

## Ergebnisse der chemischen Analyse von Steinzeug aus dem Rheinland

ANETTE ROTHER, Arbeitsgruppe Archäometrie, Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie, Fabeckstraße 34 – 36, 1000 Berlin 33

### Zusammenfassung

Aus Pingsdorf und Siegburg im Rheinland wurden neun Steinzeugproben aus früher Produktion chemisch analysiert. Die Pingsdorfer Ware stammt aus dem 12./13. Jahrhundert, die Siegburger Ware wurde im 15. Jahrhundert hergestellt. Die Analysen wurden mit Hilfe des Röntgenfluoreszenz-Verfahrens ausgeführt. Damit wurden 10 Haupt- und 14 Spuren- bzw. Nebenelemente bestimmt. Einzelne Elementkonzentrationen sind in Variationsdiagrammen dargestellt, wobei Elemente, die in den Tonen enthalten sind, mit Elementen, die durch die Magerung in die Keramik kommen, kombiniert wurden. Auf diese Weise läßt sich die Homogenität einer Lagerstätte beschreiben, um Tone verschiedener Herkunft gegeneinander abzugrenzen. Dies gelang im Falle der hier untersuchten Keramiken eindeutig, da sich die Siegburger Ware durch hohe Kalium-, Rubidium- und Titanwerte bei niederen Kalzium- und Eisengehalten auszeichnet, wodurch sie sich von der etwas inhomogenen Pingsdorfer Ware unterscheidet.

### Abstract

From Pingsdorf and Siegburg in the Rheinland nine early samples of stone ware have been analyzed. The material from Pingsdorf dates from the 12/13<sup>th</sup> century, the objects from Siegburg were made in the 15<sup>th</sup> century. The analysis have been made by means of X-ray fluorescence. Altogether 10 main elements and 14 trace elements have been determined quantitatively. Concentrations of some relevant elements have been evaluated by means of variation diagrams, where elements from the clay matrix are combined with elements brought into the ceramic material by the temper. By that technique, the homogeneity of a clay deposit can be estimated with the aim to characterize clays of different origins. With respect to the pottery of Pingsdorf and Siegburg this separation was possible, since the material of Siegburg is characterized by high amounts of potassium, rubidium and titanium and low concentrations of calcium and iron, which differ from the more inhomogenous material from Pingsdorf.

Sowohl die Hauptelementzusammensetzungen als auch die Spurenelementmuster sind geeignet, Keramik verschiedener Herkunft zu charakterisieren und sichere Unterscheidungen zu ermöglichen.

Das untersuchte Material umfaßte 9 Steinzeug-Proben. Die 10 in der Keramik enthaltenen Hauptelemente und 14 Spuren- und Nebenelemente wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (wellenlängendispersiv) im Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Arbeitsgruppe Archäometrie, bestimmt (Ergebnis siehe Analysen-Tabelle).

Als Auswertungsmethode von röntgenfluoreszenzspektrometrisch ermittelten Elementkonzentrationen sind Variationsdiagramme besonders anschaulich. Anhand von Varia-

tionsdiagrammen können die untersuchten keramischen Scherben aus den Produktionsstätten Pingsdorf (12. und 13. Jh.) und Siegburg (15. Jh.) chemisch unterschieden werden. Man wählt z. B. Kombinationen der in Tonmineralien enthaltenen Haupt- und Nebenelemente wie  $K_2O$  und  $Fe_2O_3$  mit solchen, die mit den Magerungsbestandteilen eingeführt wurden wie  $CaO$  und  $TiO_2$ . Eine auffällige Streuung innerhalb einer Gruppe kann auf Variationen im Rohton zurückgeführt werden (Inhomogenitäten der Tonlagerstätte).

Aus den Analysenergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Eine chemische Trennung der Waren aus den Produktionsstätten Pingsdorf und Siegburg wird durch spezifische Elementvergleiche ( $Fe_2O_3 - CaO$ ,  $TiO_2 - Fe_2O_3$ ,  $TiO_2 - K_2O$ ) möglich (siehe Variationsdiagramme). Typisches Merkmal der Keramik aus Siegburg sind niedrige  $CaO$ - und  $Fe_2O_3$ -Gehalte und hohe  $K_2O$ -,  $Rb$ - und  $TiO_2$ -Gehalte. Es sind insbesondere  $K_2O$ -Gehalte von 2,4 bis 2,8 Gew.-%,  $Rb$ -Gehalte von 174 bis 183 ppm und  $TiO_2$ -Gehalte von 1,8 Gew.-%.

Da die  $TiO_2$ - und  $Fe_2O_3$ -Konzentrationen für die Scherben, die nach E. HÄHNEL wohl aus Pingsdorf kommen, eine hohe Streubreite haben ( $TiO_2$ : 1069 bis 1999 Gew.-%,  $Fe_2O_3$ : 1,74 bis 2,88 Gew.-%), wurden die Mittelwerte von sicheren Referenzgruppen aus Pingsdorf – Ofenmaterial – (aus eigenen Analysen) und Siegburg (nach mündlichen Mitteilungen) zu Vergleichszwecken herangezogen.

Die Mittelwerte für die Ti-reiche Gruppe (7 Scherben) aus Pingsdorf liegt um  $1,68 \pm 0,2$  Gew.-%  $TiO_2$  und für  $Fe_2O_3$ :  $2,2 \pm 0,5$  Gew.-%.

Die Mittelwerte für die Ti-arme Gruppe (47 Scherben) aus Pingsdorf liegt im Bereich um  $1,11 \pm 0,3$  Gew.-%  $TiO_2$  und für  $Fe_2O_3$ :  $3,13 \pm 0,2$  Gew.-%.

*Tabelle für die Mittelwerte Siegburger Steinzeug:*

Probenanzahl	$TiO_2$	$Fe_2O_3$
3	1,81	1,14
7	1,5	1,35
3	1,7	1,71
6	1,87	1,02

Meiner Meinung nach können die 9 Steinzeug-Proben vorläufig in vier Gruppen geteilt werden (siehe Tabelle der Analysen-Daten im Anhang):

- Siegburger Gruppe mit den Proben-Nr.:
 

6446	74
6447	79 = 85/240,16
6448	80
6450	81 = 85/240,9

Diese 4 Scherben passen auch in die Gruppe der oben aufgelisteten Mittelwerte (unter Berücksichtigung der Streuung) der Referenzgruppe aus Siegburg.

- Pingsdorfer Gruppe mit den Proben-Nr.:
 

6445	73
6451	76 = 53

Diese Proben fallen in die Referenzgruppe (unter Berücksichtigung der Streuung) aus Pingsdorf.

3. Pingsdorf mit den Proben-Nr.:            6449    75 = 69  
    6452    78

4. Nicht einzuordnende Probe mit der Nr.: 6444    77 = 60

Die Probe 6444 fällt durch höchste SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>- und Zr-Gehalte und niedrigen K<sub>2</sub>O- und Rb-Gehalten auf. Dies ist wohl auf die Magerung zurückzuführen.

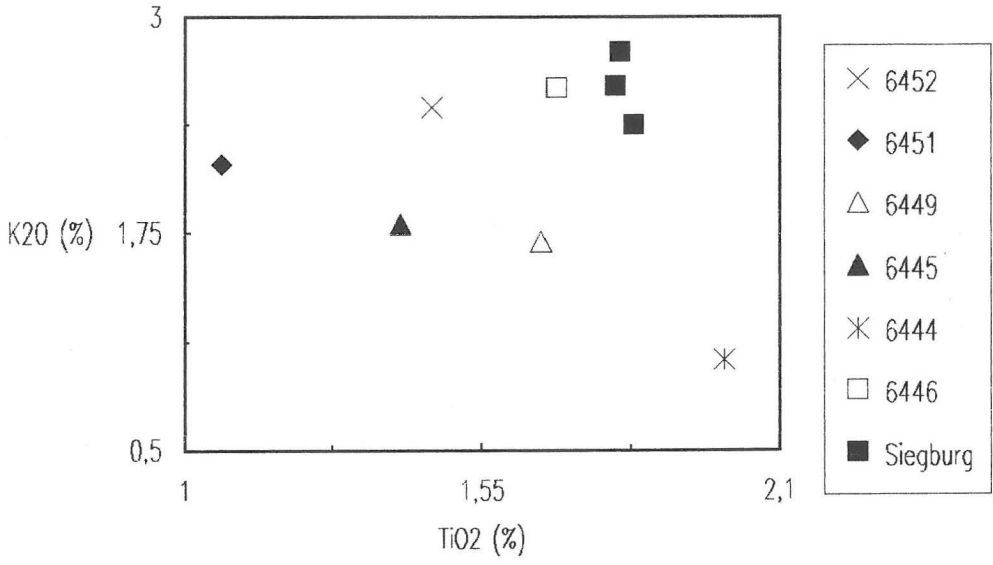
Für die Frage nach der Herkunft der Scherben ist die chemisch untersuchte Keramikauswahl sicher nicht ganz ausreichend für eine endgültige Aussage.

Das analysierte Steinzeug aus Siegburg (6447, 6448, 6450) bildet eine einheitlich zusammengesetzte Gruppe. Zu dieser Gruppe gehört wohl auch die Probe 6446, die nach E. HÄHNEL aus Pingsdorf stammt.

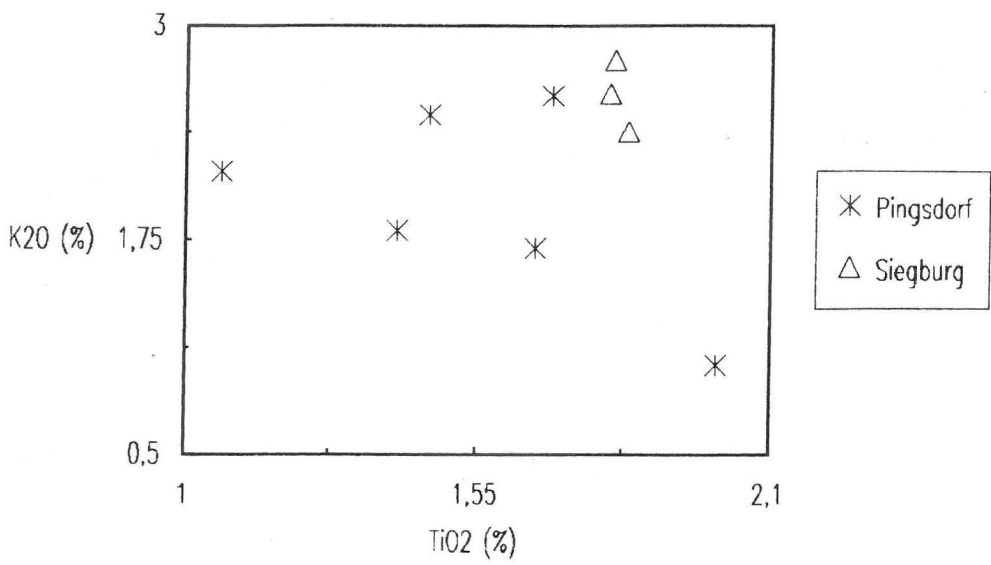
Die restlichen 5 Proben liegen außerhalb des Siegburger Hauptfeldes.

Probe	SiO <sub>2</sub>	TiO <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	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sn	Ba	La	Ce	Pb	Th	Gv	Summe
1. Gruppe		Siegburg																										
6446	66,71	1,689	25,97	1,92	,012	,56	,26	,20	2,59	,097	177,	176,	58,	7,	55,	183,	144,	27,	256,	43,	7,	481,	71,	139,	31,	21,	,05	99,66
6447	69,38	1,805	23,98	1,17	,006	,55	,15	,07	2,80	,088	143,	157,	27,	1,	24,	183,	159,	37,	282,	30,	15,	450,	76,	158,	32,	22,	,07	98,43
6448	72,46	1,831	21,10	1,23	,006	,52	,23	,15	2,38	,094	149,	154,	31,	6,	25,	183,	157,	40,	327,	33,	6,	438,	94,	141,	29,	25,	,44	97,56
6450	68,90	1,796	24,35	1,23	,006	,57	,26	,21	2,60	,079	161,	170,	45,	17,	42,	174,	129,	38,	289,	32,	15,	436,	80,	131,	32,	23,	,14	95,18
2. Gruppe		Pingsdorf																										
6445	72,78	1,399	20,43	2,21	,008	,79	,44	,07	1,80	,069	167,	137,	26,	7,	39,	127,	117,	28,	268,	24,	18,	249,	57,	88,	21,	16,	,04	99,35
6451	66,10	1,069	26,03	2,88	,016	,98	,60	,08	2,15	,085	219,	160,	47,	24,	80,	160,	128,	23,	169,	18,	1,	276,	80,	101,	34,	19,	,02	95,73
3. Gruppe		Pingsdorf?																										
6449	71,73	1,660	20,70	2,80	,019	,79	,46	,06	1,70	,089	160,	141,	42,	14,	63,	117,	129,	34,	335,	27,	9,	233,	57,	100,	25,	16,	,04	90,81
6452	71,18	1,458	22,18	1,60	,008	,52	,24	,25	2,48	,084	151,	145,	40,	7,	31,	155,	129,	28,	234,	32,	8,	433,	65,	115,	34,	18,	,08	94,93
4. Nicht einzuordnende Probe																												
6444	75,91	1,999	18,42	1,74	,008	,47	,34	,03	1,02	,073	133,	138,	25,	9,	22,	77,	122,	36,	437,	33,	12,	196,	57,	91,	17,	22,	,22	94,51

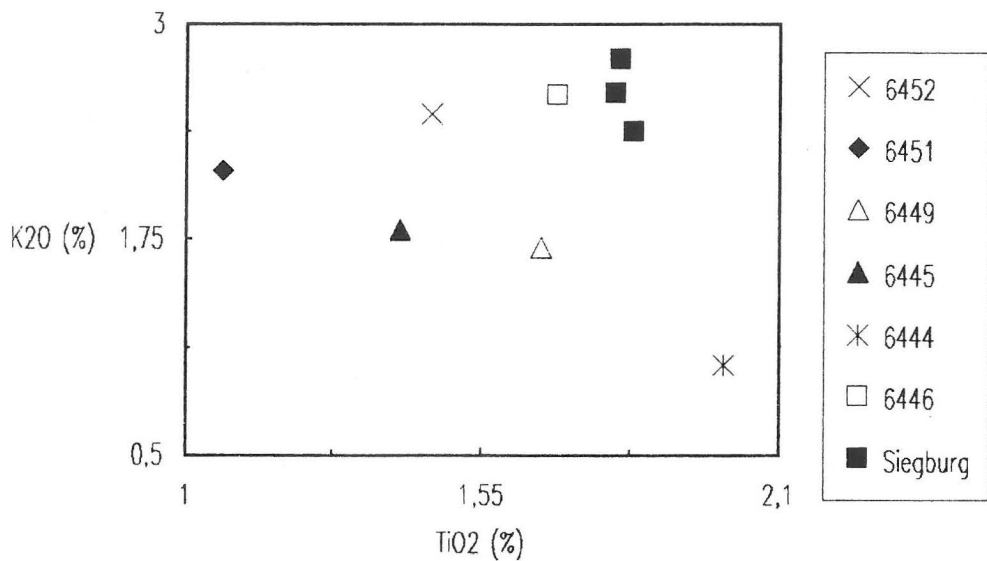
Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / K<sub>2</sub>O



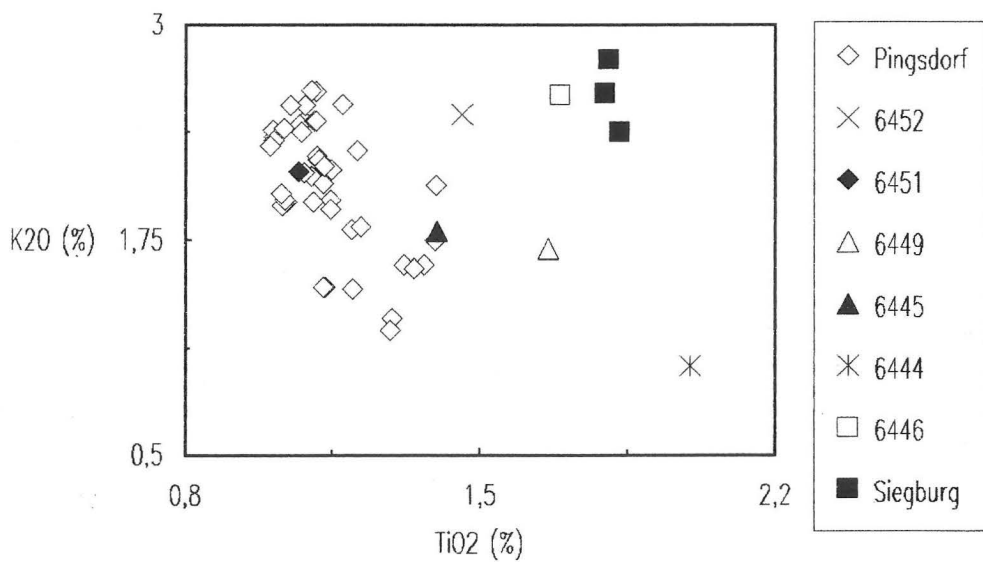
Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / K<sub>2</sub>O



Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / K<sub>2</sub>O

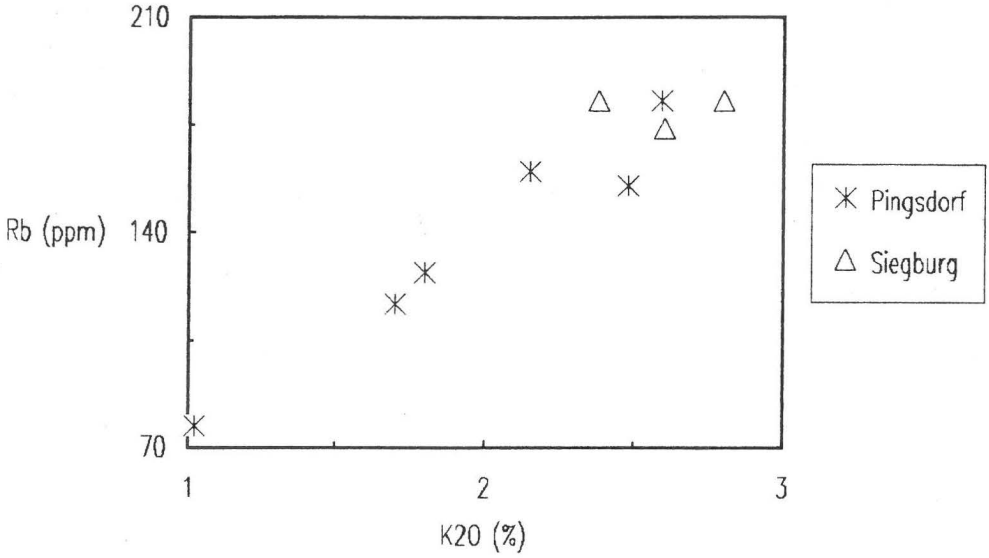


Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / K<sub>2</sub>O

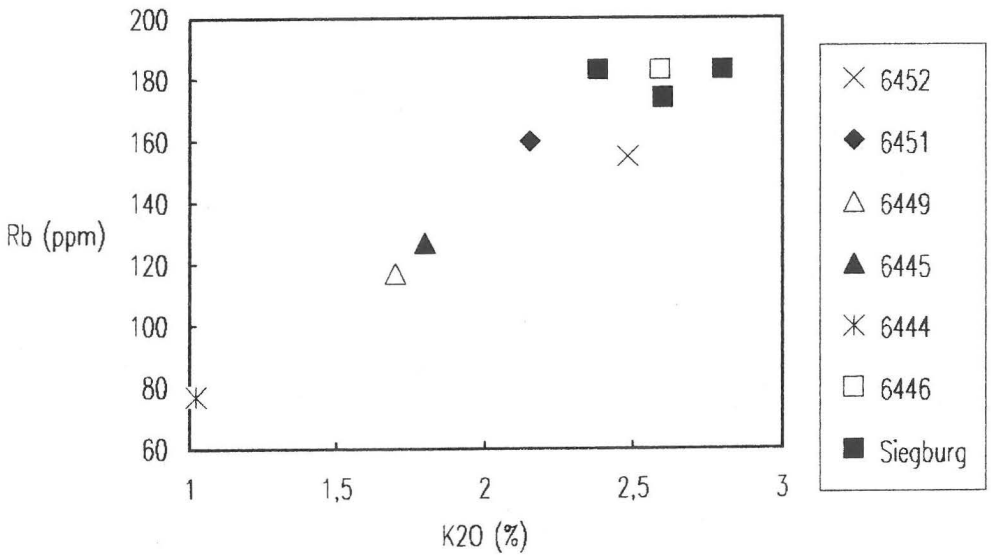




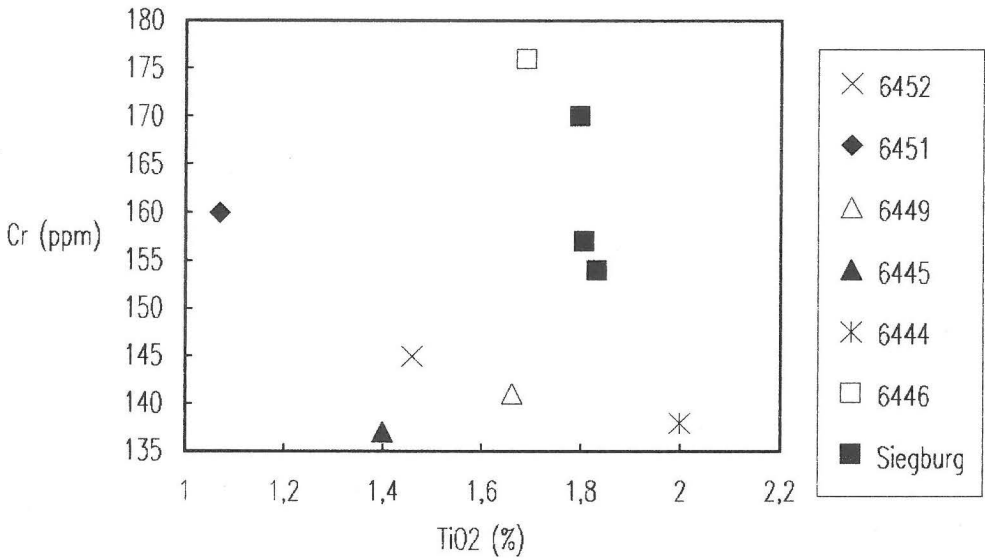
Variationsdiagramm K20 / Rb



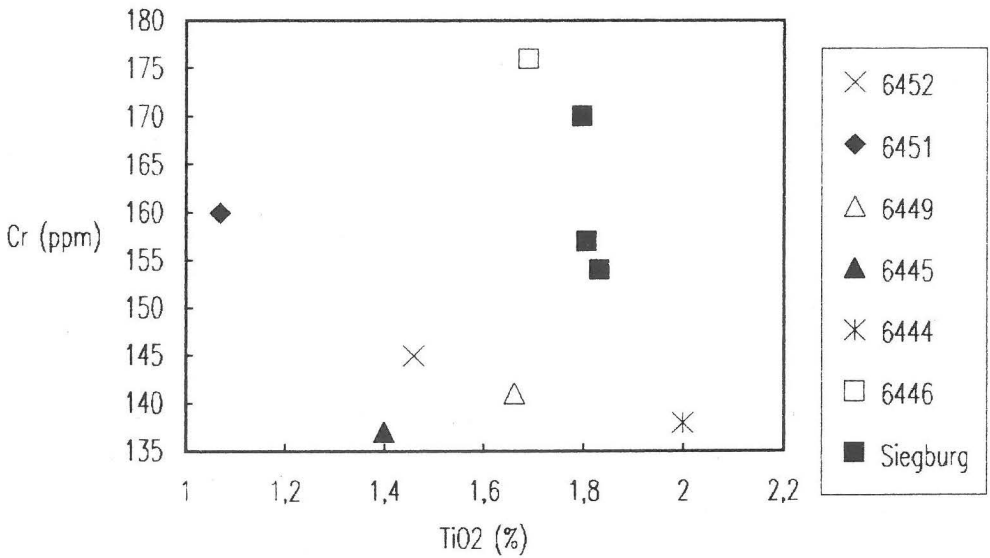
Variationsdiagramm K20 / Rb



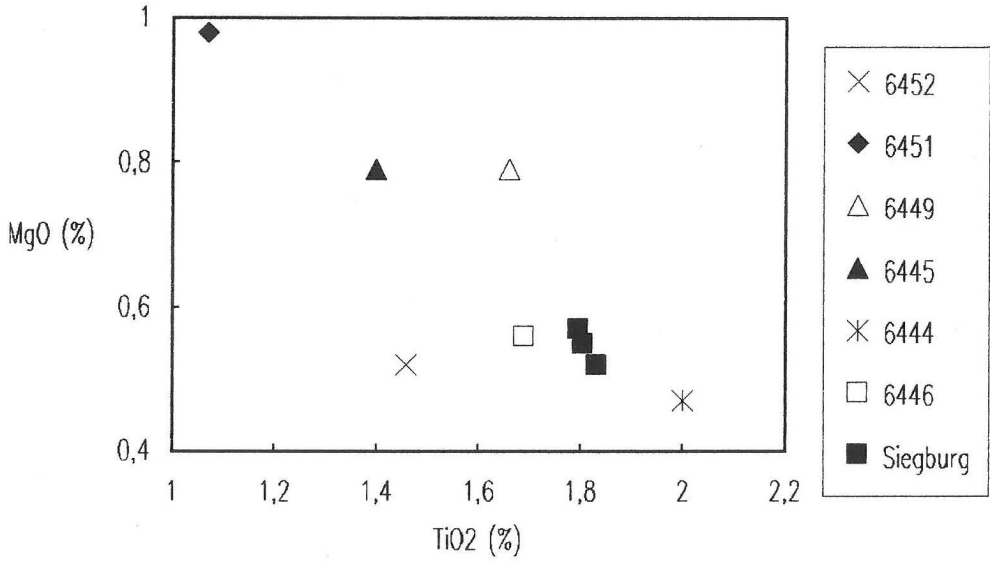
Variationsdiagramm TiO2 / Cr



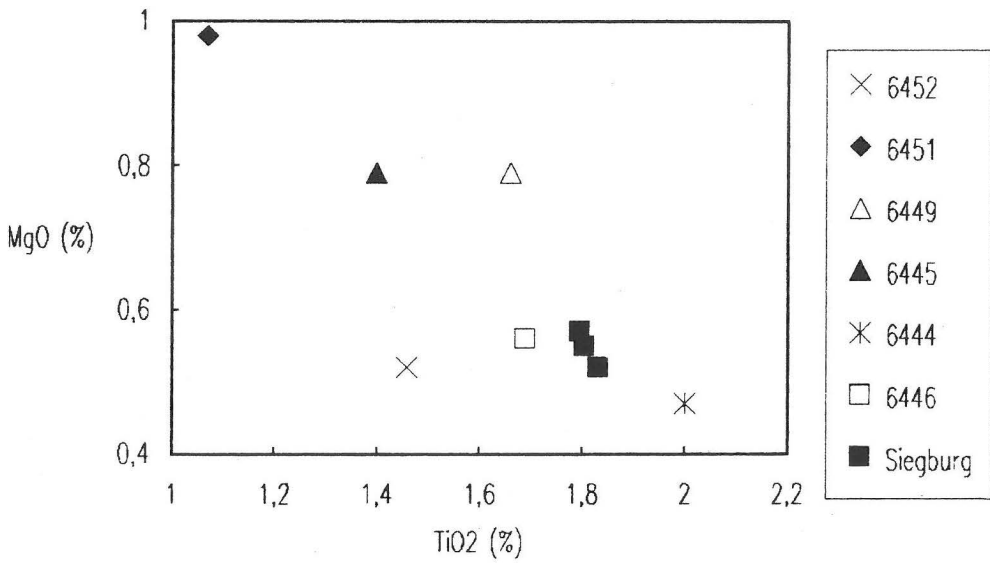
Variationsdiagramm TiO2 / Cr



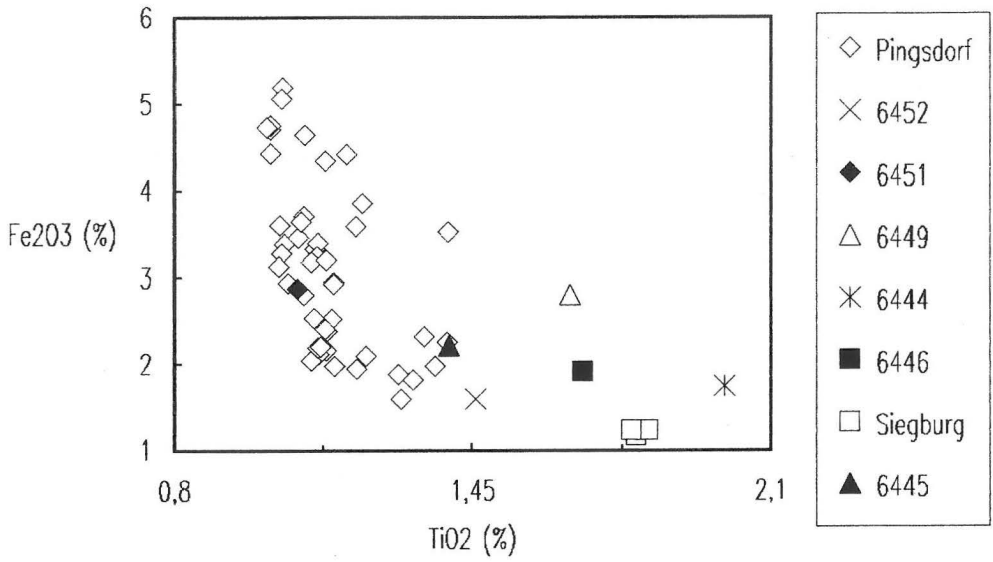
Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / MgO



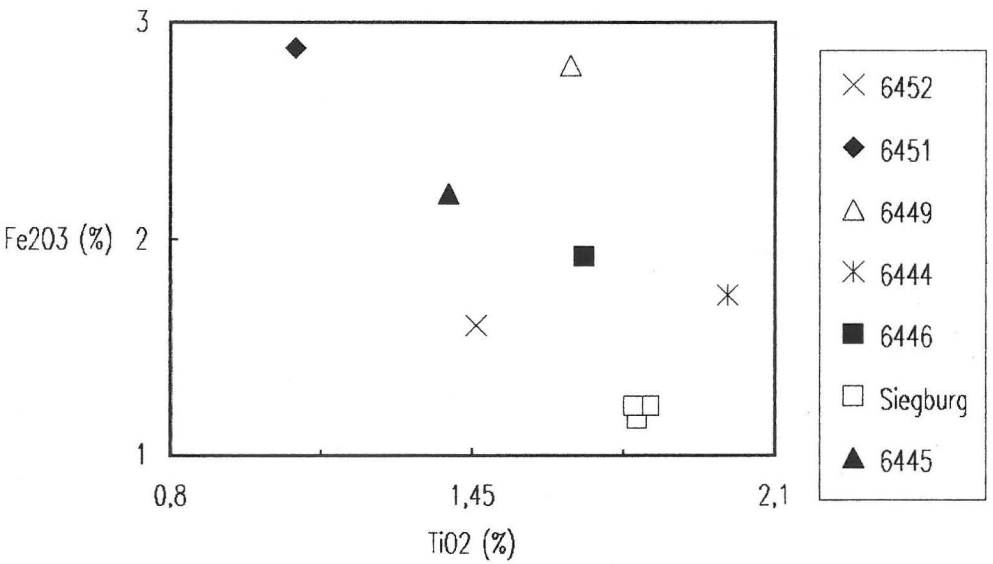
Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / MgO



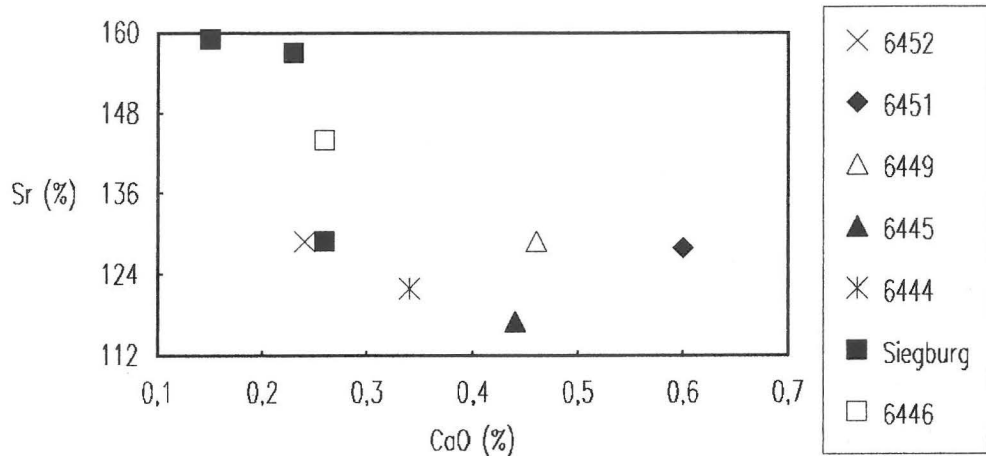
Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



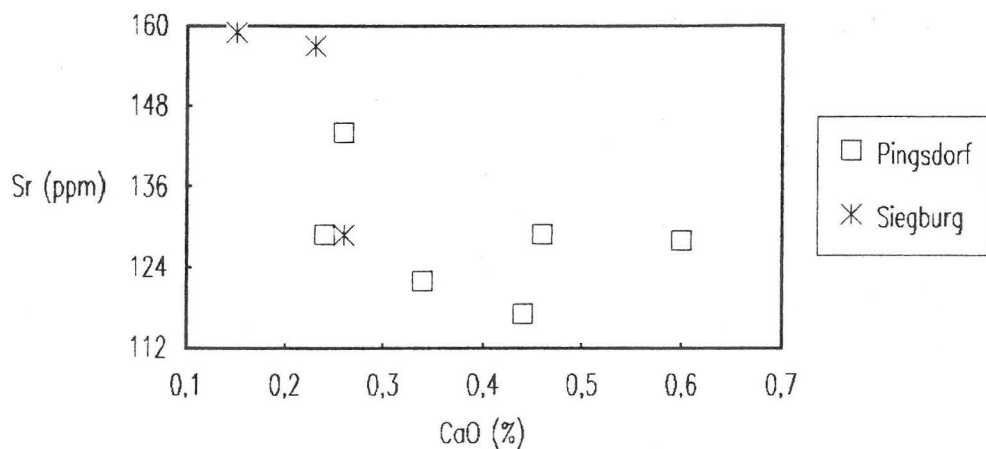
Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



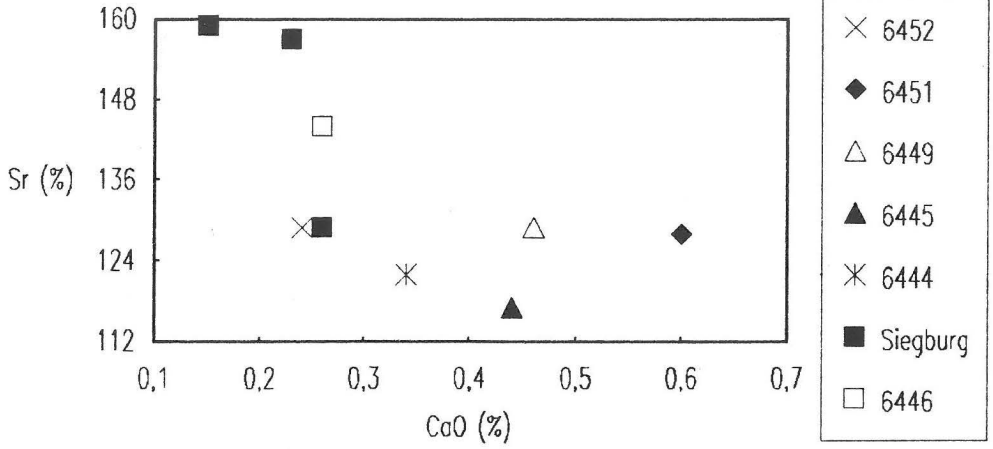
Variationsdiagramm CaO / Sr



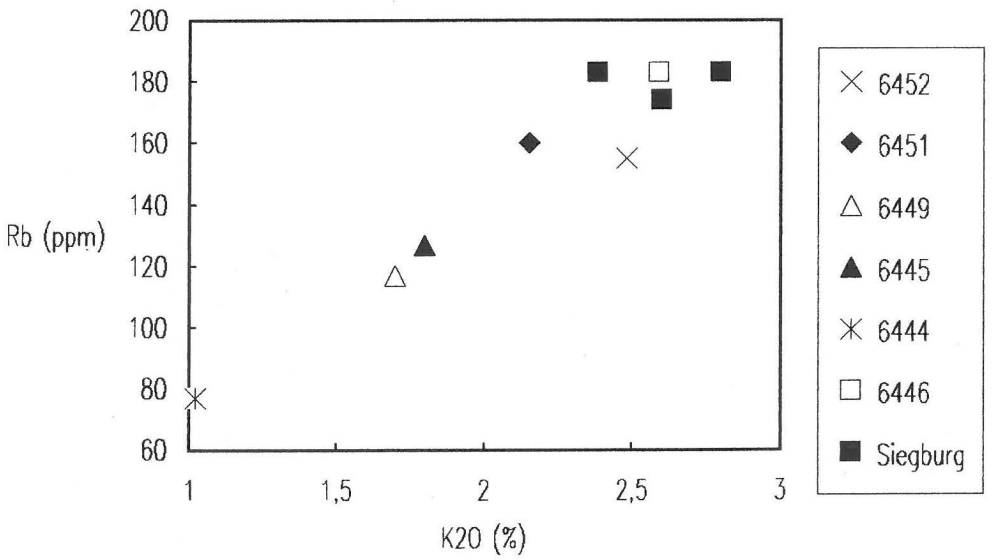
Variationsdiagramm CaO / Sr



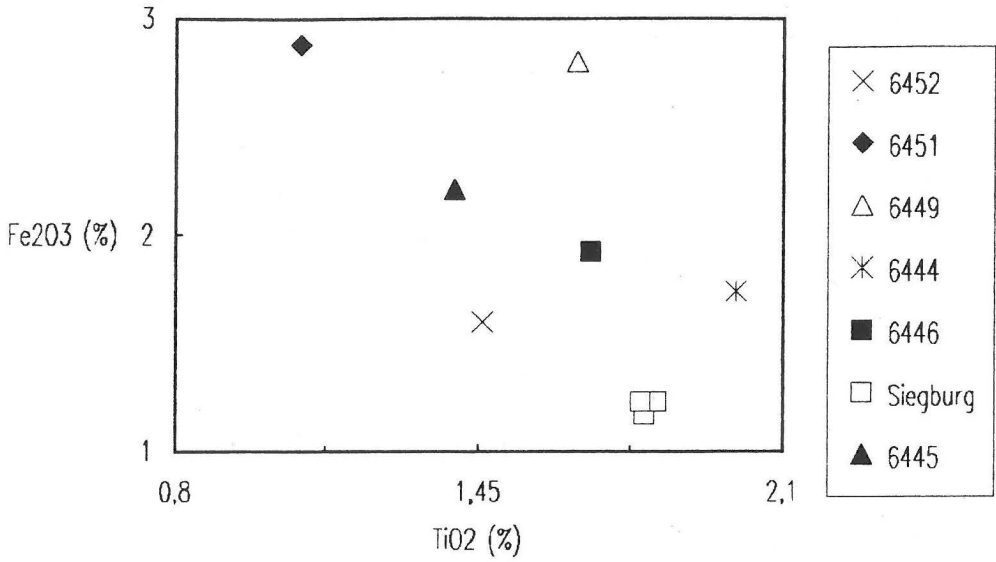
Variationsdiagramm CaO / Sr



Variationsdiagramm K2O / Rb



Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Variationsdiagramm TiO<sub>2</sub> / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

