

Zusammenfassung

ICP-OES und ICP-MS sind sehr leistungsfähige Geräte zur Multielementanalyse. Der Einsatz beider Geräte ermöglicht es, Elemente in einem großen Konzentrationsbereich in Lösung zu bestimmen. Wie am Beispiel der zwei Elemente Al und Cu gezeigt wurde, müssen bei einer Multielementanalyse in Hinblick auf die optimalen Geräteeinstellungen Kompromisse getroffen werden. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Ionisierungsenergien und Oxidbildungsraten verhalten sich die einzelnen Elemente sehr unterschiedlich im Plasma. Gasflüsse, Probenförderrate und Plasmatemperatur müssen so gewählt werden, dass sich sowohl für die leicht ionisierbaren Alkalimetalle als auch für die schwerer ionisierbaren Übergangsmetalle ein zufrieden stellendes Ergebnis erhalten lässt. Bei ICP-MS sind daneben bei der Wahl der Massenzahl, auf der das entsprechende Element bestimmt werden soll, mögliche Interferenzen von anderen in der Matrix enthaltenen Elementen zu berücksichtigen.

Der große Messbereich dieser beiden Methoden macht sie für die Analyse von archäologischen Proben besonders interessant, da aus einer Lösung alle interessierenden Elemente bestimmt werden können. Dies erspart die Notwendigkeit wiederholter Probennahme. So können in Ziegelsteinen die Bestandteile der silikatischen Matrix mit ICP-OES bestimmt werden, während man die Lösung mit ICP-MS auf Neben- und Spurenelemente untersuchen kann. Für die Baugeschichte der römischen Provinz ist es wichtig, den Herstellungsort der verwendeten Ziegel zu kennen. Viele der Ziegel wurden von den herstellenden Legionen durch Ziegelstempel gekennzeichnet, so dass über die Legionsgeschichte eine Datierung des Ziegels möglich ist. Man findet aber immer wieder ungestempelte Ziegel, so auch in den Ziegeldurchschusslagen des Bühnentheaters in Mainz. Diese Ziegel lassen sich nur über chemische Analysen den gestempelten Ziegeln zuordnen. Über den Vergleich der Elementzusammensetzung von am Herstellungsort verbliebenen Fehlbränden und den in den Bauwerken gefundenen Ziegeln, können diese auch den entsprechenden Heeresziegeleien zugeordnet werden. Die Inhomogenität der Ziegel erfordert eine größere Probenmenge, die anschließend durch Mahlen homogenisiert wird. Es gibt zwei verschiedene Arten der Probenahme. Zum einen kann ein Teil aus dem Ziegel heraus gebrochen oder gesägt und nach oberflächlicher Reinigung pulverisiert werden. Dieser Ansatz geht davon aus, dass alles im Ziegel aus dem Ton stammt und für die entsprechende Lagerstätte charakteristisch ist. Die zweite Möglichkeit ist, die Einschlüsse im Ziegel durch Ausbohren zu entfernen, da sie nicht zur Tonmatrix gehören. Bei einer 5g Probe, wie sie in dieser Arbeit zum Pulverisieren entnommen wurde, zeigten sich zwar Unterschiede in den Ergebnissen beider Probennahmen, der Unterschied ist allerdings in keinem Fall so groß, dass es zu einer anderen statistischen Zuordnung der entsprechenden Probe kommt. Die Unterschiede liegen also im Bereich der Variation des Tons der entsprechenden Ziegelei. Bei der Behandlung mit technischer 24%iger Salzsäure, wie sie von den Archäologen

nach Bergung des Ziegels zur Reinigung der Oberfläche vorgenommen wird, konnte auch bei mehrmaliger Reinigung keine Veränderung der Zusammensetzung der Proben beobachtet werden.

Für die bei uns verwendeten Probeneinlasssysteme muss die Probe gelöst vorliegen. Dazu werden 100 mg eines Ziegels unter Verwendung von Säuremischungen gelöst. Hierfür stehen verschiedene Methoden aus der Geochemie zur Verfügung. Die silikatischen Materialien können mit Säure eingedampft werden. Vollständiger ist allerdings der Aufschluss unter Druck entweder in einer Tölg-Apparatur oder unter Mikrowelleneinfluss. Auf Grund des geringeren Zeitaufwandes ist der Mikrowellen-Druckaufschluss für Routineanalysen mit großem Probenaufkommen geeigneter. Die Aufschlüsse werden in PTFE Gefäßen durchgeführt, da diese von Flusssäure nicht angegriffen werden. Zudem lassen sie sich leicht mit halbkonz. Salpetersäure reinigen. Am besten ließ sich das Ziegelpulver in einer Säuremischung aus konz. Salpetersäure, Perchlorsäure und Flusssäure lösen. Da einige Elemente nur als Chlorokomplexe in Lösung stabil sind, ließ sich der Einsatz von Perchlorsäure trotz des störenden Einflusses der Chlorid-Ionen auf die ICP-MS Messungen nicht vermeiden. Um die Salzfracht der Aufschlüsse zu reduzieren, wurden nach dem Druckaufschluss die Säuren eingedampft, der Rückstand mit 2% HNO₃ aufgenommen und auf 50 mL verdünnt. Würde die Flusssäure mit Borsäure vernichtet werden, wäre die Salzfracht für ICP-MS Messungen deutlich zu hoch. Außerdem ist die Borsäure nicht in ausreichendem Reinheitsgrad erhältlich.

Die Hauptelemente lassen sich entweder mit ICP-OES messen oder nach Verdünnung wie die Spurenelemente mit ICP-MS. Da jeder Verdünnungsschritt, besonders bei manueller Verdünnung, die Möglichkeit der Kontamination birgt, sollte eine Verdünnung möglichst ohne direkten Kontakt der Probe mit der Umgebung also online geschehen. Es wurde eine Zelle entwickelt, in der mit Hilfe eines Blocks aus gepresstem PTFE die Probenlösung mit tridestilliertem Wasser verdünnt wurde. Die Poren des PTFE Blocks zwingen die Lösung, auf unterschiedlichen Wegen die Zelle zu passieren. Dadurch werden die Schwankungen auf den einzelnen Wegen der Probe bei dem Zusammenfluss deutlich abgeschwächt und die Stabilität der Verdünnung erhöht. Es wurden verschiedene Zellgeometrien getestet. Am stabilsten hat sich die Zelle Z_k erwiesen, die ein kleineres Füllvolumen hat, das der Probe erlaubt, die Zelle schnell zu passieren. Deren Einlässe für das Lösungsmittel sind schräg in den Zellblock gebohrt, was einen längeren Weg des Lösungsmittels durch die Zelle und damit eine bessere Vermischung bedeutet. Eine Verschleppung der Probe im PTFE-Block konnte nicht beobachtet werden. Bei Kopplung der kleinen Zelle mit einer zweiten größeren Zelle konnte ein Verdünnungsfaktor bis 258 erreicht werden. Eine Grenze für die Verdünnung wird durch die Geschwindigkeit der Pumpe für die Förderung der Probe und durch den Gegendruck gesetzt, der in der Zelle beim Durchfluss der Lösung durch das Füllmaterial aufgebaut wird. Die Pumpe sollte möglichst pulsationsfrei arbeiten. Durch Kopplung der Zelle mit einem Autosampler konnte die Verdünnung auch automatisiert werden. Da die Förderge-

schwindigkeit des Probenflusses mit $14 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ sehr gering ist, sind nur kleine Probenmengen erforderlich, was die Methode auch für biochemische Analysen interessant macht. Auch könnte der Verdünnungsfaktor mit einer Pumpe, die noch kleinere Probenmengen pulsationsfrei transportieren kann, weiter erhöht werden. Die Zelle kann im Zusammenhang mit verschiedenen Geräten, die einen kontinuierlichen Probenfluss erfordern, verwendet werden. Durch ihre kontinuierliche Arbeitsweise lässt sich die Zelle auch in der präparativen Chemie zur online Verdünnung oder online Vermischung von Reagenzien verwenden, solange das entstehende Produkt flüssig oder im verwendeten Lösungsmittel löslich ist.

Die mit ICP erhaltenen Daten wurden mit den RFA Ergebnissen von G. Schneider verglichen, um zu testen, ob bei Messungen von neuen Proben mit ICP eine statistische Zuordnung der Ziegel zu den Herstellungsorten der über 600 Referenzproben, die mit RFA gemessen wurden, möglich ist. Zum statistischen Vergleich wurden die Konzentrationen von SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Cr , Ni , Cu , Zn , Sr , Nb , Ba , La , Ce , Pb und Th verwendet, die sowohl mit RFA als auch mit ICP bestimmt wurden. Zr und Y wurden weggelassen, da ihre Wiederfindungsraten und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nach dem Aufschluss zu gering waren. Schon in bivariaten Plots von SiO_2 vs. TiO_2 und $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ vs. SiO_2 deutete sich eine Gruppenbildung in drei Klassen an. Trotz der systematischen Fehler beider Messmethoden, ergaben sich für die Referenzproben der Klassen die gleichen Gruppen sowohl für ICP als auch für RFA Ergebnisse unabhängig davon, ob die korrigierten ICP Werte verwendet wurden oder ob Korrekturfaktor und Glühverlust unberücksichtigt blieben. Der Korrekturfaktor ergab sich durch die Auftragung von RFA gegen ICP Ergebnisse für jedes einzelne Element. Wurden die korrigierten ICP Ergebnisse zusammen mit den RFA Werten in einer statistischen Auswertung berechnet, so wurden die korrespondierenden Proben aus beiden Analysen der gleichen Gruppe zugeordnet. Verwendete man statt der korrigierten die originalen Messwerte von ICP, kam es bei den mit RFA gemessenen Proben zu 6 „Fehlklassifizierungen“. Deshalb und weil die Gruppen bei den korrigierten ICP Daten kompakter werden, empfiehlt es sich in Zukunft mit den korrigierten Werten zu rechnen. Verwendet man als weitere Spurenelemente die Konzentrationen von Ge , Pr , Nd , Sm , Gd , Dy , Er und Yb in der statistischen Auswertung, wird die Trennung der Cluster von Worms und Rheinzabern schlechter. Diese Elemente sind offensichtlich statistisch über die Tonablagerungen im Rheinbecken verteilt und tragen nichts zur Trennung der Gruppen bei.

Bei Verwendung unterschiedlicher Statistikverfahren ergab sich für die Referenzproben aus dem Bereich F105 - 135, G006 - 175 und H178 - H833 immer die gleiche Gruppierung. Bei den neuen Proben H908 - 948 konnte für einige Proben allerdings keine stabile Zuordnung zu einem Cluster erhalten werden. Diese Proben liegen von der Zusammensetzung her im Bereich zwischen Worms

und Rheinzabern. Es bleibt zu prüfen, ob der Grund für diese unsichere Zuordnung ist, dass diese Proben aus einer weiteren Ziegelei im Rheinbecken stammen, die hier auf Grund zu geringer Probenanzahl nicht als eigene Gruppe erkannt wurde, oder ob während des Ziegeleibetriebs eine andere Schicht in der Lagerstätte angeschnitten wurde. Für die Auswertung wurde das Two-Step Clustering verwendet, da es ein Verfahren ist, das im Gegensatz zur Clusterzentrenanalyse eine Klassifizierung in einem Schritt ermöglicht. Diese Methode verwendet als ersten Schritt in der Routine eine Klassifizierung nach Ward. Im zweiten Schritt wird diese Zuordnung, anders als beim Ward-Verfahren, überprüft und die Proben werden je nach Abstand zu den Clusterzentren einem Cluster zugeordnet. Daneben wurden noch verschiedene Methoden zur Standardisierung der Messergebnisse getestet, so dass Haupt-, Neben- und Spurenelemente in der statistischen Datenauswertung gleichwertig verwendet werden konnten. Dabei hat sich die Standardisierung unter Verwendung des natürlichen Logarithmus für die Routineanwendung als am einfachsten und effektivsten erwiesen.

Des Weiteren konnten 58 Proben aus dem römischen Bühnentheater in Mainz den Heeresziegeleien zugewiesen werden. Der eine in den Ziegelproben enthaltene gestempelte Ziegel mit dem Stempel der 22. Legion (Flörsheimer Gruppe, Typ Boppard I) sowie architekturgeschichtliche und baumaterialtechnische Aspekte weisen auf einen Bau in konstantinischer (308-310 n. Chr., t.p.q.) oder iulianischer (355-360 n. Chr.) Zeit hin. Den meisten der analysierten Ziegel aus den Ziegeldurchschussslagen konnte zusammen mit dem gestempelten Ziegel eine Herstellung in Worms nachgewiesen werden. Es kann sich bei dem gestempelten Ziegel also nicht um einen Teil einer kleineren Reparatur gehandelt haben, sondern er gelangte im Zuge einer größeren Baumaßnahme in das Theater. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, da nach konventioneller Meinung eine Errichtung oder gründliche Erneuerung eines großen zivilen Repräsentationsbauwerks in Mainz zu dieser Spätzeit nicht mehr erwartet wird.