	**				
	RM2-4			***	*				
	RM2-5			***	*				
Bornheim- Walberberg				***					
Brühl-Eckdorf			*	***					
Höhr- Grenzhausen				***		*	*		
Langerwehe				***			*	**	
Frechen				***			*	**	
Brühl-Pingsdorf			*	***					
Paffrath				***	*				
Raeren				***			*	*	
Ratingen- Breitscheid				***	*				
Siegburg-				***	*				

Seehofstraße									
Siegburg-Scherbenhügel			***			*	*		
Fredelsloh			***			*	**		
Brühl-Badorf			***						
Speicher			***						

*Tabelle 10: Zusammenfassung der Phasenzusammensetzung der Keramikproben aus Töpfereisiedlung nach XRD-Ergebnisse.*

*„\*\*\*“: Hauptbestandteil von Mineralphase in der Keramik; „\*\*“: zweite wichtigste Mineralphase in der Keramik; „\*“: nachweisbare Mineralphase.*

*Die Brenntemperaturen wurden nach dem Verfahren mit XRD (siehe 3.4.2) bestimmt.*

**Anhang 3-1: Ergebnisse der Diskriminanzanalyse / Mayener Burggärten**

VARIABLES=SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO CaO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cr Ni Ba Ce Co Cu La Nb Pb Rb Sr V Y Zn Zr  
METHOD=WILKS

**Analyse der verarbeiteten Fälle.**

Ungewichtete Fälle		N	Prozent
Gültig		75	100,0
Ausgeschlossen	Gruppencodes fehlend oder außerhalb des Bereichs	0	,0
	Mindestens eine fehlende Diskriminanz-Variable	0	,0
	Beide fehlenden oder außerhalb des Bereichs liegenden Gruppencodes und mindestens eine fehlende Diskriminanz- Variable	0	,0
	Gesamtzahl der ausgeschlossenen	0	,0
Gesamtzahl der Fälle		75	100,0

**Aufgenommene/Entfernte Variablen<sup>a,b,c,d</sup>**

Schritt	Aufgenommen	Wilks-Lambda											
		Statistik	df1	df2	df3	Exaktes F				Näherungsweise F			
						Statistik	df1	df2	Signifikanz	Statistik	df1	df2	Signifikanz
1	Sr	,488	1	10	64,000	6,706	10	64,000	,000				
2	Y	,250	2	10	64,000	6,302	20	126,000	,000				
3	Na2O	,148	3	10	64,000					5,581	30	182,658	,000

Bei jedem Schritt wird die Variable aufgenommen, die das gesamte Wilks-Lambda minimiert.

- Maximale Anzahl der Schritte ist 50.
- Minimaler partieller **F-Wert** für die Aufnahme ist **3,84**.
- Maximaler partieller **F-Wert** für den Ausschluss ist **2,71**.
- F-Niveau, Toleranz oder VIN sind für eine weitere Berechnung unzureichend.

**Zusammenfassung der kanonischen Diskriminanzfunktionen****Eigenwerte**

Funktion	Eigenwert	% der Varianz	Kumulierte %	Kanonische Korrelation
1	1,201 <sup>a</sup>	44,1	44,1	,739
2	,945 <sup>a</sup>	34,7	78,8	,697
3	,577 <sup>a</sup>	21,2	100,0	,605

a. Die ersten 3 kanonischen Diskriminanzfunktionen werden in dieser Analyse verwendet.

**Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten**

Anhang 3

Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

	Funktion		
	1	2	3
Na2O	1,374	1,951	3,677
Sr	6,673	-11,949	-3,551
Y	12,071	9,871	-4,391
(Konstant)	-31,145	12,715	17,803

Nicht-standardisierte Koeffizienten

Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden

V2	Funktion		
	1	2	3
1	-,637	-,410	,268
2	-,400	,066	,819
3	2,352	-3,135	,688
4	,808	,487	,458
5	-,477	-,546	-,868
6	-,766	,027	1,209
7	-,961	,187	-,384
8	-1,778	,075	-,352
9	,820	-,048	-,990
10	2,079	2,269	-,613
11	-,340	1,485	,655

Nicht-standardisierte kanonische

Diskriminanzfunktionen, die bezüglich des

Gruppen-Mittelwertes bewertet werden

Klassifizierungsergebnisse<sup>b,c</sup>

V2	Vorhergesagte Gruppenzugehörigkeit											Gesamt	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
Original	Anzahl	1	0	1	1	2	0	2	2	1	0	1	11
		1	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	5
		0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	3
		3	1	0	5	0	1	0	0	0	5	0	15
		1	2	0	1	4	0	0	2	1	0	0	11
		0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	5
		1	1	0	0	0	0	2	1	0	0	0	5
		0	0	0	0	0	1	0	3	0	0	1	5
		0	2	0	0	0	0	2	0	5	0	0	9
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3
%	1	,0	9,1	9,1	18,2	,0	18,2	18,2	9,1	,0	9,1	100,0	
	2	20,0	40,0	,0	20,0	,0	20,0	,0	,0	,0	,0	100,0	
	3	,0	,0	66,7	,0	,0	,0	,0	33,3	,0	,0	100,0	

Anhang 3

Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

	4	20,0	6,7	,0	33,3	,0	6,7	,0	,0	,0	33,3	,0	100,0
	5	9,1	18,2	,0	9,1	36,4	,0	,0	18,2	9,1	,0	,0	100,0
	6	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	7	20,0	20,0	,0	,0	,0	,0	40,0	20,0	,0	,0	,0	100,0
	8	,0	,0	,0	,0	,0	20,0	,0	60,0	,0	,0	20,0	100,0
	9	,0	22,2	,0	,0	,0	,0	22,2	,0	55,6	,0	,0	100,0
	10	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	11	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Kreuzvalidiert <sup>a</sup>	Anzahl												
	1	1	0	1	1	2	0	2	2	1	0	1	11
	2	1	1	0	1	0	2	0	0	0	0	0	5
	3	0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	3
	4	4	0	0	5	0	1	0	0	0	5	0	15
	5	1	2	0	1	4	0	0	2	1	0	0	11
	6	0	1	0	0	0	4	0	0	0	0	0	5
	7	1	1	0	0	1	0	0	2	0	0	0	5
	8	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1	5
	9	0	2	0	1	0	0	2	0	4	0	0	9
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	3
	11	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3
	%												
	1	9,1	,0	9,1	9,1	18,2	,0	18,2	18,2	9,1	,0	9,1	100,0
	2	20,0	20,0	,0	20,0	,0	40,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	3	,0	,0	66,7	,0	,0	,0	,0	,0	33,3	,0	,0	100,0
	4	26,7	,0	,0	33,3	,0	6,7	,0	,0	,0	33,3	,0	100,0
	5	9,1	18,2	,0	9,1	36,4	,0	,0	18,2	9,1	,0	,0	100,0
	6	,0	20,0	,0	,0	,0	80,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	7	20,0	20,0	,0	,0	20,0	,0	,0	40,0	,0	,0	,0	100,0
	8	,0	,0	,0	,0	20,0	20,0	20,0	20,0	,0	,0	20,0	100,0
	9	,0	22,2	,0	11,1	,0	,0	22,2	,0	44,4	,0	,0	100,0
	10	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	66,7	33,3	100,0
	11	,0	33,3	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	66,7	100,0

a. Die Kreuzvalidierung wird nur für Fälle in dieser Analyse vorgenommen. In der Kreuzvalidierung ist jeder Fall durch die Funktionen klassifiziert, die von allen anderen Fällen außer diesem Fall abgeleitet werden.

b. 46,7% der ursprünglich gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

c. 34,7% der kreuzvalidierten gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

**Anhang3-2: Ergebnisse der Diskriminanzanalyse / vier Mayener Fundplätzen**

VARIABLES=SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO CaO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cr Ni Ba Ce Co Cu La Nb Pb Rb Sr V Y Zn Zr  
METHOD=WILKS

**Analyse der verarbeiteten Fälle.**

Ungewichtete Fälle		N	Prozent
Gültig		92	100,0
Ausgeschlossen	Gruppencodes fehlend oder außerhalb des Bereichs	0	,0
	Mindestens eine fehlende Diskriminanz-Variable	0	,0
	Beide fehlenden oder außerhalb des Bereichs liegenden Gruppencodes und mindestens eine fehlende Diskriminanz- Variable	0	,0
	Gesamtzahl der ausgeschlossenen	0	,0
Gesamtzahl der Fälle		92	100,0

**Aufgenommene/Entfernte Variablen<sup>a,b,c,d</sup>**

Schritt	Aufgenommen	Wilks-Lambda											
		Statistik	df1	df2	df3	Exaktes F			Näherungsweise F				
						Statistik	df1	df2	Signifikanz	Statistik	df1	df2	Signifikanz
1	Fe2O3	,326	1	3	88,000	60,683	3	88,000	,000				
2	SiO2	,128	2	3	88,000	52,163	6	174,000	,000				
3	V	,082	3	3	88,000					41,807	9	209,452	,000
4	Zn	,061	4	3	88,000					35,090	12	225,180	,000
5	Sr	,049	5	3	88,000					30,686	15	232,288	,000
6	Al2O3	,038	6	3	88,000					28,293	18	235,245	,000
7	La	,032	7	3	88,000					26,181	21	236,010	,000
8	Zr	,021	8	3	88,000					27,421	24	235,526	,000
9	Co	,017	9	3	88,000					26,543	27	234,284	,000
10	Rb	,014	10	3	88,000					25,436	30	232,557	,000
11	TiO2	,012	11	3	88,000					24,333	33	230,506	,000

Bei jedem Schritt wird die Variable aufgenommen, die das gesamte Wilks-Lambda minimiert.

- Maximale Anzahl der Schritte ist 50.
- Minimaler partieller F-Wert für die Aufnahme ist 3.84.
- Maximaler partieller F-Wert für den Ausschluss ist 2.71.
- F-Niveau, Toleranz oder VIN sind für eine weitere Berechnung unzureichend.

**Zusammenfassung der kanonischen Diskriminanzfunktionen**

**Eigenwerte**

Funktion	Eigenwert	% der Varianz	Kumulierte %	Kanonische Korrelation
1	15,579 <sup>a</sup>	86,2	86,2	,969
2	1,391 <sup>a</sup>	7,7	93,9	,763
3	1,098 <sup>a</sup>	6,1	100,0	,723

a. Die ersten 3 kanonischen Diskriminanzfunktionen werden in dieser Analyse verwendet.

**Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten**

	Funktion		
	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	101,604	140,727	166,568
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-15,027	61,910	52,691
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (t)	20,641	1,959	17,271
TiO <sub>2</sub>	10,046	-11,580	10,342
Co	-3,637	-3,121	-,683
La	8,819	10,678	-3,526
Rb	13,208	-26,021	-,494
Sr	-,376	-2,534	10,041
V	-12,874	3,761	17,181
Zn	8,793	9,160	-1,371
Zr	-14,839	-26,274	-7,562
(Konstant)	-175,779	-254,013	-420,343

Nicht-standardisierte Koeffizienten

**Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden**

V1	Funktion		
	1	2	3
1	1,646	-,227	-,082
2	-3,651	3,571	-,146
3	-7,249	-,809	4,345
4	-13,046	-1,667	-2,020

Nicht-standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionen, die bezüglich des Gruppen-Mittelwertes bewertet werden

**Klassifizierungsergebnisse<sup>b,c</sup>**

V1	Anzahl	Vorhergesagte Gruppenzugehörigkeit				Gesamt
		1	2	3	4	
Original	1	74	1	0	0	75
	2	0	8	0	0	8
	3	0	0	4	0	4

Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

		4	0	0	0	5	5
	%	1	98,7	1,3	,0	,0	100,0
		2	,0	100,0	,0	,0	100,0
		3	,0	,0	100,0	,0	100,0
		4	,0	,0	,0	100,0	100,0
Kreuzvalidiert <sup>a</sup>	Anzahl	1	72	3	0	0	75
		2	0	8	0	0	8
		3	0	0	4	0	4
		4	0	0	0	5	5
	%	1	96,0	4,0	,0	,0	100,0
		2	,0	100,0	,0	,0	100,0
		3	,0	,0	100,0	,0	100,0
		4	,0	,0	,0	100,0	100,0

a. Die Kreuzvalidierung wird nur für Fälle in dieser Analyse vorgenommen. In der Kreuzvalidierung ist jeder Fall durch die Funktionen klassifiziert, die von allen anderen Fällen außer diesem Fall abgeleitet werden.

b. 98,9% der ursprünglich gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

c. 96,7% der kreuzvalidierten gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

### Anhang3-3: Ergebnisse der Diskriminanzanalyse / Mayener und römischen Referenzkeramikgruppen

VARIABLES=SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO CaO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cr Ni Ba Ce Nb Pb Rb Sr V Y Zn Zr  
METHOD=WILKS

#### Analyse der verarbeiteten Fälle.

Ungewichtete Fälle		N	Prozent
Gültig		169	100,0
Ausgeschlossen	Gruppencodes fehlend oder außerhalb des Bereichs	0	,0
	Mindestens eine fehlende Diskriminanz-Variable	0	,0
	Beide fehlenden oder außerhalb des Bereichs liegenden Gruppencodes und mindestens eine fehlende Diskriminanz- Variable	0	,0
	Gesamtzahl der ausgeschlossenen	0	,0
Gesamtzahl der Fälle		169	100,0

#### Aufgenommene/Entfernte Variablen<sup>a,b,c,d</sup>

Schritt	Aufgenommen	Wilks-Lambda											
		Statistik	df1	df2	df3	Exaktes F				Näherungsweise F			
						Statistik	df1	df2	Signifikanz	Statistik	df1	df2	Signifikanz
1	TiO <sub>2</sub>	,059	1	8	160,000	321,225	8	160,000	,000				
2	Na <sub>2</sub> O	,005	2	8	160,000	255,233	16	318,000	,000				
3	Rb	,002	3	8	160,000					158,531	24	458,849	,000
4	MgO	,000	4	8	160,000					135,748	32	580,583	,000
5	Nb	,000	5	8	160,000					118,302	40	682,783	,000
6	Sr	,000	6	8	160,000					105,406	48	766,727	,000
7	K <sub>2</sub> O	,000	7	8	160,000					92,877	56	834,626	,000
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (t)	,000	8	8	160,000					84,951	64	888,975	,000
9	Y	,000	9	8	160,000					77,978	72	932,159	,000
10	CaO	,000	10	8	160,000					71,375	80	966,275	,000
11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	,000	11	8	160,000					66,467	88	993,075	,000
12	SiO <sub>2</sub>	,000	12	8	160,000					62,150	96	1013,986	,000
13	Cr	,000	13	8	160,000					58,440	104	1030,148	,000
14	Ni	,000	14	8	160,000					55,894	112	1042,471	,000
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	,000	15	8	160,000					53,328	120	1051,673	,000
16	Ba	,000	16	8	160,000					51,075	128	1058,326	,000
17	Ce	,000	17	8	160,000					49,200	136	1062,884	,000
18	Pb	,000	18	8	160,000					47,128	144	1065,710	,000

Bei jedem Schritt wird die Variable aufgenommen, die das gesamte Wilks-Lambda minimiert.

## Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

- Maximale Anzahl der Schritte ist 44.
- Minimaler partieller F-Wert für die Aufnahme ist 3.84.
- Maximaler partieller F-Wert für den Ausschluß ist 2.71.
- F-Niveau, Toleranz oder VIN sind für eine weitere Berechnung unzureichend.

**Zusammenfassung der kanonischen Diskriminanzfunktionen****Eigenwerte**

Funktion	Eigenwert	% der Varianz	Kumulierte %	Kanonische Korrelation
1	56,667 <sup>a</sup>	50,8	50,8	,991
2	37,270 <sup>a</sup>	33,4	84,2	,987
3	7,757 <sup>a</sup>	7,0	91,2	,941
4	4,780 <sup>a</sup>	4,3	95,4	,909
5	2,226 <sup>a</sup>	2,0	97,4	,831
6	1,600 <sup>a</sup>	1,4	98,9	,784
7	,929 <sup>a</sup>	,8	99,7	,694
8	,332 <sup>a</sup>	,3	100,0	,499

a. Die ersten 8 kanonischen Diskriminanzfunktionen werden in dieser Analyse verwendet.

**Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten**

	Funktion							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	67,579	45,051	76,973	16,219	105,471	68,800	44,249	90,592
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,474	9,730	22,029	,172	31,158	21,695	14,056	6,663
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6,526	1,358	6,752	-2,290	4,474	-3,949	5,699	7,326
MgO	-6,096	-4,419	-15,428	7,627	,652	7,989	-,581	4,982
CaO	2,411	-,417	-,044	-2,551	6,705	2,981	-2,439	1,827
Na <sub>2</sub> O	-7,826	-7,612	4,648	2,200	3,485	2,466	1,168	-2,725
K <sub>2</sub> O	9,425	4,499	-8,297	-9,383	-17,077	-12,396	1,234	-3,204
TiO <sub>2</sub>	21,995	-6,312	-18,028	3,934	-11,152	1,118	-8,784	2,394
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	,632	1,560	,364	1,703	,400	-1,543	1,587	-,999
Cr	-,897	6,719	1,415	1,574	15,866	-8,820	9,949	2,464
Ni	,531	-2,883	-2,855	,942	-2,264	5,298	1,506	,275
Ba	-4,514	-1,497	-3,779	1,097	,346	1,376	-8,780	4,525
Ce	1,392	1,518	2,640	2,487	2,817	-2,781	-1,687	2,997
Nb	-,970	-7,347	8,140	4,457	-4,406	-,614	-3,791	2,747
Pb	-,051	-,305	,063	,724	,457	-1,016	-,948	,471
Rb	3,776	21,599	14,563	2,456	5,726	2,552	-8,681	,993
Sr	8,666	-3,062	5,365	-13,617	-4,005	-1,995	12,499	7,118
Y	-,790	5,501	6,079	-3,187	-5,242	,864	6,839	-,266
(Konstant)	-156,224	-145,208	-224,160	-16,398	-254,360	-136,434	-110,156	-224,471

Nicht-standardisierte Koeffizienten

**Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden**

V1	Funktion							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	3,763	-,853	6,877	-,444	,657	1,164	,046	-,087
2	8,192	6,333	-,619	,229	1,269	-1,632	,028	-,138
3	-9,723	-1,380	,474	1,875	-,149	-,719	-,206	,004
4	4,357	3,749	-1,550	1,324	-1,881	1,265	,196	,105
5	-8,949	1,987	-2,133	-3,324	1,146	,938	2,112	-,576
6	7,684	-15,174	-2,947	,801	1,447	,603	-,202	-,105
7	-5,387	4,471	-1,963	-3,753	1,269	1,186	-2,225	,849
8	3,858	-9,120	1,575	-4,439	-2,743	-2,695	1,785	2,059
9	2,281	-6,233	,511	-6,104	-4,607	-1,874	-2,031	-2,149

Nicht-standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionen, die bezüglich des Gruppen-Mittelwertes bewertet werden

**Klassifizierungsergebnisse<sup>b,c</sup>**

		Vorhergesagte Gruppenzugehörigkeit									Gesamt	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Original	Anzahl	1	19	0	0	0	0	0	0	0	0	19
		2	0	28	0	0	0	0	0	0	0	28
		3	0	0	42	0	0	0	0	0	0	42
		4	0	0	0	32	0	0	0	0	0	32
		5	0	0	0	0	13	0	0	0	0	13
		6	0	0	0	0	0	15	0	0	0	15
		7	0	0	0	0	0	0	11	0	0	11
		8	0	0	0	0	0	0	0	4	1	5
		9	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4
	%	1	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		2	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		3	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		4	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		5	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
		6	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
		7	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
		8	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	80,0	20,0	100,0
		9	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Kreuzvalidiert <sup>a</sup>	Anzahl	1	19	0	0	0	0	0	0	0	0	19
		2	0	27	0	1	0	0	0	0	0	28
		3	0	0	42	0	0	0	0	0	0	42
		4	0	0	0	31	0	0	0	0	1	32
		5	0	0	0	0	12	0	1	0	0	13

Anhang 3

Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

	6	0	0	0	0	0	15	0	0	0	15
	7	0	0	0	0	0	0	11	0	0	11
	8	0	0	0	0	0	0	0	4	1	5
	9	0	0	0	0	0	0	0	1	3	4
%	1	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	2	,0	96,4	,0	3,6	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	3	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	4	,0	,0	,0	96,9	,0	,0	,0	,0	3,1	100,0
	5	,0	,0	,0	,0	92,3	,0	7,7	,0	,0	100,0
	6	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	7	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	8	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	80,0	20,0	100,0
	9	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	25,0	75,0	100,0

a. Die Kreuzvalidierung wird nur für Fälle in dieser Analyse vorgenommen. In der Kreuzvalidierung ist jeder Fall durch die Funktionen klassifiziert, die von allen anderen Fällen außer diesem Fall abgeleitet werden.

b. 99,4% der ursprünglich gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

c. 97,0% der Kreuzvalidierten gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

### Anhang3-4: Ergebnisse der Diskriminanzanalyse / Mayener und mittelalterlichen Referenzkeramikgruppen

VARIABLES=SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MnO MgO CaO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O TiO<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cr Ni Ba Ce Co Cu La Nb Pb Rb Sr V Y Zn Zr  
METHOD=WILKS

#### Analyse der verarbeiteten Fälle.

Ungewichtete Fälle		N	Prozent
Gültig		141	100,0
Ausgeschlossen	Gruppencodes fehlend oder außerhalb des Bereichs	0	,0
	Mindestens eine fehlende Diskriminanz-Variable	0	,0
	Beide fehlenden oder außerhalb des Bereichs liegenden Gruppencodes und mindestens eine fehlende Diskriminanz- Variable	0	,0
	Gesamtzahl der ausgeschlossenen	0	,0
Gesamtzahl der Fälle		141	100,0

#### Aufgenommene/Entfernte Variablen<sup>a,b,c,d</sup>

Schritt	Aufgenommen	Wilks-Lambda											
		Statistik	df1	df2	df3	Exaktes F				Näherungsweise F			
						Statistik	df1	df2	Signifikanz	Statistik	df1	df2	Signifikanz
1	Fe2O3(t)	,071	1	17	123,000	94,674	17	123,000	,000				
2	MgO	,009	2	17	123,000	70,598	34	244,000	,000				
3	Al2O3	,002	3	17	123,000					53,968	51	361,042	,000
4	Rb	,000	4	17	123,000					45,502	68	473,233	,000
5	Nb	,000	5	17	123,000					47,641	85	579,687	,000
6	Zr	,000	6	17	123,000					41,848	102	679,712	,000
7	Cr	,000	7	17	123,000					37,067	119	772,830	,000
8	TiO2	,000	8	17	123,000					33,186	136	858,776	,000
9	Ce	,000	9	17	123,000					30,463	153	937,474	,000
10	Na2O	,000	10	17	123,000					27,941	170	1009,009	,000
11	Y	,000	11	17	123,000					26,081	187	1073,592	,000
12	Ni	,000	12	17	123,000					24,890	204	1131,530	,000
13	Zn	,000	13	17	123,000					23,564	221	1183,191	,000
14	SiO2	,000	14	17	123,000					22,719	238	1228,985	,000
15	CaO	,000	15	17	123,000					21,921	255	1269,338	,000
16	Sr	,000	16	17	123,000					21,048	272	1304,678	,000
17	P2O5	,000	17	17	123,000					20,205	289	1335,425	,000
18	V	,000	18	17	123,000					19,542	306	1361,980	,000

Bei jedem Schritt wird die Variable aufgenommen, die das gesamte Wilks-Lambda minimiert.

## Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

- Maximale Anzahl der Schritte ist 50.
- Minimaler partieller F-Wert für die Aufnahme ist 3.84.
- Maximaler partieller F-Wert für den Ausschluß ist 2.71.
- F-Niveau, Toleranz oder VIN sind für eine weitere Berechnung unzureichend.

**Zusammenfassung der kanonischen Diskriminanzfunktionen****Eigenwerte**

Funktion	Eigenwert	% der Varianz	Kumulierte %	Kanonische Korrelation
1	47,272 <sup>a</sup>	35,2	35,2	,990
2	41,559 <sup>a</sup>	31,0	66,2	,988
3	21,847 <sup>a</sup>	16,3	82,4	,978
4	7,331 <sup>a</sup>	5,5	87,9	,938
5	4,678 <sup>a</sup>	3,5	91,4	,908
6	4,006 <sup>a</sup>	3,0	94,4	,895
7	2,588 <sup>a</sup>	1,9	96,3	,849
8	1,524 <sup>a</sup>	1,1	97,4	,777
9	1,383 <sup>a</sup>	1,0	98,5	,762
10	1,023 <sup>a</sup>	,8	99,2	,711
11	,467 <sup>a</sup>	,3	99,6	,564
12	,277 <sup>a</sup>	,2	99,8	,466
13	,112 <sup>a</sup>	,1	99,9	,318
14	,099 <sup>a</sup>	,1	99,9	,300
15	,045 <sup>a</sup>	,0	100,0	,207
16	,033 <sup>a</sup>	,0	100,0	,178
17	,001 <sup>a</sup>	,0	100,0	,036

a. Die ersten 17 kanonischen Diskriminanzfunktionen werden in dieser Analyse verwendet.

**Kanonische Diskriminanzfunktionskoeffizienten**

	Funktion																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO <sub>2</sub>	20,027	2,860	90,866	14,557	58,037	30,640	15,567	63,722	16,750	22,060	45,677	-12,833	18,374	-3,122	2,514	37,033	22,735
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,880	-31,899	9,362	-1,370	11,914	1,419	11,943	11,304	7,688	20,343	10,423	-7,786	6,421	16,928	14,447	21,278	,502
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (t)	16,788	-6,966	8,671	-,882	-1,674	6,982	-1,389	1,416	4,340	-,449	,381	2,893	,671	2,410	7,744	2,138	-,423
MgO	-14,256	23,943	18,980	-3,623	-4,202	-17,096	8,370	2,163	-7,362	2,177	-2,713	-6,702	1,516	1,900	-,225	-3,420	-2,717
CaO	5,677	-3,665	-1,291	-8,958	-,283	-5,171	2,504	4,022	6,952	2,685	6,119	2,824	-1,644	-1,659	-,236	2,827	1,282
Na <sub>2</sub> O	,783	,335	-,519	,805	-1,199	-,077	-1,774	1,983	-2,163	,166	-,351	1,906	1,206	-,188	,299	,294	-,461
TiO <sub>2</sub>	7,271	-2,163	-8,639	-25,870	-12,570	19,687	-9,867	19,971	13,199	2,256	-12,426	-6,707	10,765	1,087	-11,135	-6,785	-4,621
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-,402	4,049	2,926	2,741	-,657	,373	-,488	,482	-,505	,839	-1,181	-3,143	,832	1,825	,394	4,729	2,107
Cr	2,245	-4,992	-6,911	28,379	-2,152	-19,756	26,433	10,731	-1,806	,399	-5,321	-4,082	,964	,860	6,096	-11,407	5,353
Ni	2,222	,240	-5,298	4,290	-4,818	2,453	-11,359	-5,329	7,784	6,557	3,168	-3,579	-1,464	-4,056	-4,914	1,463	-1,860
Ce	-9,524	8,170	9,204	3,259	7,085	9,603	-6,930	8,263	6,046	5,090	,939	3,903	-2,234	,611	7,968	4,618	-6,283

### Anhang 3

#### Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

Nb	17,405	12,683	4,312	2,174	18,784	-9,611	-2,139	-5,609	-21,514	-16,802	9,697	-2,370	-6,025	1,529	-2,583	5,761	-2,179
Rb	5,290	20,468	-20,991	8,506	3,570	6,370	2,862	2,768	6,702	6,245	4,358	5,860	,127	3,348	-1,747	-1,686	5,116
Sr	-4,368	-6,486	-4,838	4,702	4,722	2,016	1,522	-7,929	2,158	3,315	-4,563	-,809	4,801	-5,115	,938	-8,063	5,140
V	-9,945	-3,226	-1,916	-9,303	9,915	,337	-4,620	-4,350	-6,397	-,347	-8,589	8,045	-8,591	-8,244	-10,334	6,674	2,389
Y	1,022	-3,329	-6,343	6,415	-3,778	-9,108	22,108	-7,757	-9,766	-9,859	-1,626	,609	10,063	-6,424	-3,358	4,458	1,913
Zn	-,252	-3,715	6,935	-2,157	4,365	7,467	2,052	2,961	-6,318	4,863	1,506	2,928	2,250	2,924	-3,072	-3,725	,416
Zr	-10,210	3,580	-23,640	-8,955	-18,456	-1,825	3,165	-5,129	3,113	31,558	5,525	,619	-13,850	12,450	11,647	-3,875	7,017
(Konstant)	-13,858	4,924	-67,107	-90,215	-148,699	-47,973	-107,650	-116,564	-21,371	-151,265	-101,330	6,851	-5,987	-19,813	-36,321	-70,326	-80,184

Nicht-standardisierte Koeffizienten

#### Funktionen bei den Gruppen-Zentroiden

V1	Funktion																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	5,101	,170	,390	,477	-,290	,219	,462	,051	,039	-,039	-,036	,032	-,023	,061	-,024	-,001	-,001
2	2,086	-1,428	-1,683	,555	1,982	-,563	-2,025	1,308	,134	,220	,769	-,597	-,025	-,517	,312	-,258	,036
3	3,501	-2,074	-4,455	-3,260	1,836	-2,375	-2,032	-,027	-2,003	1,204	-1,986	-,024	-,058	-,676	-,024	,418	-,028
4	,378	-2,373	-7,322	-3,777	,801	-4,288	-2,752	-2,617	,198	-,218	,587	,580	,346	,517	-,087	-,185	,005
5	-12,291	3,252	-14,711	7,334	-4,504	-,944	,704	-,421	1,301	1,612	,213	,330	-,357	-,404	-,008	-,146	-,094
6	-6,655	3,984	-6,459	-5,561	-2,948	-1,646	,263	1,471	,717	-2,682	,738	-1,975	-,318	,242	-,105	,335	-,033
7	-12,466	1,932	-2,518	,525	-,004	1,632	-1,060	,810	-3,812	,439	,037	,096	-1,018	,303	-,575	-,221	,081
8	-9,323	-24,922	5,300	,722	-1,117	-,536	,293	,227	-,063	,546	,066	-,281	,159	,107	-,027	,031	-,012
9	-7,211	11,637	14,531	4,127	-6,563	-1,996	-4,062	-2,092	-,563	-,833	-,807	-,421	,146	-,096	,187	-,010	,020
10	-7,407	8,094	4,594	-2,269	,762	,094	,190	1,584	,905	,535	,117	-,039	,955	-,468	-,702	-,189	-,020
11	-7,687	5,954	3,259	-1,594	-,244	-1,909	,503	1,018	1,572	2,002	1,015	,737	-,182	,096	,140	,432	,058
12	-9,532	2,136	4,934	-,641	3,813	-1,483	,147	1,132	1,068	-1,612	-,862	,698	-,465	,123	,159	-,163	-,047
13	-7,188	-2,076	-4,780	-3,508	-4,063	2,687	1,617	,672	-2,550	-2,661	,574	1,533	,555	-,541	,344	,055	,020
14	-3,033	2,012	,668	4,736	4,842	7,459	-6,237	-,058	-,916	-,377	1,649	,245	,267	,395	-,028	,481	-,096
15	-11,923	5,335	-8,886	3,541	1,932	1,534	1,089	1,175	-,150	,511	-1,787	-,667	,929	,808	,339	,009	,060
16	-5,537	2,533	1,667	-8,146	-,987	5,672	,247	-2,235	,867	1,824	-,382	-,382	-,244	-,004	,244	-,217	-,023
17	-8,444	5,981	3,749	2,548	5,335	-2,079	4,770	-3,859	-2,396	-,131	1,103	-,741	,110	-,321	,089	,094	-,014
18	-7,212	-10,885	-8,189	4,365	3,250	5,149	-,914	-4,884	6,202	-3,609	-1,219	,124	-,359	-1,023	-,555	,355	,165

Nicht-standardisierte kanonische Diskriminanzfunktionen, die bezüglich des Gruppen-Mittelwertes bewertet werden

#### Klassifizierungsergebnisse<sup>b,c</sup>

Original	Anzahl	V1	Vorhergesagte Gruppenzugehörigkeit																		Gesamt
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	1	73	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75	
	2	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	
	3	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	
	4	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	
	5	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
	6	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
	7	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
	8	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	4	
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	5	
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6	
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	3	
	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	
	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3	
	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	4	

Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3
	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
%	1	97,3	2,7	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	2	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	3	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	4	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	5	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	6	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	7	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	8	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	9	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	10	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	11	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	20,0	80,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	12	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	13	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	14	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	15	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	16	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	17	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	18	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Kreuzvalidiert <sup>a</sup> Anzahl	1	72	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75
	2	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
	3	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
	4	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
	5	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	6	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	7	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	8	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
	9	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	4
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	5
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	6
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	3
	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
	15	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	3
	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	4
	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	3
	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
%	1	96,0	4,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	2	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	3	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	4	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	5	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	6	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	7	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	8	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	9	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	10	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	75,0	25,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	11	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	20,0	80,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	12	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	13	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	14	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	15	,0	,0	,0	,0	,0	,0	33,3	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	66,7	,0	,0	,0	100,0
	16	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	17	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	33,3	,0	,0	,0	,0	66,7	,0	100,0
	18	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	,0	100,0

a. Die Kreuzvalidierung wird nur für Fälle in dieser Analyse vorgenommen. In der Kreuzvalidierung ist jeder Fall durch die Funktionen klassifiziert, die von allen anderen Fällen außer diesem Fall abgeleitet werden.

b. 97,9% der ursprünglich gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

c. 94,3% der kreuzvalidierten gruppierten Fälle wurden korrekt klassifiziert.

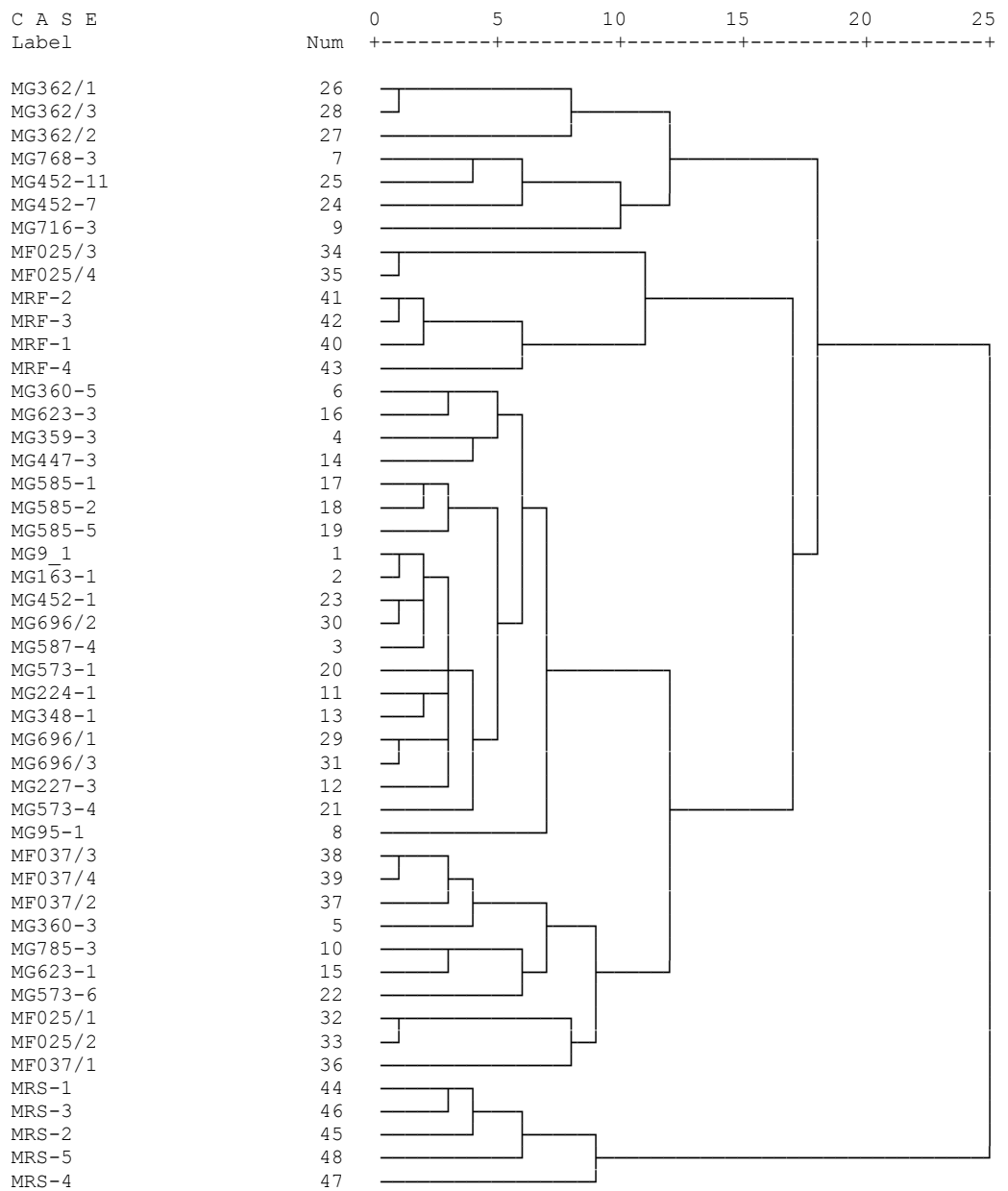
**Anhang 4 - 1: Ergebnisse der Clusteranalyse / vier Mayener Fundplätzen**

Case	Cluster Membership				
	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters	3 Clusters	2 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	1	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	2	2	2	1
8:MG95-1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	3	2	2	2	1
10:MG785-3	2	1	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1
15:MG623-1	2	1	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1
22:MG573-6	2	1	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	3	2	2	2	1
25:MG452-11	3	2	2	2	1
26:MG362/1	4	3	2	2	1
27:MG362/2	4	3	2	2	1
28:MG362/3	4	3	2	2	1
29:MG696/1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1
32:MF025/1	2	1	1	1	1
33:MF025/2	2	1	1	1	1
34:MF025/3	5	4	3	1	1
35:MF025/4	5	4	3	1	1
36:MF037/1	2	1	1	1	1
37:MF037/2	2	1	1	1	1
38:MF037/3	2	1	1	1	1
39:MF037/4	2	1	1	1	1
40:MRF-1	5	4	3	1	1
41:MRF-2	5	4	3	1	1
42:MRF-3	5	4	3	1	1
43:MRF-4	5	4	3	1	1
44:MRS-1	6	5	4	3	2
45:MRS-2	6	5	4	3	2
46:MRS-3	6	5	4	3	2
47:MRS-4	6	5	4	3	2
48:MRS-5	6	5	4	3	2

Ergebnisse der Clusteranalyse

\*\*\*\*\* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \*\*\*\*\*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



## Anhang 4 - 2: Ergebnisse der Clusteranalyse / Westliche Exporte

Case	Cluster Membership										
	14 Clusters	13 Clusters	12 Clusters	11 Clusters	10 Clusters	9 Clusters	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
8:MG95-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
10:MG785-3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15:MG623-1	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
22:MG573-6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
25:MG452-11	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
26:MG362/1	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
27:MG362/2	5	4	4	4	3	3	3	3	2	1	1
28:MG362/3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
29:MG696/1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
32:MF025/1	6	5	2	2	1	1	1	1	1	1	1
33:MF025/2	6	5	2	2	1	1	1	1	1	1	1
34:MF025/3	7	6	5	5	4	4	4	1	1	1	1
35:MF025/4	7	6	5	5	4	4	4	1	1	1	1
36:MF037/1	6	5	2	2	1	1	1	1	1	1	1
37:MF037/2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
38:MF037/3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
39:MF037/4	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
40:MRF-1	8	7	6	5	4	4	4	1	1	1	1
41:MRF-2	8	7	6	5	4	4	4	1	1	1	1
42:MRF-3	8	7	6	5	4	4	4	1	1	1	1
43:MRF-4	8	7	6	5	4	4	4	1	1	1	1
44:MRS-1	9	8	7	6	5	5	5	4	3	2	2
45:MRS-2	9	8	7	6	5	5	5	4	3	2	2
46:MRS-3	9	8	7	6	5	5	5	4	3	2	2
47:MRS-4	9	8	7	6	5	5	5	4	3	2	2
48:MRS-5	9	8	7	6	5	5	5	4	3	2	2
49:Aach1	7	6	5	5	4	4	4	1	1	1	1
50:Aach2	10	9	8	7	6	6	6	5	4	3	3
51:Maa19ob4	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
52:Maa2oj5	11	10	9	8	7	7	7	6	5	4	4
53:Maa000	11	10	9	8	7	7	7	6	5	4	4
54:Maa303	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1

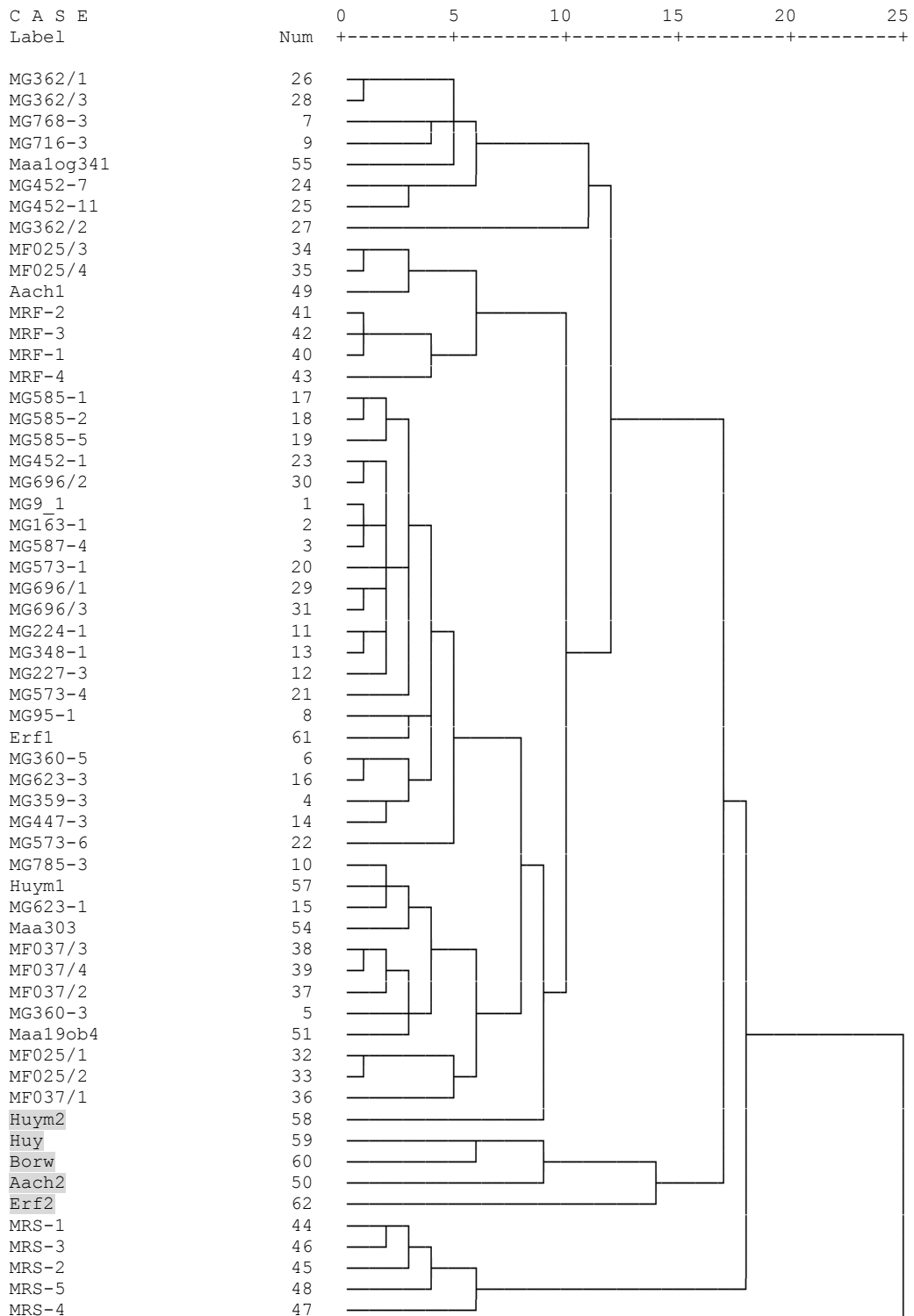
Anhang 4

Ergebnisse der Clusteranalyse

55:Maa1og341	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1
56:Maa1og342	11	10	9	8	7	7	7	6	5	4	4
57:Huy1	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
58:Huy2	12	11	10	9	8	8	1	1	1	1	1
59:Huy	13	12	11	10	9	6	6	5	4	3	3
60: Borw	13	12	11	10	9	6	6	5	4	3	3
61:Erf1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
62:Erf2	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	3

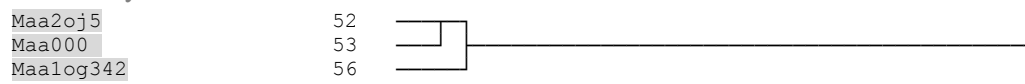
\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



Ergebnisse der Clusteranalyse

---



## Anhang 4 - 3: Ergebnisse der Clusteranalyse / Nordwestliche Exporte

Case	Cluster Membership										
	14 Clusters	13 Clusters	12 Clusters	11 Clusters	10 Clusters	9 Clusters	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1
8:MG95-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	4	4	4	3	3	3	3	2	2	2	1
10:MG785-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15:MG623-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
22:MG573-6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	5	5	3	3	3	3	3	2	2	2	1
25:MG452-11	5	5	3	3	3	3	3	2	2	2	1
26:MG362/1	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1
27:MG362/2	6	6	5	4	4	4	2	1	1	1	1
28:MG362/3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1
29:MG696/1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
32:MF025/1	7	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
33:MF025/2	7	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
34:MF025/3	8	7	6	5	5	5	4	3	3	1	1
35:MF025/4	8	7	6	5	5	5	4	3	3	1	1
36:MF037/1	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
37:MF037/2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
38:MF037/3	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
39:MF037/4	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
40:MRF-1	9	8	7	6	6	5	4	3	3	1	1
41:MRF-2	9	8	7	6	6	5	4	3	3	1	1
42:MRF-3	9	8	7	6	6	5	4	3	3	1	1
43:MRF-4	10	9	8	7	5	5	4	3	3	1	1
44:MRS-1	11	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2
45:MRS-2	11	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2
46:MRS-3	11	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2
47:MRS-4	10	9	8	7	5	5	4	3	3	1	1
48:MRS-5	11	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2
49:DU838-3-48	12	11	10	9	8	7	6	5	5	4	3
50:DU850-2-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
51:DU824-4-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
52:DU757-5-55	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
53:DO16333	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
54:Odi1	9	8	7	6	6	5	4	3	3	1	1

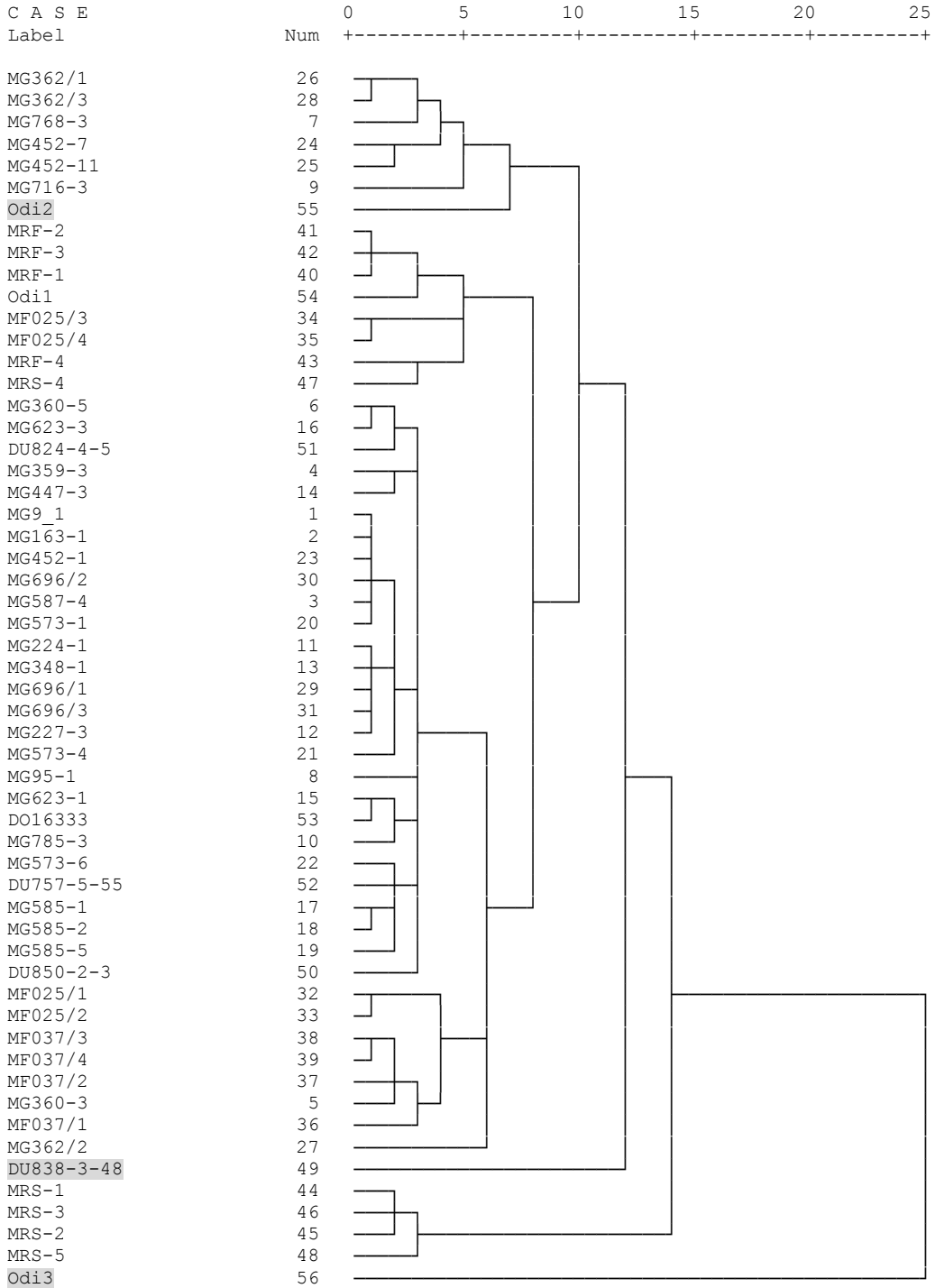
Anhang 4

Ergebnisse der Clusteranalyse

55:Odi2	13	12	11	10	9	8	7	6	2	2	1
56:Odi3	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



## Anhang 4 - 4: Ergebnisse der Clusteranalyse / Nördliche Exporte

Case	Cluster Membership										
	14 Clusters	13 Clusters	12 Clusters	11 Clusters	10 Clusters	9 Clusters	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1
8:MG95-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1
10:MG785-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15:MG623-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
22:MG573-6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1
25:MG452-11	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1
26:MG362/1	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1
27:MG362/2	4	4	4	2	2	1	1	1	1	1	1
28:MG362/3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1
29:MG696/1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
32:MF025/1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
33:MF025/2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
34:MF025/3	5	5	5	4	4	3	3	3	3	3	2
35:MF025/4	5	5	5	4	4	3	3	3	3	3	2
36:MF037/1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
37:MF037/2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
38:MF037/3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
39:MF037/4	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
40:MRF-1	6	5	5	4	4	3	3	3	3	3	2
41:MRF-2	6	5	5	4	4	3	3	3	3	3	2
42:MRF-3	6	5	5	4	4	3	3	3	3	3	2
43:MRF-4	6	5	5	4	4	3	3	3	3	3	2
44:MRS-1	7	6	6	5	5	4	4	4	4	3	2
45:MRS-2	7	6	6	5	5	4	4	4	4	3	2
46:MRS-3	7	6	6	5	5	4	4	4	4	3	2
47:MRS-4	7	6	6	5	5	4	4	4	4	3	2
48:MRS-5	7	6	6	5	5	4	4	4	4	3	2
49:Padb1	8	7	7	6	6	5	5	5	5	4	3
50:Padb2	9	8	8	7	7	6	6	6	1	1	1
51:Bre1	10	9	8	7	7	6	6	6	1	1	1
52:Bre2	11	10	9	8	8	7	7	7	6	5	4
53:Bre3	10	9	8	7	7	6	6	6	1	1	1
54:BuH1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
55:BuH2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

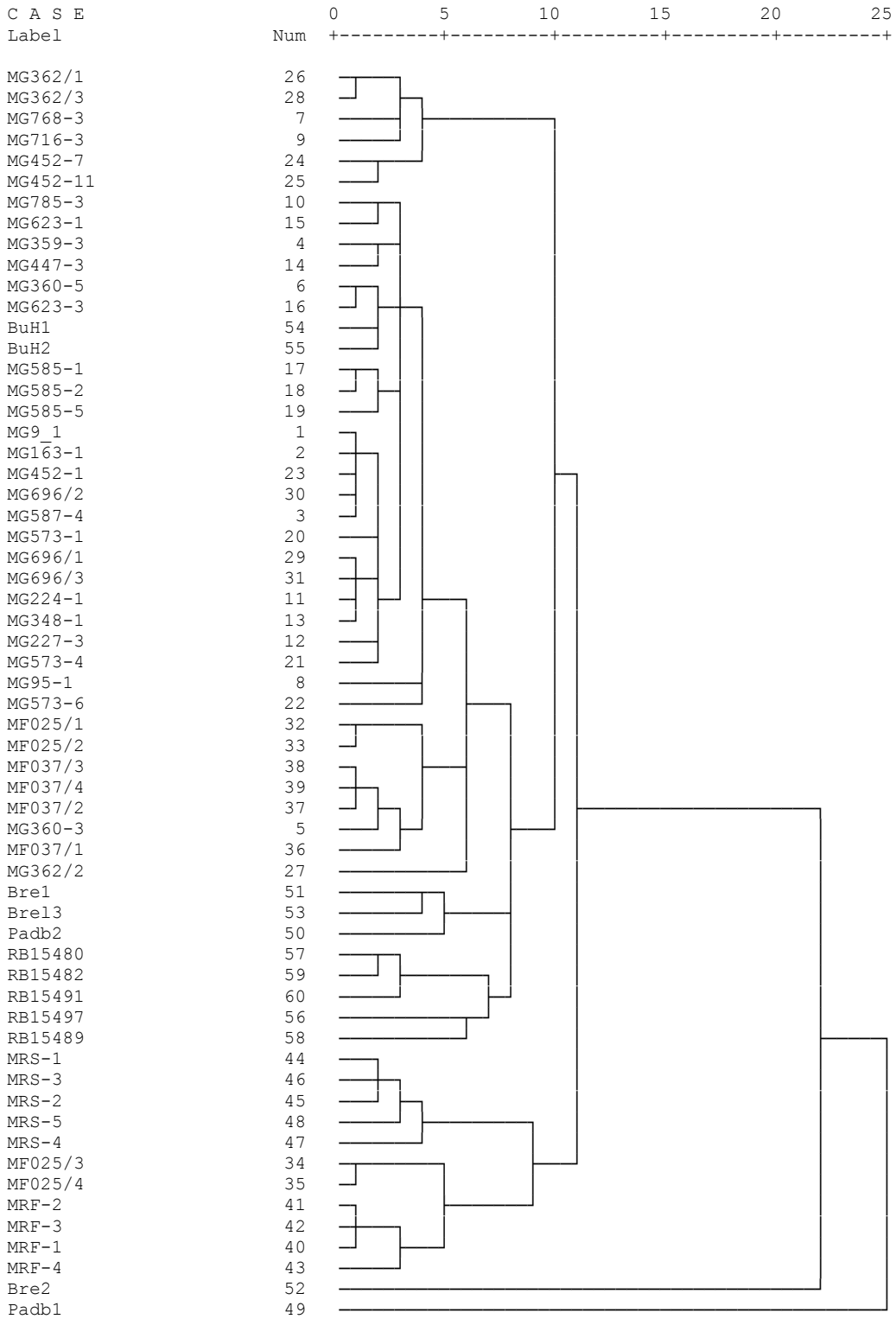
Anhang 4

Ergebnisse der Clusteranalyse

56:RB15497	12	11	10	9	9	8	8	6	1	1	1
60:RB15491	13	12	11	10	10	9	8	6	1	1	1

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



## Anhang 4 - 5: Ergebnisse der Clusteranalyse / Südöstliche Exporte

Cluster Membership

Case	14 Clusters	13 Clusters	12 Clusters	11 Clusters	10 Clusters	9 Clusters	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8:MG95-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10:MG785-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15:MG623-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
22:MG573-6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
25:MG452-11	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
26:MG362/1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
27:MG362/2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
28:MG362/3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
29:MG696/1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
32:MF025/1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
33:MF025/2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
34:MF025/3	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
35:MF025/4	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
36:MF037/1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
37:MF037/2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
38:MF037/3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
39:MF037/4	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
40:MRF-1	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
41:MRF-2	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
42:MRF-3	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
43:MRF-4	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
44:MRS-1	5	5	4	4	3	2	2	2	2	2	1
45:MRS-2	5	5	4	4	3	2	2	2	2	2	1
46:MRS-3	5	5	4	4	3	2	2	2	2	2	1
47:MRS-4	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
48:MRS-5	5	5	4	4	3	2	2	2	2	2	1
49:Ingl1	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
50:Ingl2	6	4	3	3	3	2	2	2	2	2	1
51:Ingl3	7	6	5	5	4	3	3	1	1	1	1
52:Ingl4	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
53:Ingl5	8	7	6	6	5	4	4	3	1	1	1
54:Fkf 1	9	8	7	6	5	4	4	3	1	1	1
55:Fkf 2	10	9	8	7	6	5	5	4	3	3	2

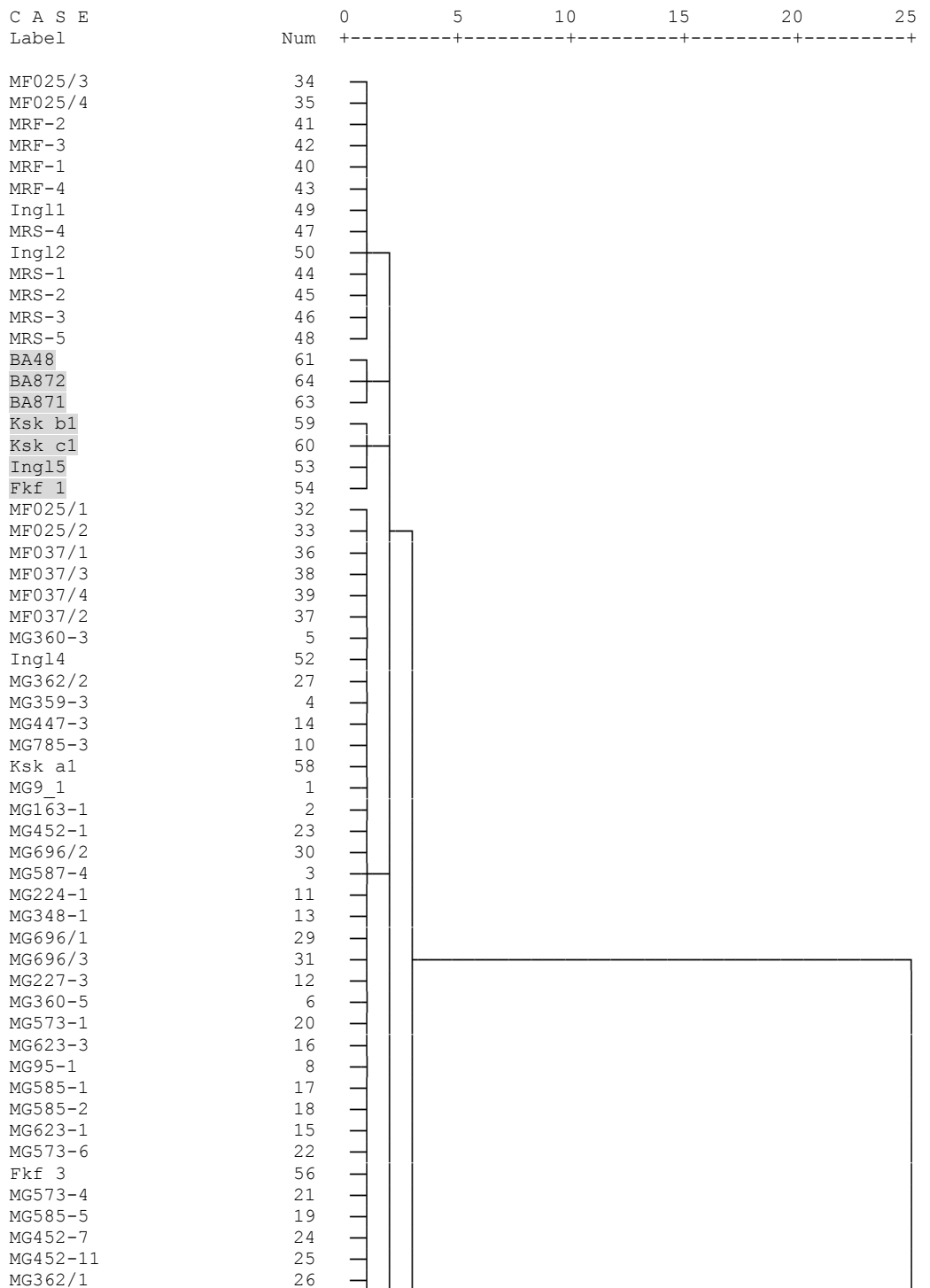
Anhang 4

Ergebnisse der Clusteranalyse

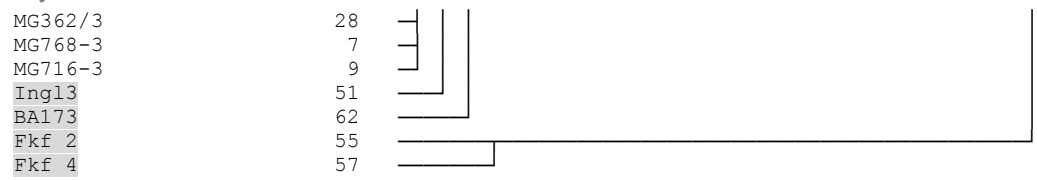
56:Fkf 3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
57:Fkf 4	11	10	9	8	7	6	6	5	4	4	3
58:Ksk a1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
59:Ksk b1	12	11	10	9	8	7	4	3	1	1	1
60:Ksk c1	12	11	10	9	8	7	4	3	1	1	1
61:BA48	13	12	11	10	9	8	7	6	5	2	1
62:BA173	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
63:BA871	13	12	11	10	9	8	7	6	5	2	1
64:BA872	13	12	11	10	9	8	7	6	5	2	1

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



Ergebnisse der Clusteranalyse



## Anhang 4 - 6: Ergebnisse der Clusteranalyse / Südliche Exporte

Cluster Membership												
Case	14 Clusters	13 Clusters	12 Clusters	11 Clusters	10 Clusters	9 Clusters	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters	
1:MG9_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2:MG163-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
3:MG587-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
4:MG359-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
5:MG360-3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
6:MG360-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
7:MG768-3	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	
8:MG95-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
9:MG716-3	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	
10:MG785-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
11:MG224-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
12:MG227-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
13:MG348-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
14:MG447-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
15:MG623-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
16:MG623-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
17:MG585-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
18:MG585-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
19:MG585-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
20:MG573-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
21:MG573-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
22:MG573-6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
23:MG452-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
24:MG452-7	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	
25:MG452-11	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	
26:MG362/1	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	
27:MG362/2	4	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
28:MG362/3	3	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	
29:MG696/1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
30:MG696/2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
31:MG696/3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
32:MF025/1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
33:MF025/2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
34:MF025/3	5	4	4	3	3	2	1	1	1	1	1	
35:MF025/4	5	4	4	3	3	2	1	1	1	1	1	
36:MF037/1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
37:MF037/2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
38:MF037/3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
39:MF037/4	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
40:MRF-1	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	
41:MRF-2	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	
42:MRF-3	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	
43:MRF-4	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	
44:MRS-1	7	6	6	5	4	3	2	2	2	1	1	
45:MRS-2	7	6	6	5	4	3	2	2	2	1	1	
46:MRS-3	7	6	6	5	4	3	2	2	2	1	1	
47:MRS-4	7	6	6	5	4	3	2	2	2	1	1	
48:MRS-5	7	6	6	5	4	3	2	2	2	1	1	
49:Hed1	8	7	7	6	5	4	3	3	3	2	2	
50:Hed2	9	8	8	7	6	5	4	4	4	3	2	
51:Hed3	10	9	9	8	7	6	5	5	5	4	3	
52:Hed4	11	10	10	9	8	7	6	3	3	2	2	
53:Hed5	5	4	4	3	3	2	1	1	1	1	1	
54:Botz 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

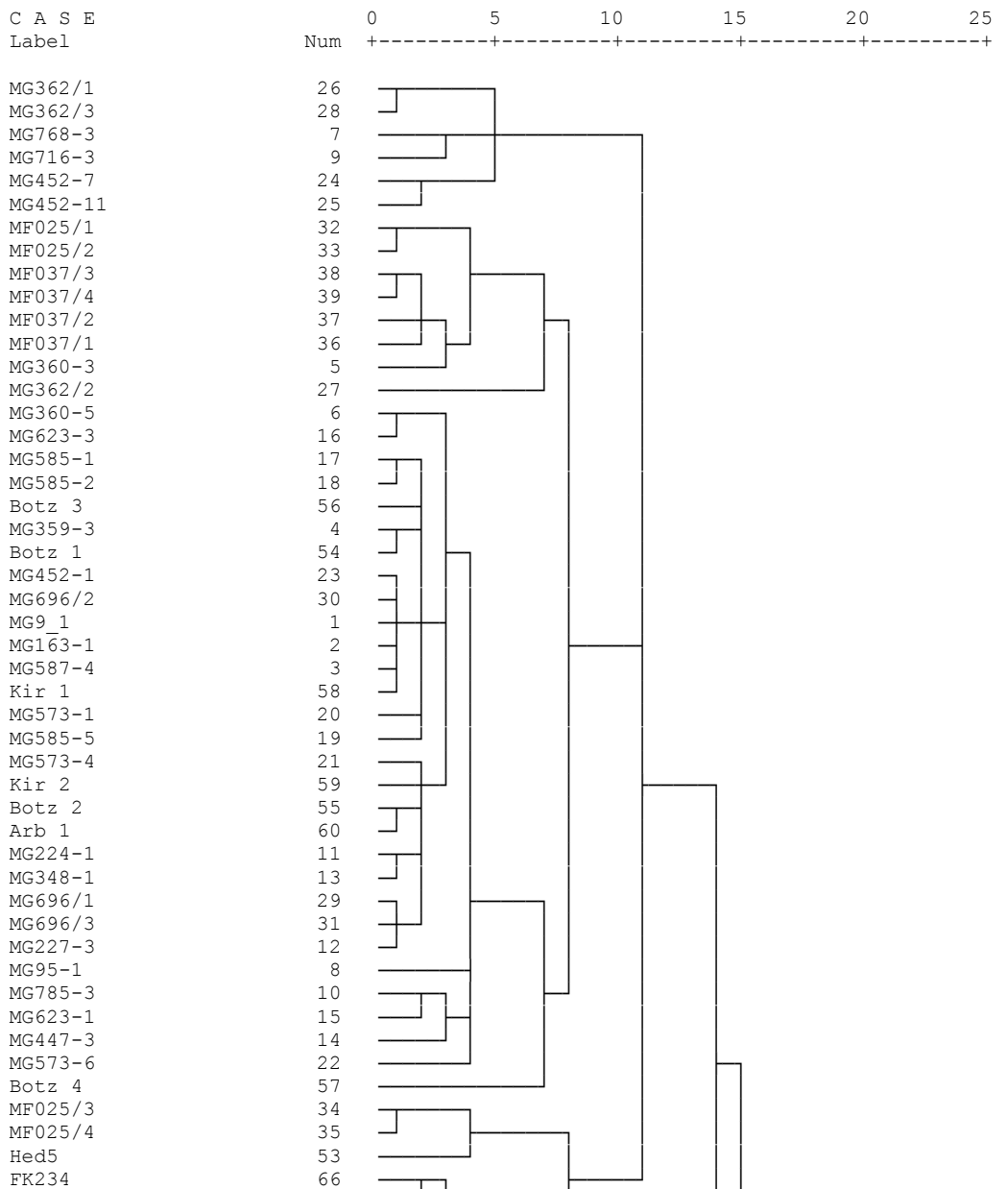
Anhang 4

Ergebnisse der Clusteranalyse

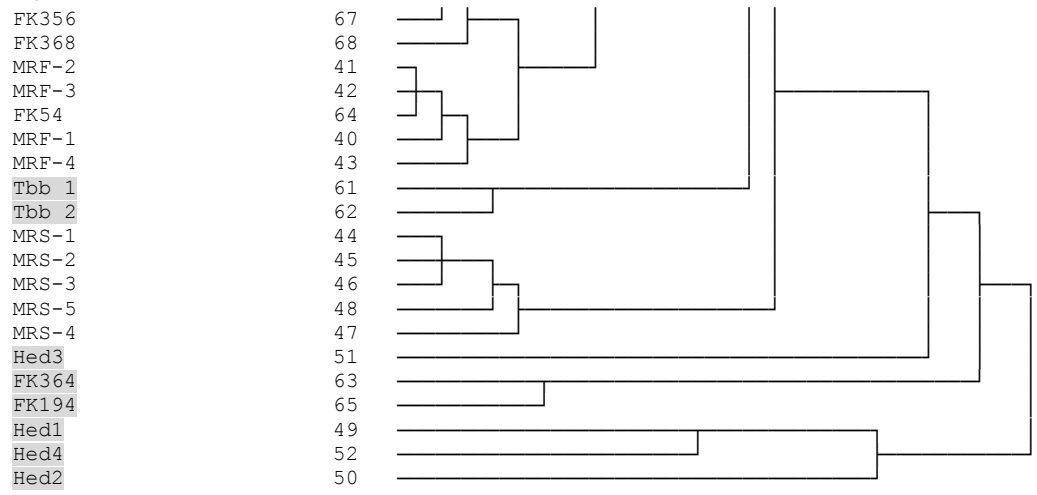
55:Botz 2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
56:Botz 3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
57:Botz 4	12	11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
58:Kir 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
59:Kir 2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
60:Arb 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
61:Tbb 1	13	12	11	10	9	8	7	6	1	1	1	1
62:Tbb 2	13	12	11	10	9	8	7	6	1	1	1	1
63:FK364	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	4
64:FK54	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	1
65:FK194	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	4
66:FK234	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	1
67:FK356	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	1
68:FK368	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	1

\*\*\*\*\* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \*\*\*\*\*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



Ergebnisse der Clusteranalyse



**Anhang 4 - 7: Ergebnisse der Clusteranalyse / Südwestliche Exporte**

Case	Cluster Membership										
	14 Clusters	13 Clusters	12 Clusters	11 Clusters	10 Clusters	9 Clusters	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1
8:MG95-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	4	4	4	3	3	3	2	2	2	1	1
10:MG785-3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15:MG623-1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
22:MG573-6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1
25:MG452-11	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1
26:MG362/1	5	5	5	4	4	3	2	2	2	1	1
27:MG362/2	6	6	5	4	4	3	2	2	2	1	1
28:MG362/3	5	5	5	4	4	3	2	2	2	1	1
29:MG696/1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
32:MF025/1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
33:MF025/2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
34:MF025/3	7	7	6	5	5	4	3	3	1	1	1
35:MF025/4	7	7	6	5	5	4	3	3	1	1	1
36:MF037/1	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
37:MF037/2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
38:MF037/3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
39:MF037/4	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
40:MRF-1	8	8	7	6	5	4	3	3	1	1	1
41:MRF-2	8	8	7	6	5	4	3	3	1	1	1
42:MRF-3	8	8	7	6	5	4	3	3	1	1	1
43:MRF-4	9	7	6	5	5	4	3	3	1	1	1
44:MRS-1	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2	2
45:MRS-2	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2	2
46:MRS-3	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2	2
47:MRS-4	9	7	6	5	5	4	3	3	1	1	1
48:MRS-5	10	9	8	7	6	5	4	4	3	2	2
49:Völk	11	10	9	8	7	6	5	5	4	3	3
50:Mdl 1	12	11	10	9	8	7	6	1	1	1	1
51:Mdl 2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
52:Mdl 3	5	5	5	4	4	3	2	2	2	1	1
53:Mdl 4	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	2
54:Mdl 5	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1

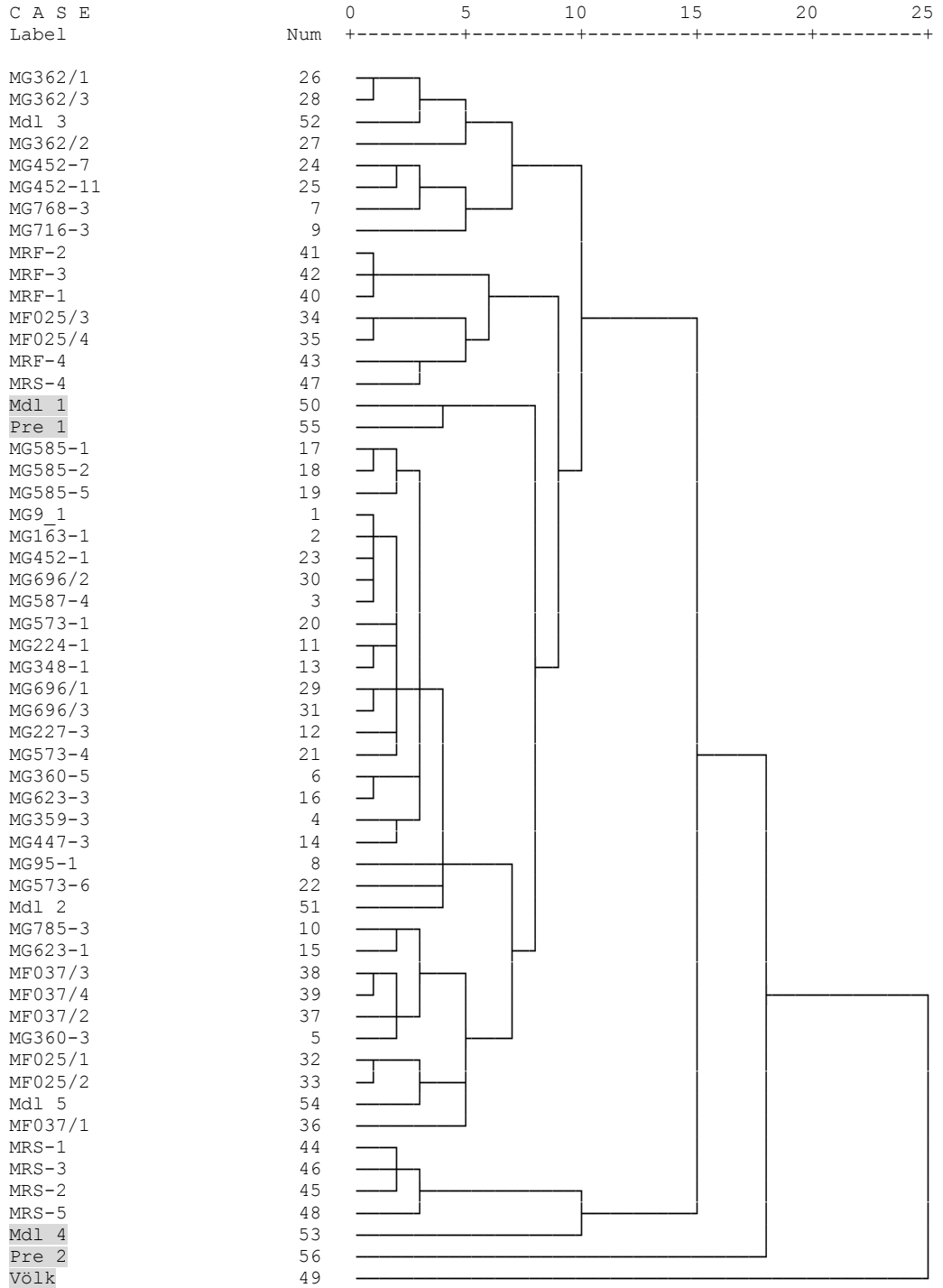
Anhang 4

Ergebnisse der Clusteranalyse

55:Pre 1	12	11	10	9	8	7	6	1	1	1	1
56:Pre 2	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine

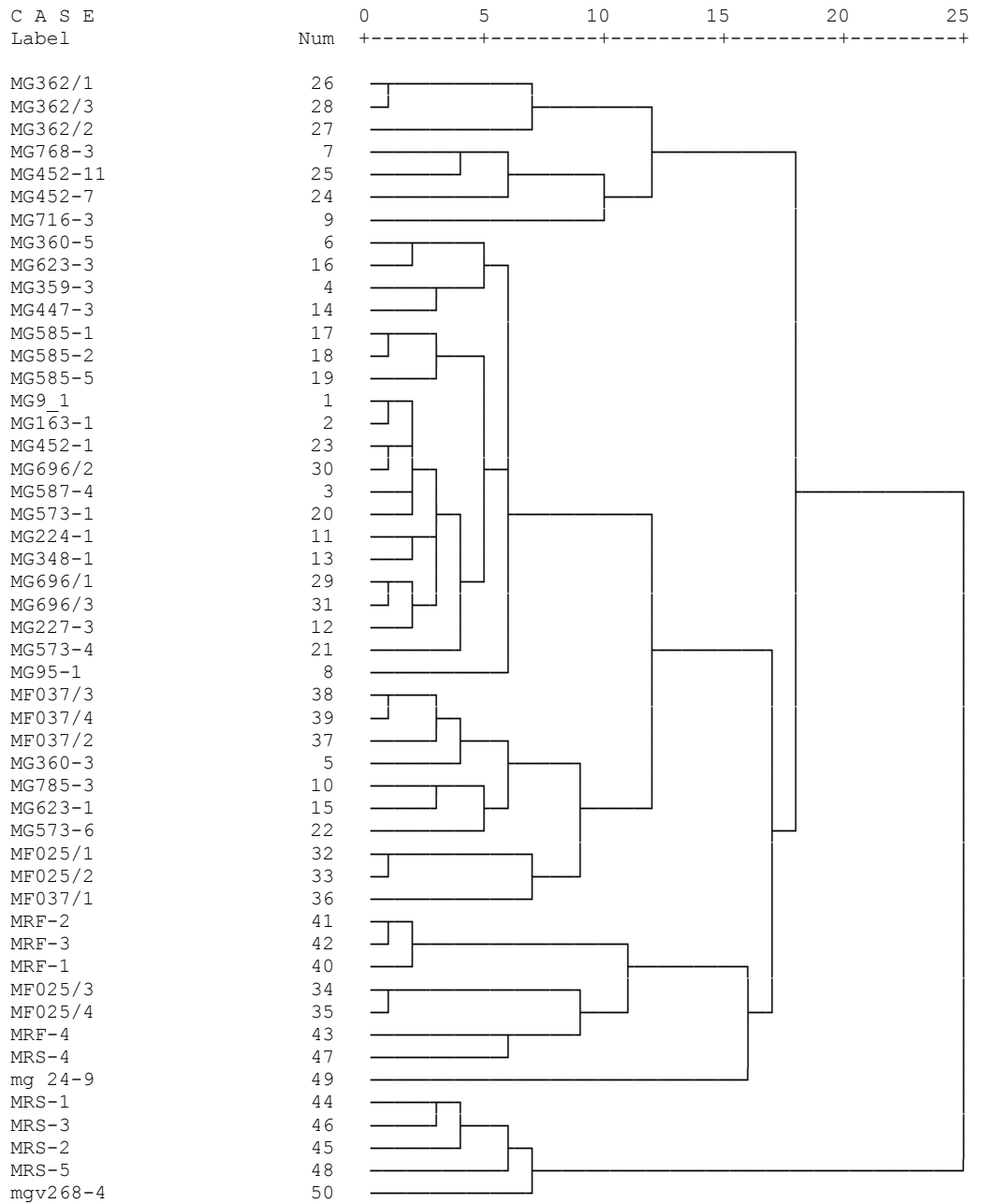


**Anhang 4 - 8: Ergebnisse der Clusteranalyse /Zwei Proben des Mayener Gräberfelds**

Cluster Membership					
Case	8 Clusters	7 Clusters	6 Clusters	5 Clusters	4 Clusters
1:MG9_1	1	1	1	1	1
2:MG163-1	1	1	1	1	1
3:MG587-4	1	1	1	1	1
4:MG359-3	1	1	1	1	1
5:MG360-3	2	2	1	1	1
6:MG360-5	1	1	1	1	1
7:MG768-3	3	3	2	2	2
8:MG95-1	1	1	1	1	1
9:MG716-3	3	3	2	2	2
10:MG785-3	2	2	1	1	1
11:MG224-1	1	1	1	1	1
12:MG227-3	1	1	1	1	1
13:MG348-1	1	1	1	1	1
14:MG447-3	1	1	1	1	1
15:MG623-1	2	2	1	1	1
16:MG623-3	1	1	1	1	1
17:MG585-1	1	1	1	1	1
18:MG585-2	1	1	1	1	1
19:MG585-5	1	1	1	1	1
20:MG573-1	1	1	1	1	1
21:MG573-4	1	1	1	1	1
22:MG573-6	2	2	1	1	1
23:MG452-1	1	1	1	1	1
24:MG452-7	3	3	2	2	2
25:MG452-11	3	3	2	2	2
26:MG362/1	4	4	3	2	2
27:MG362/2	4	4	3	2	2
28:MG362/3	4	4	3	2	2
29:MG696/1	1	1	1	1	1
30:MG696/2	1	1	1	1	1
31:MG696/3	1	1	1	1	1
32:MF025/1	2	2	1	1	1
33:MF025/2	2	2	1	1	1
34:MF025/3	5	5	4	3	3
35:MF025/4	5	5	4	3	3
36:MF037/1	2	2	1	1	1
37:MF037/2	2	2	1	1	1
38:MF037/3	2	2	1	1	1
39:MF037/4	2	2	1	1	1
40:MRF-1	6	5	4	3	3
41:MRF-2	6	5	4	3	3
42:MRF-3	6	5	4	3	3
43:MRF-4	5	5	4	3	3
44:MRS-1	7	6	5	4	4
45:MRS-2	7	6	5	4	4
46:MRS-3	7	6	5	4	4
47:MRS-4	5	5	4	3	3
48:MRS-5	7	6	5	4	4
49:mg 24-9	8	7	6	5	3
50:mgv268-4	7	6	5	4	4

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

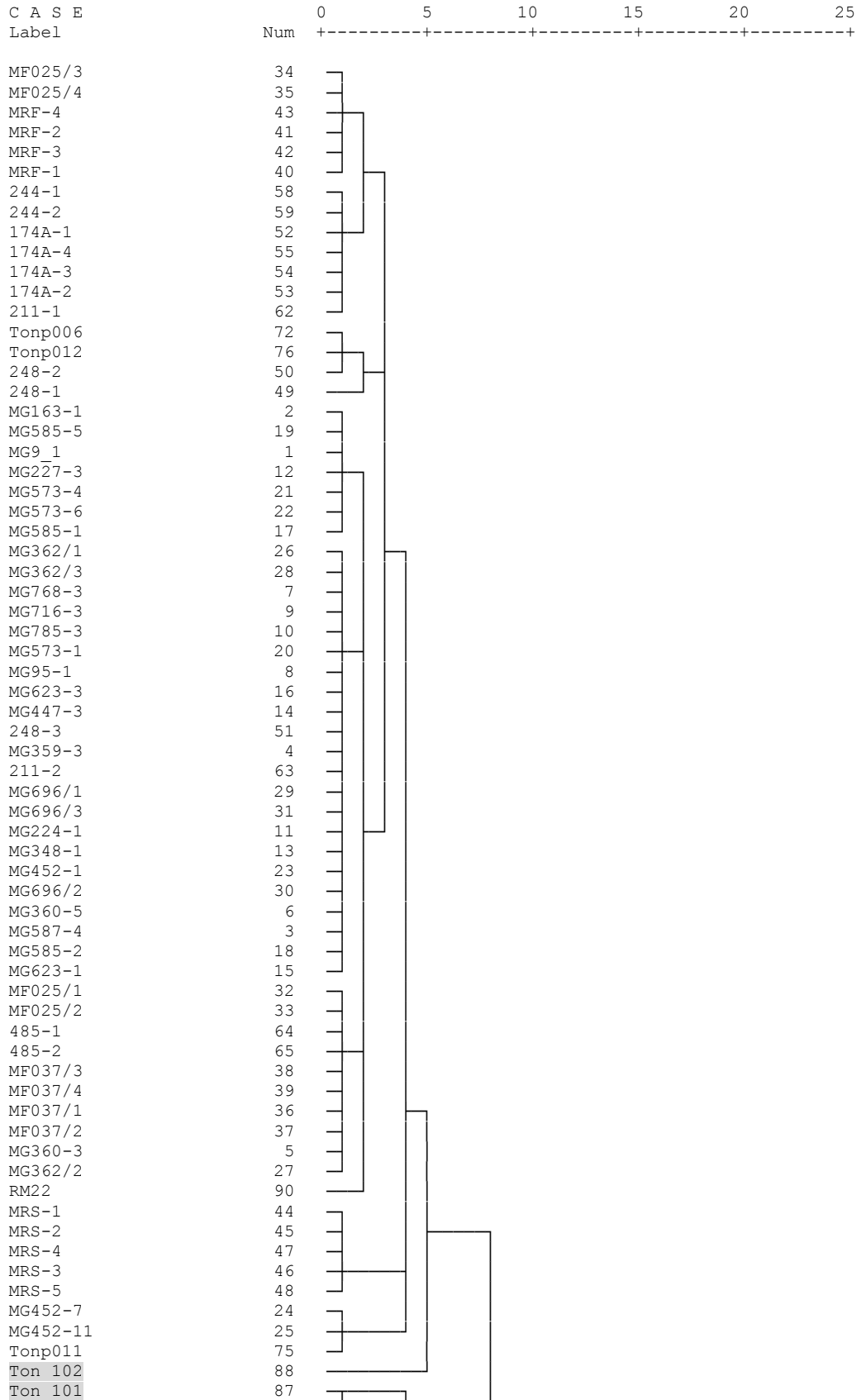
Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



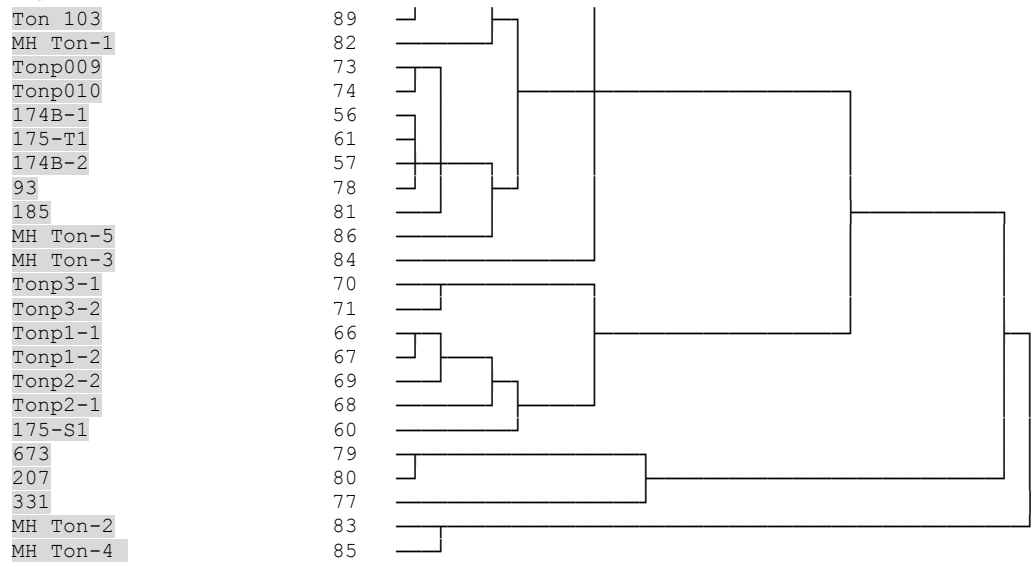
**Anhang 4 - 9: Ergebnisse der Clusteranalyse / Tonproben**

\* \* \* \* \* H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S \* \* \* \* \*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)  
Rescaled Distance Cluster Combine



Ergebnisse der Clusteranalyse



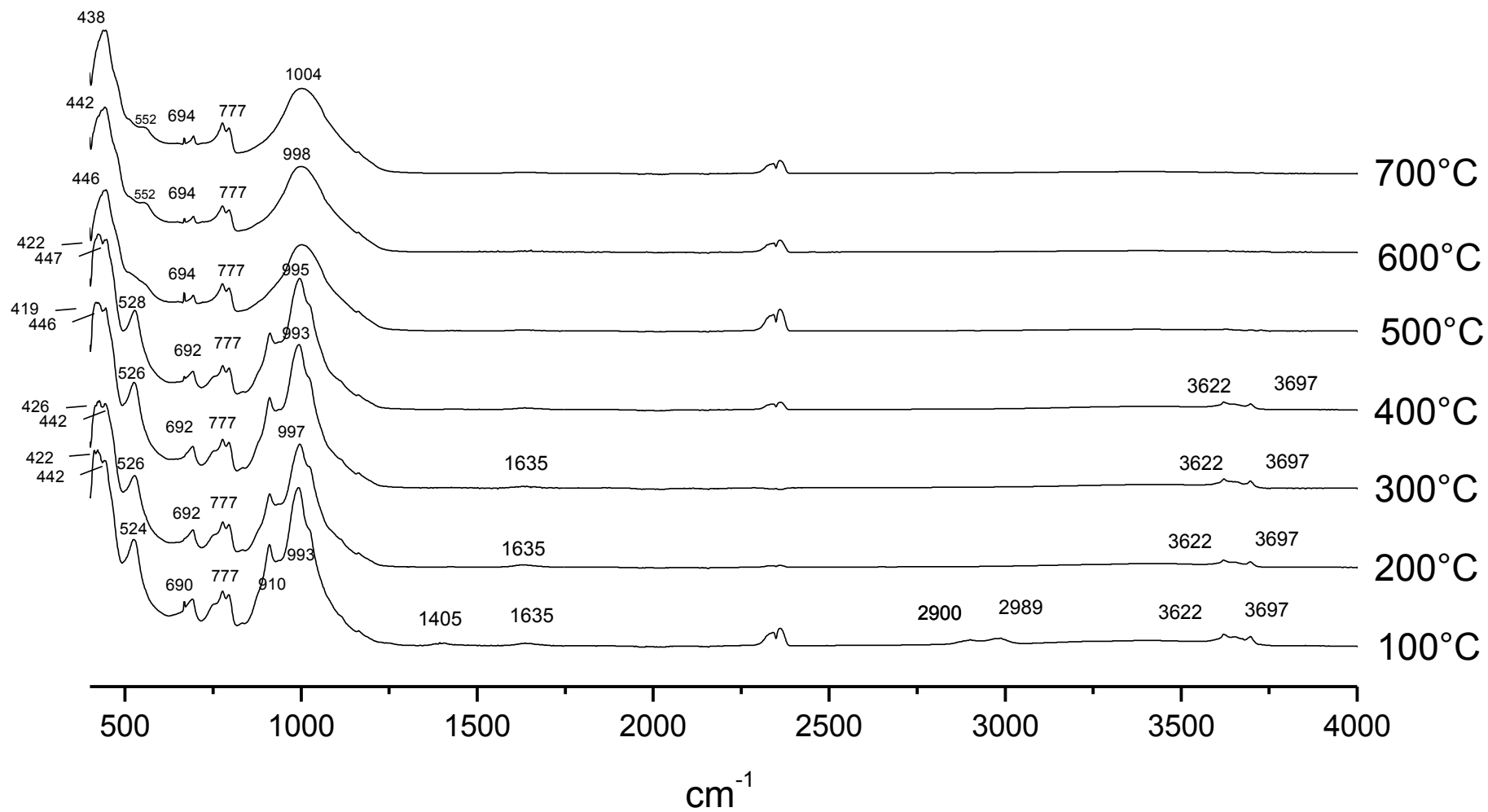


Diagramm 14: IR-Spektren der gebrannten Keramikplätzchen von 100  $^{\circ}\text{C}$  bis 700  $^{\circ}\text{C}$ .

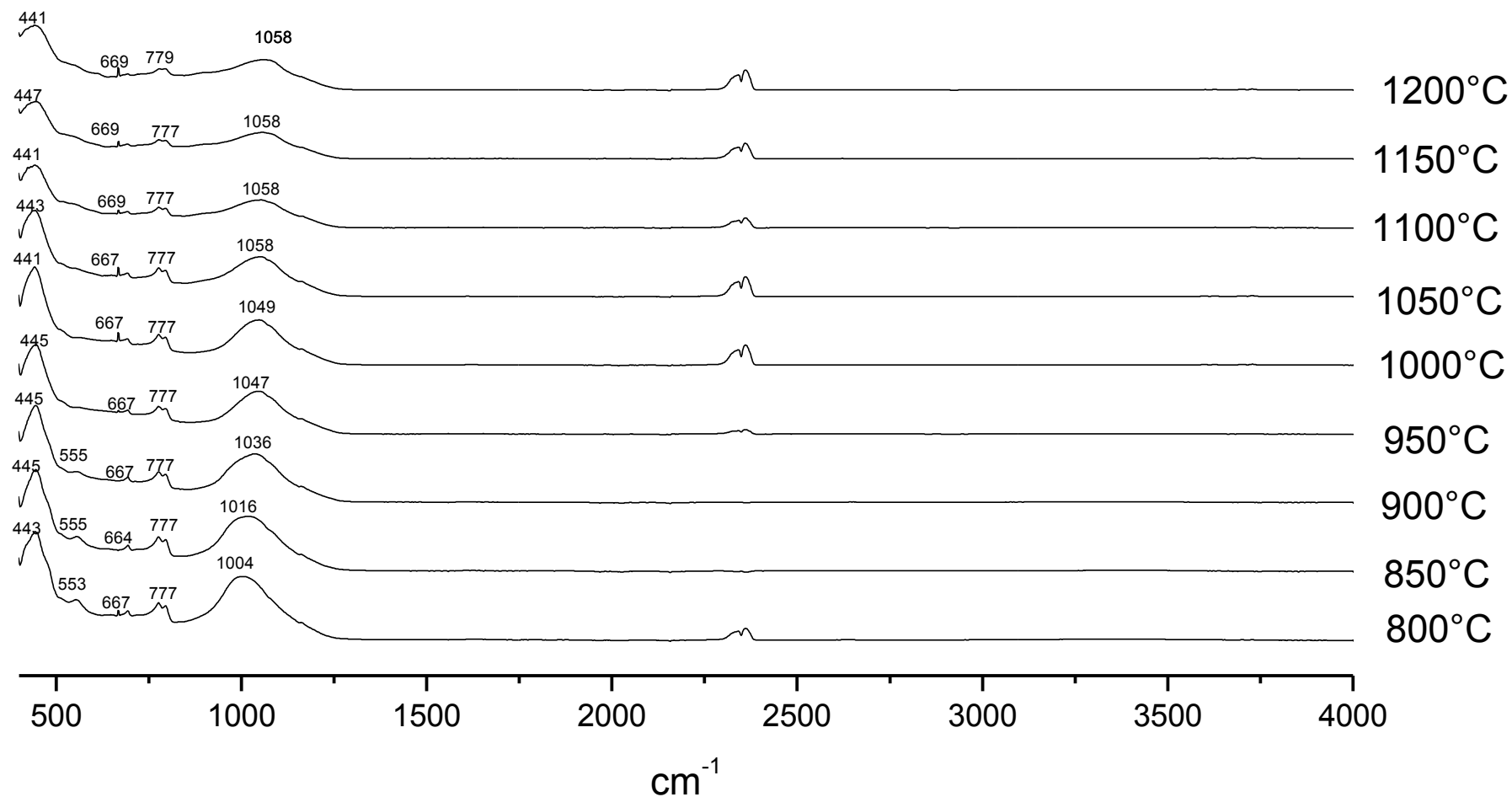


Diagramm 15: IR-Spektren der gebrannten Keramikplätzchen von 800  $^{\circ}\text{C}$  bis 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

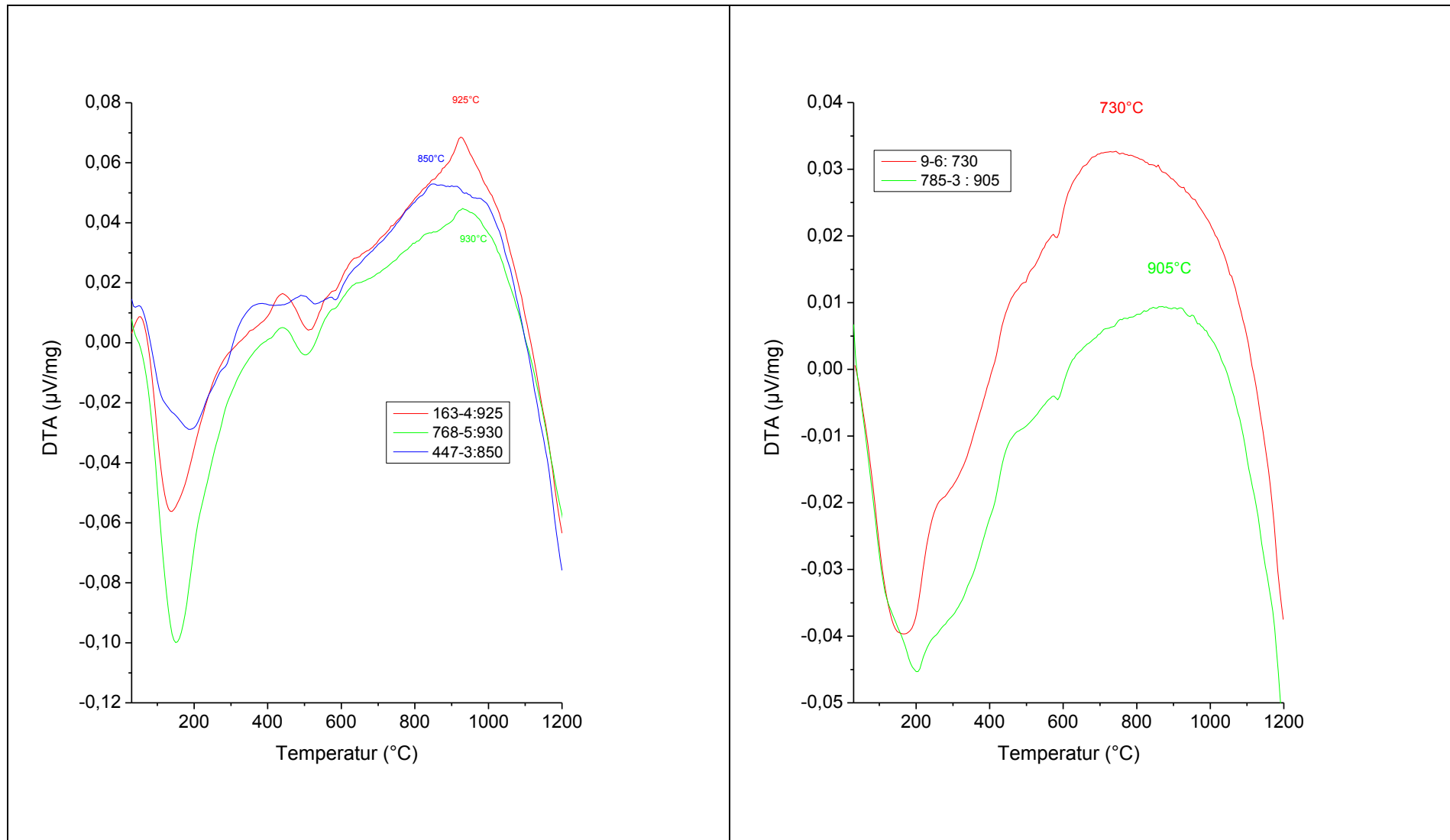


Diagramm 16: DTA-Aufnahme von Proben 163-4, 768-5 und 447-3.

Diagramm 17: DTA-Aufnahme von Proben 9-6 und 785-3.

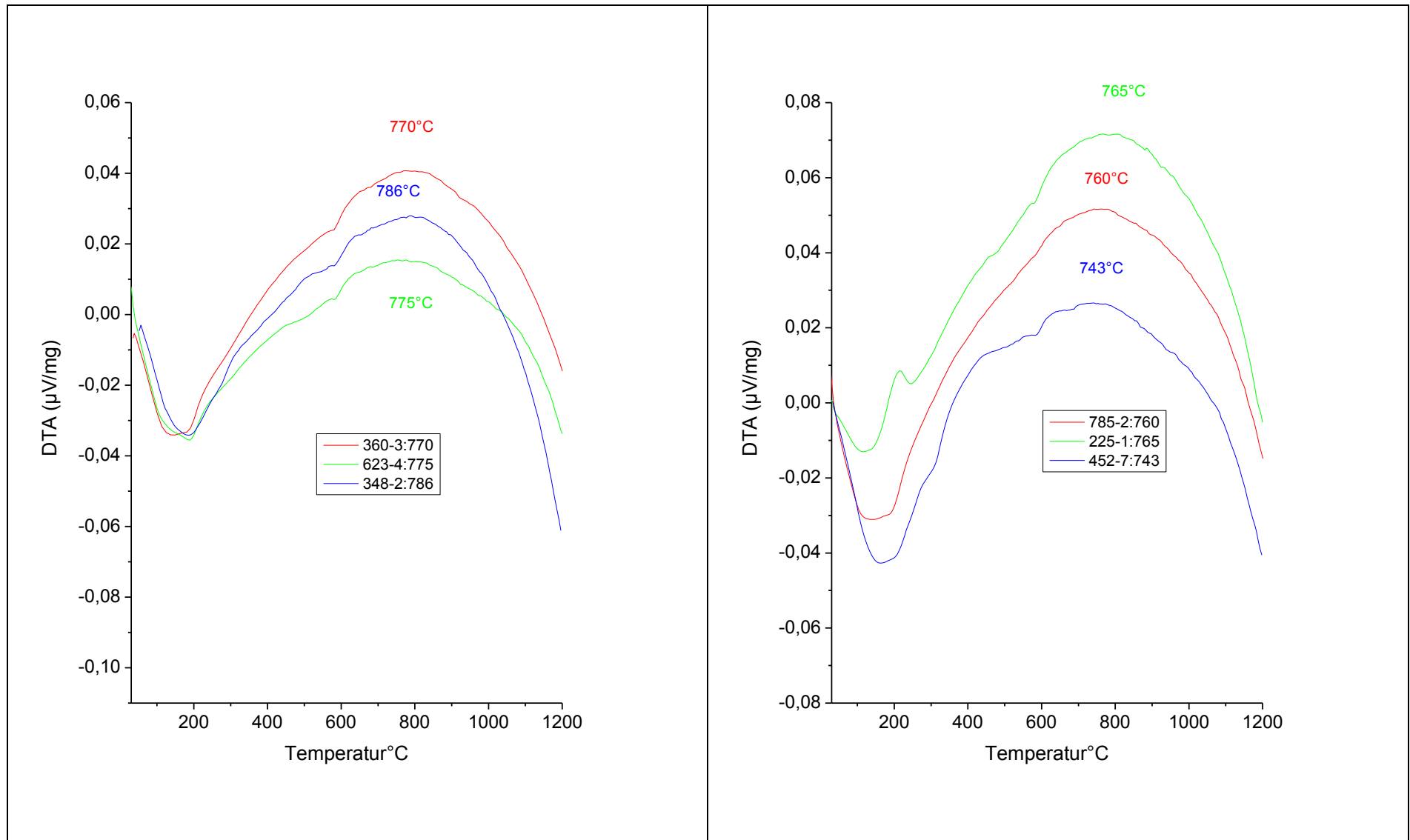


Diagramm 18: DTA-Aufnahme von Proben 360-3, 623-4 und 348-2.

Diagramm 19: DTA-Aufnahme von Proben 785-2, 225-1 und 452-7.