

Untersuchung
spätlatène-/frühkaiserzeitlicher
Glasperlen auf ihre
Elementzusammensetzung mittels
instrumenteller
Neutronenaktivierungsanalyse

Examensarbeit im Fach Chemie
am Institut für Kernchemie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt am: 27. Januar 2012 von Barbara Karches

Gemäß § 12 der Landesverordnung über die Erste Staatsprüfung für das Lehramt an
Gymnasien vom 07. Mai 1982, in der derzeit gültigen Fassung

Erstgutachter: Prof. Dr. Tobias Reich
Zweitgutachter: Prof. Dr. Karl Klinkhammer

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Motivation | 5 |
| 2 | Stand der Forschung | 7 |
| 3 | Allgemeiner Hintergrund und Einordnung der Glasperlen | 9 |
| 3.1 | Fundkontext der Perlen | 9 |
| 3.2 | Struktur von Glas | 12 |
| 3.3 | Antike Glasherstellung | 13 |
| 4 | Neutronenaktivierungsanalyse | 16 |
| 4.1 | Theoretische Grundlagen der NAA | 16 |
| 4.2 | Der Forschungsreaktor TRIGA Mark II | 18 |
| 4.3 | γ -Spektroskopie | 19 |
| 4.4 | Funktionsweise eines HPGe-Detektors | 21 |
| 4.5 | Totzeitkorrektur mit der Loss-Free-Counting Methode | 23 |
| 4.6 | Anwendung der NAA in der Spurenanalyse | 23 |
| 5 | Durchführung | 25 |
| 5.1 | Probenvorbereitung | 25 |
| 5.2 | Bestrahlungs- und Messplan | 25 |
| 5.3 | Effizienz- und Energiekalibrierung | 27 |
| 5.4 | Mono- und Multielementstandards | 27 |
| 5.5 | Bestimmung des Siliciumgehalts | 29 |
| 5.6 | Beispielrechnung anhand von Cobalt in Perle 2 | 30 |
| 6 | Qualitätssicherung | 33 |
| 6.1 | Nachweis- und Erkennungsgrenzen | 33 |
| 6.2 | Normierung durch Zinnstandards | 33 |
| 6.3 | Natriummessung | 36 |
| 6.4 | Überprüfung der Standardaktivitäten | 37 |
| 6.5 | Mehrfachbestrahlungen | 38 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7 | Ergebnisse | 39 |
| 7.1 | Betrachtung des Rohglases | 39 |
| 7.1.1 | Der verwendete Sand - Lanthanidzusammensetzung | 39 |
| 7.1.2 | Das verwendete Flussmittel - Natrium-Kalium-Vergleich | 41 |
| 7.1.3 | Zusammensetzung des Rohglases | 42 |
| 7.2 | Färbende Elemente | 43 |
| 7.2.1 | Cobalt | 44 |
| 7.2.2 | Kupfer | 45 |
| 7.2.3 | Eisen | 47 |
| 7.2.4 | Mangan | 48 |
| 7.3 | Der Silbergehalt in den Perlen | 50 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 54 |
| 9 | Dossier der Perlen | 57 |
| 10 | Anhang | 88 |

„Archäologie ist die Suche nach Fakten. Nicht nach der Wahrheit. Wir folgen keinen alten Karten, entdecken keine vermissten Schätze und noch nie hat ein X irgendwann irgendwo einen bedeutenden Punkt markiert.“

Prof. Dr. Henry Jones, Jr.

für meine Eltern Elke und Heribert Karches

1 Motivation

Die Archäometrie fungiert als Schnittstelle zwischen Naturwissenschaften und der kulturgeschichtlichen Forschung und ist ein Überbegriff aller naturwissenschaftlichen Methoden und Konzepte, die der Untersuchung historischer Gegenstände dienen [1]. Die naturwissenschaftliche Betrachtung erweitert die archäologischen Interpretationen und ermöglicht neue Einblicke in den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt, sowie in Handelsrouten und Lebensweise in der Antike. Eine etablierte Methode in der Archäometrie ist die Neutronenaktivierungsanalyse, mit welcher in der vorliegenden Arbeit 30 antike Glasperlen analysiert wurden.

Die Perlen stammen von einer Ausgrabungsstätte südlich von Oberammergau. Die Fundgegenstände dieser Ausgrabung belegen erstmals eine mögliche antike Siedlung in diesem Gebiet, was die Analyse der Funde besonders interessant macht. An erster Stelle steht deshalb die Frage, um welches siedelnde Volk es sich hierbei handelte. Eine Möglichkeit wären die Räter als siedelnde Bevölkerung, eine Bevölkerungsgruppe mit gemeinsamen Merkmalen, wie beispielsweise einer einheitlichen Schrift, die Überlieferungen zufolge im mittleren Alpenraum ansässig war. Um diese Hypothese zu überprüfen, ist eine genaue Analyse aller Fundgegenstände nötig, da dadurch eventuell Auskunft über deren Provenienz und somit über bestimmte Handelswege oder über Lebensweise dieses Volkes erhalten werden kann. Aus archäologischer Sicht stellt sich bezüglich der Glasperlen vor allem die Frage, ob sie von dieser Bevölkerung selbst hergestellt wurden.

Das Ziel der Arbeit ist eine genaue Analyse der Elementzusammensetzung jeder einzelnen Perle. Von besonderem Interesse ist das verwendete Rohglas und dessen Hauptbestandteile und ob in allen Perlen das gleiche Grundmaterial verwendet wurde. Ebenfalls wichtig zu erfahren ist, welche Elemente die unterschiedlichen Farben ausmachen und ob es sich hierbei um Verunreinigungen oder absichtliche Zugaben handelt. Eventuelle Korrelationen zwischen Elementen sowie die elementabhängigen Gruppierungen der Perlen finden ebenfalls Beachtung.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Glasperlenanalyse vorgestellt und erste mögliche archäologische Interpretationen geliefert. Eine detaillierte archäologische Betrachtung unter Berücksichtigung aller ermittelten Ergebnisse wird sich an diese Arbeit anschließen.

2 Stand der Forschung

Der Beschäftigung mit antiken Gläsern geht eine lange Forschungsgeschichte voraus, wobei in Anbetracht der beschränkten Fundmenge die Untersuchung von Glasperlen aus der Latènezeit nur einen kleinen Teil ausmacht und in den meisten Abhandlungen über antike Gläser im Hintergrund bleibt. Im Folgenden soll eine chronologische Vorstellung einiger bedeutender Werke zu diesem Thema vorgenommen werden.

1908 brachte A. KISA das mehrbändige Werk *„Das Glas im Altertume“* heraus, welches lange als Standardwerk antiken Glases galt und in welchem er unter anderem Glasperlen der Mittel- und Spätlatènezeit behandelte. Die erste umfassende Darstellung antiker Glasperlen wurde 1911 von REINECKE in Band 5 in *„Altertümer unserer heidnischen Vorzeit“* unter dem Titel *„Glasperlen vorrömischer Zeiten aus Funden nördlich der Alpen“* veröffentlicht. Er lieferte eine detaillierte Beschreibung von Farbe, Form und Verzierungen verschiedener Glasperlenfunde und nahm deren chronologische Einordnung vor [2]. In ihrem Artikel *„Antike Glasarmringe und ihre Herstellung“* arbeitete TH. E. HAEVERNICK 1952 eine Herstellungstechnik für Glasarmringe heraus und erwähnte erstmals einen zweistufigen Verarbeitungsprozess bei Armringen [3]. Ein Teil der von HAEVERNICK behandelten Glasarmringe stammte aus den Glasfunden einer Ausgrabungsstätte bei Manching, welche von P. HAHN-WEINHEIMER spektrochemisch untersucht wurden. Die Veröffentlichung *„Die Glasarmringe und Ringperlen der Mittel- und Spätlatènezeit auf dem europäischen Festland“* von HAEVERNICK schloss diese Ergebnisse mit ein und lieferte somit 1960 eine der frühesten Betrachtungen von latènezeitlichen Gläsern unter Berücksichtigung der chemischen Hintergründe, wobei das Hauptaugenmerk immer noch auf dem Herstellungsprozess lag [4]. Eines der umfangreichsten Analysewerke zu geschichtlichen Gläsern war das Buch *„Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser“*, in welchem M.A. BEZBORODOV 1975 sämtliche bis zu diesem Zeitpunkt von ihm selbst und durch andere durchgeführten Glasanalysen zusammenstellte und diese den verschiedenen Glastypen zuordnete [5]. Die Analysen der Glasgegenstände aus Manching stellten darunter einen großen Teil der latènezeitlichen Glasanalyse dar und setzten sich bis 1997 fort. Unter anderem fanden dazu die Neutronenaktivierungsanalyse, die Atomabsorptionsanalyse, die Röntgenfluoreszenzanalyse und die Emissionsspektralanalyse Verwendung [2]. Eine neue Untersuchung des Glasschmucks aus Manching stellte R. GEBHARD 1989 unter

dem Titel „*Der Glasschmuck aus dem Oppidum von Manching*“ vor, in welcher auch die Glasperlen des Fundortes behandelt wurden. Er betrachtete im Gegensatz zu HAEVERNICK nicht die Form und Herstellungsweise als chronologisches Einteilungskriterium, sondern in erster Linie die Farbgebung, weshalb für seine Abhandlungen die chemische Zusammensetzung des Glases von besonderem Interesse war [6]. Die aktuellste Literatur zu chemischen Glasanalysen stellt ein Artikel aus der Zeitschrift „*Archaeometry*“ von 2011 dar, in welchem ein Vergleich der drei hauptsächlichen Glastypen der Antike und des Mittelalters nach neuestem Kenntnisstand herangezogen wird [7].

3 Allgemeiner Hintergrund und Einordnung der Glasperlen

3.1 Fundkontext der Perlen

Die Fundstelle der in dieser Arbeit betrachteten Glasperlen liegt südlich von Oberammergau im Landkreis Garmisch-Partenkirchen auf dem Döttenbichl. Seit 1986 wurden immer wieder kleinere Metallstücke in dieser Umgebung gefunden, bis 1991 die Übergabe eines römischen Dolches an das Bayrische Landesamt für Denkmalpflege drei Grabungskampagnen veranlasste. Diese wurden von der Kommission zur archäologischen Erforschung des spätrömischen Raetien der Bayrischen Akademie der Wissenschaften in den Jahren 1992 bis 1997 durchgeführt. Mit Hilfe von Metalldetektoren gelang es, über 1000 antike Metallobjekte und andere Gegenstände zu identifizieren, welche in zwei Gruppen eingeteilt werden konnten, zum einen in Funde, die von der damals einheimischen Bevölkerung und zum anderen in Funde die von römischen Soldaten stammten. Die vorliegenden Glasperlen wurden dem Schmuck der einheimischen Bevölkerung zugeordnet [8].

Die Ausgrabungsstätte misst insgesamt etwa 180 m x 160 m, allerdings waren die Funde nicht willkürlich verteilt, sondern kamen an manchen Stellen gehäuft vor. Da sich die Fundsachen der einheimischen Bevölkerung auf Schmuck, Tracht, Werkzeuge, Geräte und Waffen beschränkten und keine Fundamente oder andere Baubefunde festgestellt werden konnten, schließt man eine Siedlung an dieser Stelle aus. Auch die unregelmäßige, stark zerklüftete Oberfläche des Geländes ist für eine Siedlung ungeeignet. Hinzu kommt außerdem, dass wenig zerbrochene Keramik, welche sonst ein sicheres Indiz für einen festen Siedlungsplatz ist, gefunden wurde. Die Archäologen kamen zu dem Schluss, dass auf dem Döttenbichl wahrscheinlich ein großer Opferplatz der einheimischen Bevölkerung gelegen hatte. Für diese Hypothese sprechen auch viele Funde, die, wie es schien, absichtlich dort niedergelegt worden waren, wie zum Beispiel parallel nebeneinander oder überkreuzt abgelegte Lanzenspitzen, sowie Gegenstände mit Brandrückständen, welche die Vermutung nahelegen, dass hier Opferfeuer brannten. Auch die Lage spricht für einen Opferplatz, da das Ammertal direkt an dem markanten Kofels und der vorbeifließenden Ammer liegt. 1994 konnte in der Flur Dreikasten

im Gemeindegebiet Unterammergau 3 km vom Döttenbichl entfernt eine weitere Opferstelle ausfindig gemacht werden. Die Opferplätze können anhand der Fundstücke in die Spätlatènezeit bis frühromische Kaiserzeit (100 v. bis 50 n. Chr.) datiert werden [8].

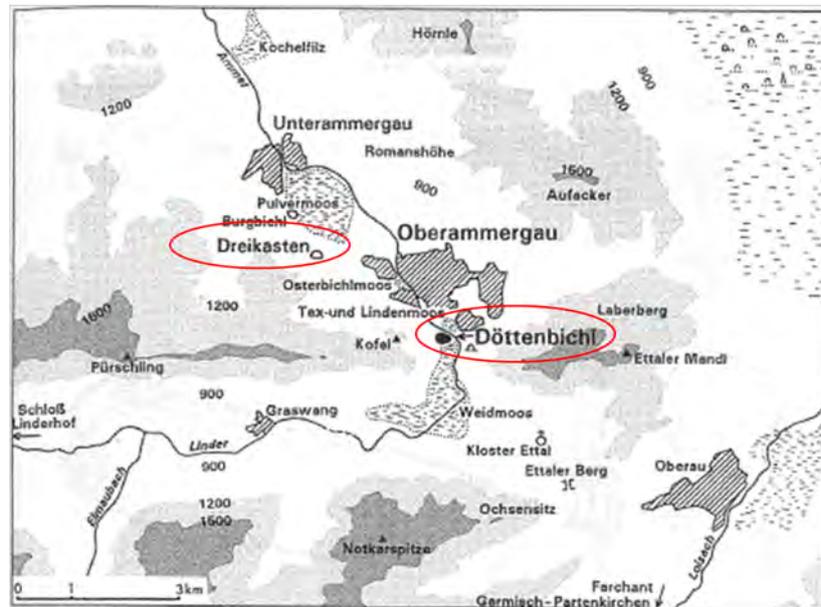


Abbildung 3.1: Oberes Ammertal mit den beiden Opferplätzen Döttenbichl und Dreikasten [8]

Geht man der Annahme nach, dass die Fundstelle ein Opferplatz gewesen sei, so stellt sich die Frage, wie die römischen Funde an dem Opferplatz der einheimischen Bevölkerung zu erklären sind. Eine mögliche Antwort findet sich, bei deren genauerer Betrachtung. Einige Objekte lassen sich aufgrund von Prägungen einem eindeutigen Zeitraum zuordnen. So wurden beispielsweise Münzen mit einer für den Zeitraum 28 bis 10 v. Chr. spezifischen Prägung gefunden. Einige römische Katapultpfeilspitzen hatten die Kennnummer der 19. Legion, welche in der Varusschlacht im Jahre 9 n. Chr. eine verheerende Niederlage erlitt, und deshalb als Symbol dieser Legion später nicht mehr verwendet wurde. Nach aktuellem Stand der Forschung wird vermutet, dass die gefundenen römischen Waffen aus einem Kampf der einheimischen Bevölkerung gegen römische Soldaten im Zuge des von Augustus initiierten Alpenfeldzug um 15 v. Chr. zur Eroberung der Zentral- und Voralpen stammen könnten. Die römischen Fundgegenstände deuten darüber hinaus auf einen Sieg des römischen Heeres hin, da lediglich Fernwaffen gefunden wurden. Bei einer Niederlage hätte man typischerweise auch auf Verteidigungswaffen und Schutzschilder stoßen müssen [8].

Von dieser Ausgrabung stammen insgesamt 700 Glasperlen, von welchen eine repräsentative Auswahl von 30 Glasperlen zur Analyse bereitgestellt wurde. Die Glasperlen

waren nach Farbe sortiert und erhielten eine fortlaufende Probennummer sowie eine Fundzählernummer. Die Kombination dieser beiden Ziffern diente während der Analysen als Bezeichnung.

Tabelle 3.1: Nummerierung der Glasperlen

| Probennummer | Fundzählernummer | Probennummer | Fundzählernummer |
|-------------------|------------------|------------------------------|------------------|
| Graubraune Perlen | | Mehrfach-Perlen ^a | |
| 1 | 897 | 19 | 2094/2 |
| 2 | 907 | 20 | 929 |
| 3 | 908 | 21 | 2349 |
| 4 | 914 | 22 | 2415/3 |
| 5 | 916 | Blaue Perlen | |
| 6 | 917 | 23 | 1796 |
| 7 | 918 | 24 | 2044 |
| 8 | 920 | 25 | 2172 |
| 9 | 922 | 26 | 2493/5 |
| 10 | 925 | 27 | 2507 |
| 11 | 1782 | Braune Perlen | |
| 12 | 1954 | 28 | 2091 |
| 13 | 1964 | 29 | 2224 |
| 14 | 2002 | Grüne Perle | |
| 15 | 2014 | 30 | 2325 |
| 16 | 2086 | | |
| 17 | 2219/1 | | |
| 18 | 2326/2 | | |

^aDer Begriff Mehrfach-Perle bezeichnet Perlen, welche aus mehreren Segmenten aufgebaut sind. Farblich gleichen sie den graubraunen Perlen (s. Dossier der Perlen in Abschnitt 9).

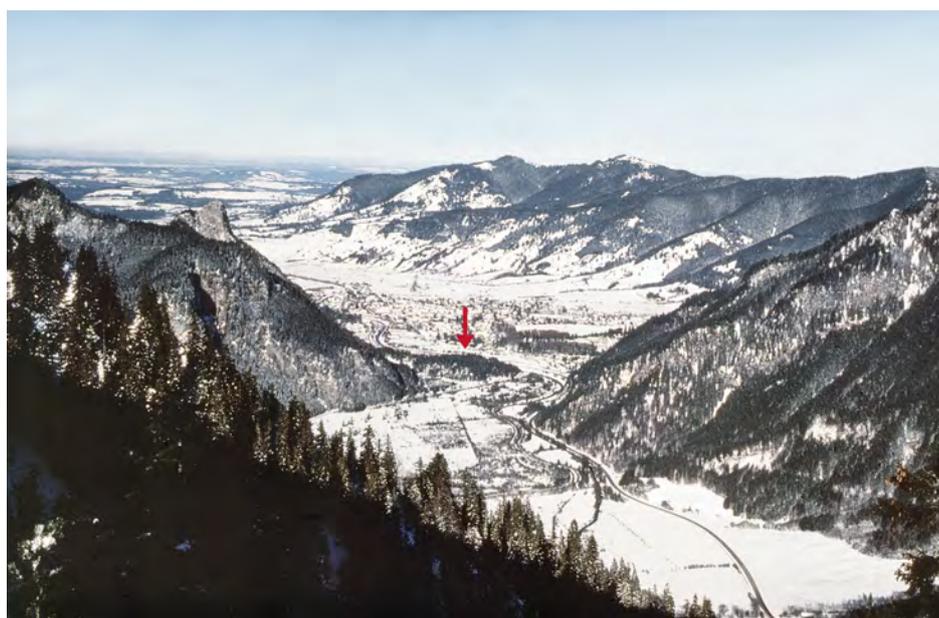


Abbildung 3.2: Bick auf das obere Ammertal, mit Pfeil markiert: Döttenbichl [8]

3.2 Struktur von Glas

Der Grundbaustein von Glas ist Siliciumdioxid (SiO_2), welches in kristalliner Form ein dreidimensionales Netzwerk aus über Ecken verknüpften SiO_4 -Tetraedern ausbildet. Da geschmolzenes Glas ohne Kristallisation erstarrt, kann sich dieses regelmäßige Netzwerk (Fernordnung) nicht entwickeln und die SiO_4 -Tetraeder weisen nur in kleinen Bereichen eine Anordnung auf (Nahordnung).

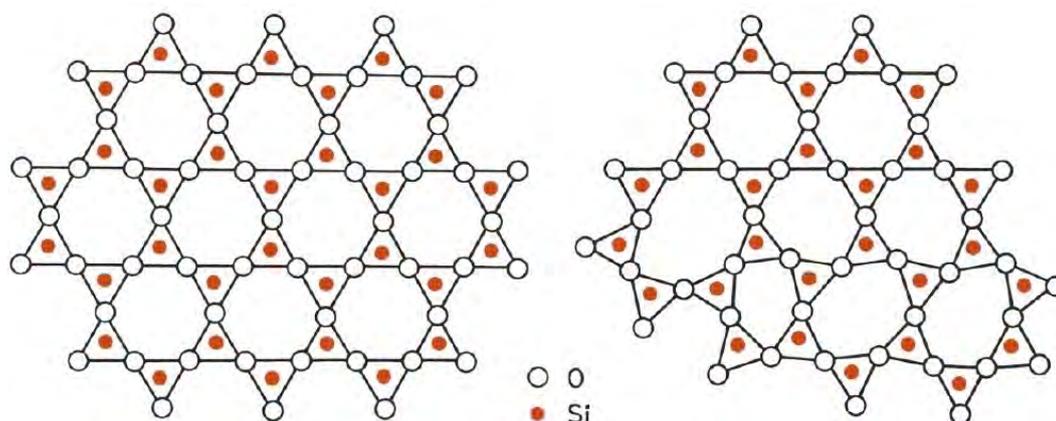


Abbildung 3.3: Struktur von SiO_2 links: in einem Kristall, rechts: in einer erstarrten Schmelze [9]

Neben Siliciumdioxid, dem sogenannten Netzwerkbildner, besteht Glas noch aus den Netzwerkwandlern, zu welchen basische Oxide wie Na_2O , K_2O und CaO gehören. Die Netzwerkwandler trennen die Si-O-Si -Brücken und setzen somit den Erweichungspunkt des Glases herab. Er sinkt je nach Konzentration der Netzwerkwandler von etwa 1500°C für reines Quarzglas bis hinunter zu 800°C [9]. Erdalkalioxide können aufgrund des zweifach geladenen Kations stärkere Bindungen zu den Sauerstoffionen an den Trennstellen eingehen als Alkalioxide und haben dadurch noch eine zusätzliche stabilisierende Wirkung [10]. Dies wird in Abbildung 3.4 deutlich, da ein Calciumion immer zwei negativ geladene Sauerstoffionen, ein Natriumion aber nur ein Sauerstoffion, binden kann.

Das meistverwendete Glas in heutiger Zeit ist Natron-Kalk-Glas, welches aus 71-75 % SiO_2 , 12-16 % Na_2O und 10-15 % CaO besteht [11].

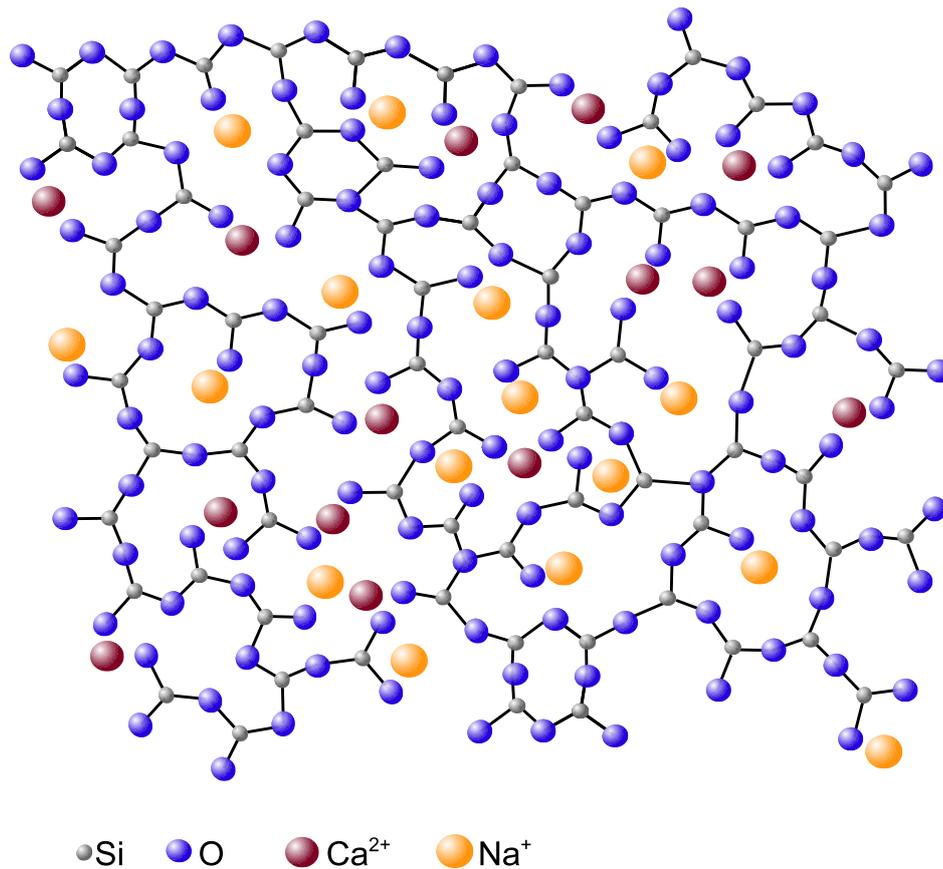


Abbildung 3.4: Ausschnitt einer Natron-Kalk-Glas-Struktur [selbsterstellt]

3.3 Antike Glasherstellung

Es wird vermutet, dass die Entdeckung des Glases zwei verschiedenen Entwicklungslinien entstammt [5].

Eine mögliche These ist die zufällige Vermischung von Asche und Sand, wodurch der Schmelzpunkt des Sandes herabgesetzt wurde und sich auf dem Boden der Brennfläche eine glasähnliche Substanz bildete. Aufgrund dieser Entwicklung und durch die leichte Zugänglichkeit der Asche, blieb sie als Flussmittel lange einer der wichtigsten Bestandteile der antiken Glasherstellung. Ein weiteres, nicht seltenes Flussmittel war natürliches Soda, welches hauptsächlich in ägyptischen Salzseen abgebaut und bis nach Italien gehandelt wurde. Die antiken Glashersteller erreichten wahrscheinlich maximale Schmelztemperaturen von 1050 °C - 1100 °C [5].

Je nach Lage der jeweiligen Glaswerkstätte wurde Pflanzenasche mit verschiedenen Natrium- oder Kaliumgehalten verwendet. Meeres- und Uferpflanzen (*Salicornia herbacea*) enthalten durch den salzhaltigen Boden mehr Natriumsalze, während bei binnenländischen Pflanzen der Kaliumgehalt den des Natriums überwiegt [5] [4]. Glas-

analysen von antiken Gläsern haben gezeigt, dass zu Beginn der Glasherstellung überwiegend natriumhaltige Asche oder auch natürliches Soda verwendet wurde. Ab dem Mittelalter wurde mehr Pottasche aus binnenländischen Pflanzen als Flussmittel hinzugegeben [12].

Ein weiterer Weg zur Entdeckung des Glases wurde im Zuge der Metallschmelze beschritten. Schlacke, die beim Schmelzen von Metallen entsteht, besteht zum großen Teil aus Siliziumdioxid und schwimmt auf dem geschmolzenen Metall. Es ist möglich, dass diese Schlacke beim Metallschmelzen überkochte, an dem Tontiegel herunterfloss und somit die ersten durch die enthaltenen Metalloxide meist farbigen Tonglasuren erzeugte [5]. Dies wird auch deshalb postuliert, weil die ersten von Menschen hergestellten Gläser in Form von Glasuren auftraten und in dieselbe Zeit wie die Anfänge der Kupferverhüttung fallen, bei welcher als Nebenprodukt farbige Schlacke entsteht [13]. Nach Entdeckung dieser wichtigen Eigenschaft wurde die Schlacke abgetrennt und benutzt, um einfache Glasgegenstände wie zum Beispiel Glasperlen herzustellen. Dieser vermutete Entwicklungsweg könnte auch die Tatsache erklären, dass die antiken Gläser meistens farbig erscheinen, farblose Gläser hingegen erst später durch den Fortschritt der Glasherstellung erzeugt werden konnten [5].

Für die Herstellung einer Verbindung dieser beiden Entwicklungslinien, seien die Analyseergebnisse von BEZBORODOV erwähnt, welche die Vermutung nahelegen, dass der Schmelze aus Sand und Asche absichtlich metallische Schlacke als Färbemittel zugesetzt wurde [5]. Um spezielle Färbungen der Gläser zu erhalten, wurden verschiedene Verbindungen verwendet, die entstehende Färbung hing letztendlich stark von der Zusammensetzung der oxidischen Elemente sowie den Bedingungen während des Schmelzvorgangs ab [12].

Die wahrscheinlich ältesten Färbemittel in der Glasherstellung sind die Oxide des Kupfers. Bei Erhitzen von Kupfer an der Luft entsteht Kupfer(II)-Oxid (CuO), welches dem Glas eine grüne oder hellblaue Farbe verleiht. Ab ca. 900°C Schmelztemperatur wird das Kupfer(II)-Oxid zu Kupfer(I)-Oxid (Cu_2O) reduziert und erzeugt somit eine dunkelrote Färbung der Gläser [9] [5].

Ebenfalls schon früh in der Antike war die färbende Eigenschaft des Cobalts bekannt. Cobalt(II)-Oxid (CoO) ist für eine intensive, dunkelblaue Farbe verantwortlich [9] [5].

Eine häufig auftretende grünliche Färbung wird durch die Verunreinigung des Sandes mit Eisen bedingt. Dabei ist vor allem das Verhältnis von Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3) zu Eisen-(II)-Oxid (FeO) relevant. FeO färbt das Glas blau bis grün, Fe_2O_3 hingegen

schwach gelb, so dass je nach Konzentrationsverhältnis dieser beiden Oxide verschiedenen Farben zum Vorschein kommen können. Die glasfärbende Eigenschaft des Eisens wurde allerdings in manchen Fällen auch bewusst eingesetzt [6] [9] [5].

In fast allen analysierten antiken Gläsern konnte Mangan identifiziert werden. Durch seine große Anzahl von Oxiden kann es zu verschiedenen Färbungen führen. Mangan(II)-Oxid (MnO) färbt das Glas nur schwach bis gar nicht. Es oxidiert bei $470\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ zu Mangan(III)-Oxid (Mn_2O_3), welches dem Glas eine violette Färbung verleiht. Heute wird Mangan auch zur Entfärbung eines leichten Grünstichs verwendet, indem zur chemischen Entfärbung Braunstein als Oxidationsmittel für das grün färbende Eisen(II)-Oxid zugegeben wird und das violette Mangan(III)-Oxid als Komplementärfarbe zu dem gelb färbenden Eisen(III)-Oxid eine physikalische Entfärbung verursacht. Die absichtliche Ausnutzung dieser Eigenschaft in der antiken Glasherstellung wird archäologisch allerdings noch kontrovers diskutiert. So kommt beispielsweise BEZBORODOV zu dem Schluss, dass zwar in jedem antiken Glas Mangan enthalten ist, allerdings keine einheitliche Mangankonzentration in farblosen Gläsern zu identifizieren war, wodurch er annimmt, dass Mangan nur durch die Rohmaterialien in die Gläser gelangte. Hinzu kommt seiner Meinung nach eine für diese Zeit zu hohe Komplexität im chemischen Entfärben. GEBHARD hingegen plädiert aufgrund einer fehlenden linearen Korrelation von Mangan mit anderen Elementen in seinen Analysen für eine künstliche, von den Rohstoffen unabhängige Zugabe von Mangan [6] [5]. Auch HAEVERNICK weist schon sehr früh darauf hin, dass einige antike Glasfunde eine so hohe Reinheit aufweisen, dass von einem beabsichtigten Einsatz des Mangans zur Entfärbung auszugehen ist [4].

Eine Trübung des Glases wurde meistens durch Antimon-Calcium-Verbindungen ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder CaSb_2O_6) hervorgerufen.

Tabelle 3.2: Durchschnittswerte und Farbtöne der verwendeten Metalloxide in antiken Gläsern [12]

| Metalloxid | Farbe | Durchschnittswerte in % |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Fe_2O_3 | hellgelb | 0,1 - 2 |
| FeO | grün - hellblau | 0,1 - 0,5 |
| Mn_2O_3 | violett - braun | 0,1 - 2 |
| CuO | hellblau bis dunkelblau, hellgrün | 0,01 - 0,5 |
| Cu_2O | opakes rot | 0,5 - 2 |
| CoO | dunkelblau | 0,1 - 0,5 |
| SnO_2 | opakes weiß | 0,1 - 0,5 |
| Sb_2O_3 | opakes gelb | 0,1 - 0,5 |

4 Neutronenaktivierungsanalyse

4.1 Theoretische Grundlagen der NAA

Der Aktivierungsanalyse liegt eine kernchemische Reaktion bei Beschuss eines Targets mit einem geeigneten Projektil zugrunde. Dieser Reaktionstyp kann ähnlich den chemischen Reaktionen als Reaktionsgleichung von einem Ausgangskern A mit einem Projektil a zu einem Produktkern B und einem emittierten Teilchen b dargestellt werden. Das Symbol $A(a,b)B$ ist die Kurzschreibweise für eine kernchemische Reaktion [14]. Als Projektile finden unter anderem Photonen, geladene Teilchen oder, für die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), Reaktorneutronen oder Neutronen aus anderen Neutronenquellen Verwendung. Da Neutronen in Forschungsreaktoren mit hoher Flussdichte zur Verfügung stehen, ist die NAA die am häufigsten angewandte Aktivierungsanalyse. Üblicherweise läuft bei der NAA eine durch thermische Neutronen, d.h. Neutronen mit einer Energie von weniger als 0,1 eV, induzierte (n,γ) -Reaktion ab. Durch die in einem Kernreaktor ebenfalls vorliegenden epithermischen Neutronen (0,1 eV - 100 eV) können unter anderem auch (n,p) -Reaktionen hervorgerufen werden [15].

Bei Bestrahlung einer zu untersuchenden Substanz mit Neutronen, reagieren die Atomkerne durch eine Neutroneneinfangreaktion zu einem sogenannten Compoundkern, welcher sich in einem hoch angeregten Zustand befindet. Die Massenzahl des Compoundkerns liegt um eins über der des Targetkerns. Unter Aussendung prompter Gammastrahlung, welche der Energie des Massendefekts bei der Bildung des Compoundkerns entspricht, wandelt der Compoundkern sich entweder in ein stabiles oder radioaktives Isotop um [14]. Die prompte Gammastrahlung kann aufgrund der kurzen Halbwertszeit des Compoundkerns (10^{-14} s - 10^{-15} s) [14] in der herkömmlichen NAA nicht ausgewertet werden, sie ist allerdings für die Prompt-Gamma-Neutronenaktivierungsanalyse (PGNAA) von Bedeutung. Ist das entstehende Isotop radioaktiv, so zerfällt dieses mit einer bestimmten Halbwertszeit in der Regel über einen β^+ - oder β^- -Zerfall in einen angeregten Kern, welcher die Zerfallsstrahlung in Form von γ -Quanten aussendet. Durch Messung dieser für jedes Element charakteristischen verzögerten γ -Quanten können die in der Probe enthaltenen Elemente in einem ersten Schritt qualitativ bestimmt werden. Durch Einsatz geeigneter Standards und Bestimmung der Effizienz erfolgt eine quantitative Auswertung.

In den Fällen, in den auf chemische Aufarbeitung der Proben verzichtet werden kann, wird von instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) gesprochen [16]. Die Trennung der Radionuklide erfolgt durch verschiedene Abklingzeiten zwischen den Messungen.

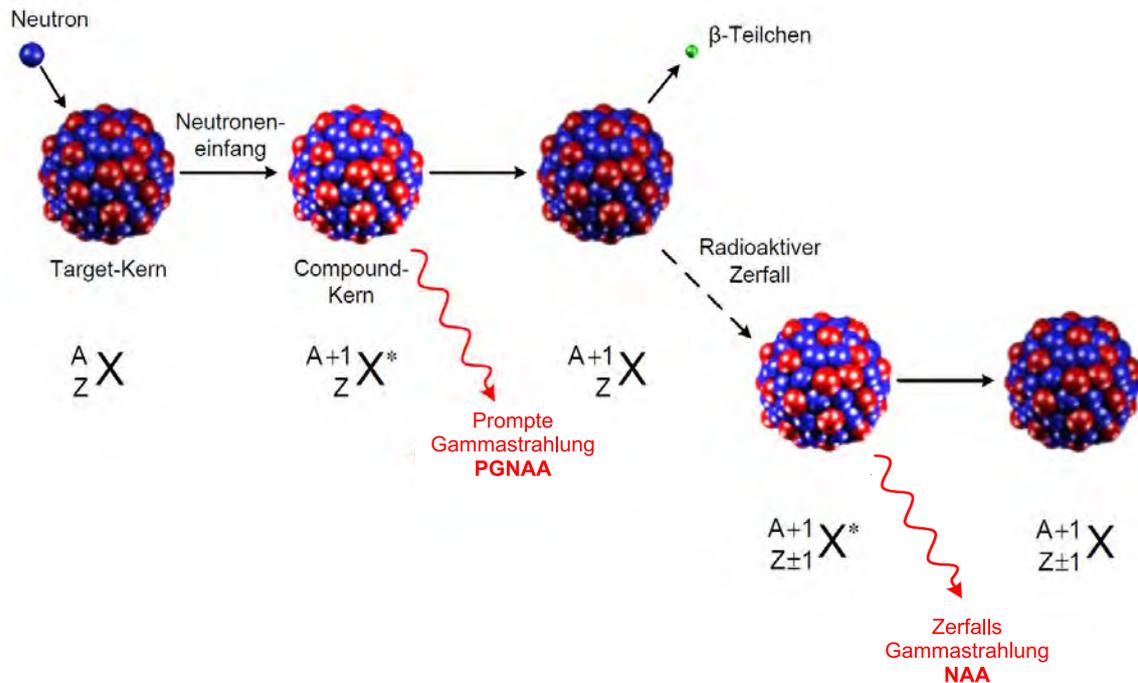


Abbildung 4.1: Entstehung eines Radionuklids durch Neutronenbeschuss [17] (Graphik leicht abgeändert)

Die mathematische Grundlage der Neutronenaktivierungsanalyse ist die Aktivierungsgleichung, mit welcher die durch die Aktivierung theoretisch erzeugte Aktivität berechnet werden kann [15]:

$$A = N_A \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot \frac{H}{M} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \right) \quad (4.1)$$

σ Wirkungsquerschnitt in barn ($1\text{b} = 10^{-24}\text{ cm}^2$)

Φ Neutronenfluss im Reaktor in $\text{cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$

H Häufigkeit des angeregten Nuklids

M Molmasse des Elements

t Bestrahlungsdauer

In dieser Arbeit werden die spezifischen Aktivitäten generell in $\text{Bq}/\mu\text{g}$ angegeben. Anhand der Gleichung kann man erkennen, dass sich neben dem Wirkungsquerschnitt

und dem Neutronenfluss auch das Verhältnis Bestrahlungszeit zu Halbwertszeit auf die entstehende Aktivität auswirkt [15], so wird beispielsweise nach einer Bestrahlungsdauer von einer Halbwertszeit 50 %, nach zehn Halbwertszeiten 99,9 % der Sättigungsaktivität erreicht. Aus der Aktivierungsgleichung geht die Notwendigkeit hervor, die Bestrahlungszeit für verschiedene Nuklide zu variieren. Ein kurzlebigeres Nuklid kann bereits in der Kurzzeitbestrahlung im Minutenbereich ausreichend stark aktiviert werden, während ein langlebigeres Nuklid erst nach einer Langzeitbestrahlung von mehreren Stunden gemessen werden kann. Neben ihrer spezifischen Halbwertszeit ermöglicht dies die Trennung der Nuklide durch verschiedene Bestrahlungsintervalle und somit ein weitestgehend störungsfreies Messen.

4.2 Der Forschungsreaktor TRIGA Mark II

Die Bestrahlungen der Proben wurden am Forschungsreaktor TRIGA Mainz der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt.

Die TRIGA-Reaktoren (**T**rainig, **R**esearch, **I**sotopes, **G**eneral **A**tomics) der Firma General Atomics sind mit derzeit ca. 32 betriebenen Reaktoren die weltweit meist verbreiteten Forschungsreaktoren. Der TRIGA Mainz wurde 1965 auf Initiative von FRITZ STRASSMANN für die Forschung in Betrieb genommen. Heute dient er in erster Linie der Bereitstellung von Neutronen für beispielsweise die Grundlagenforschung in der Neutronenphysik und Kernchemie, Anwendungen im medizinischen Bereich und der Neutronenaktivierungsanalyse.

Der Reaktor erreicht im Dauerbetrieb eine maximale Leistung von 100 kW_{therm} und kann durch eine Pulseinrichtung für 0,03 s eine Spitzenleistung von bis zu 250 MW_{therm} erzielen. Eine Besonderheit der TRIGA-Reaktoren sind die Brennstoff-Moderatorelemente. Sie enthalten eine sehr stabile und korrosionsbeständige Legierung von Uran und Zirkonium, welche aus 8 Gew % mit ^{235}U angereichertem Uran (Anreicherungsgrad 20 %), 91 Gew % Zirkonium und zusätzlich 1 Gew % Wasserstoff besteht. Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen Leichtwassereaktor wird ein großer Anteil der Neutronen durch den im Brennelement befindlichen Wasserstoff moderiert. Dies garantiert eine inhärente Sicherheit, da im Falle eines Temperaturanstiegs die Neutronen schlechter moderiert und somit in den Brennstäben weniger Kernspaltungen ausgelöst werden. Dadurch kann der Reaktor ohne technische Hilfsmittel innerhalb weniger Millisekunden seine Leistung selbst reduzieren [18].

Für die experimentelle Forschung ist der TRIGA-Reaktor mit verschiedenen Einrichtungen ausgestattet. Um Kurzzeitbestrahlungen während laufendem Reaktorbetrieb

durchzuführen, können mittels dreier Rohrpostanlagen Proben in den Reaktorkern eingebracht und herausgenommen werden. Für Langzeitbestrahlungen steht ein Bestrahlungskarussell für bis zu 80 Proben in 40 Positionen zur Verfügung. Zusätzlich reichen vier horizontale Strahlrohre und eine thermische Säule bis an den Reflektor und den Reaktorkern heran. Durch das zentrale Bestrahlungsrohr können Proben bei maximalem thermischen Neutronenfluss bestrahlt werden.

Die Glasperlen wurden mittels der Rohrpostanlage II bei einem Neutronenfluss von $1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und dem Karussell bei einem Neutronenfluss von $0,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ untersucht [19].



Abbildung 4.2: Blick auf die Reaktorhalle [20]

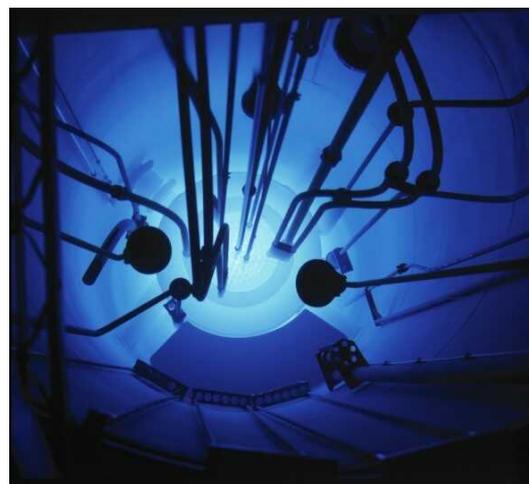


Abbildung 4.3: Blick in das Reaktorbecken während eines Pulses [20]

4.3 γ -Spektroskopie

Die Emission von γ -Quanten ist die ein- oder mehrstufige Abgabe der Anregungsenergie eines nach einem radioaktiven Zerfall im angeregten Zustand verbleibenden Kerns. In der NAA ist dies im Allgemeinen ein β^- -Zerfall. Je nach ein- oder mehrstufigem Übergang des angeregten Atomkerns in den Grundzustand kommt es zu einer oder mehreren γ -Energienlinien, anhand welcher das entsprechende Element identifiziert werden kann. Verschiedene γ -Linien besitzen in der Regel auch verschiedene Emissionswahrscheinlichkeiten. Der in der γ -Spektroskopie verwendete Energiebereich der γ -Quanten liegt etwa zwischen 10^1 keV und 10^4 keV . Ihre Wechselwirkung mit Materie ist geringer als dies bei geladenen Teilchen der Fall ist [15]. Für die γ -Spektroskopie sind drei Absorptionseffekte von Bedeutung:

Der **photoelektrische Effekt** beschreibt die vollständige Energieübertragung eines γ -Quants auf ein Elektron (Photoelektron) bei Kollision des γ -Quants mit einem Atom. Das Photoelektron wird dabei herausgeschlagen, weshalb seine Energie nach dem Zusammenstoß der Energie des γ -Quants abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons entspricht. Dieser Effekt führt im Spektrum zu dem sogenannten Photopeak, der eigentlichen γ -Linie, die der Auswertung des Spektrums dient. Trifft ein γ -Quant auf ein Elektron, so wird es in manchen Fällen auch um einen bestimmten Winkel abgelenkt und nur ein Teil seiner Energie auf das abgespaltene Elektron übertragen. Dieser **Compton-Effekt** liegt dem kontinuierlichen Compton-Untergrund und der durch maximale Streuung um 180° entstehenden Compton-Kante vor dem entsprechenden Photopeak im Spektrum zugrunde. Ein weiterer Effekt ist die **Paarbildung**, bei welcher aus γ -Quanten mit Energien ab 1022 keV ein Elektron-Positron-Paar entsteht. In Umkehrung dazu rekombiniert das abgebremste Positron mit einem Elektron und es werden zwei γ -Quanten mit einer Energie von 511 keV (Vernichtungsstrahlung) freigesetzt. Durch die Vernichtungsstrahlung kommt es in den Spektren zu dem Single Escape Peak bei E_γ abzüglich 511 keV und dem Double Escape Peak bei E_γ abzüglich 1022 keV [15] [21]. Die drei genannten Effekte sind jeweils in verschiedenen Energiebereichen dominant (s. Abb. 4.4). Der Photoeffekt tritt mehr im niedrigen Bereich auf, der Compton-Effekt im mittleren Energiebereich und die Paarbildung kann erst ab einer Schwellenenergie von 1022 keV auftreten.

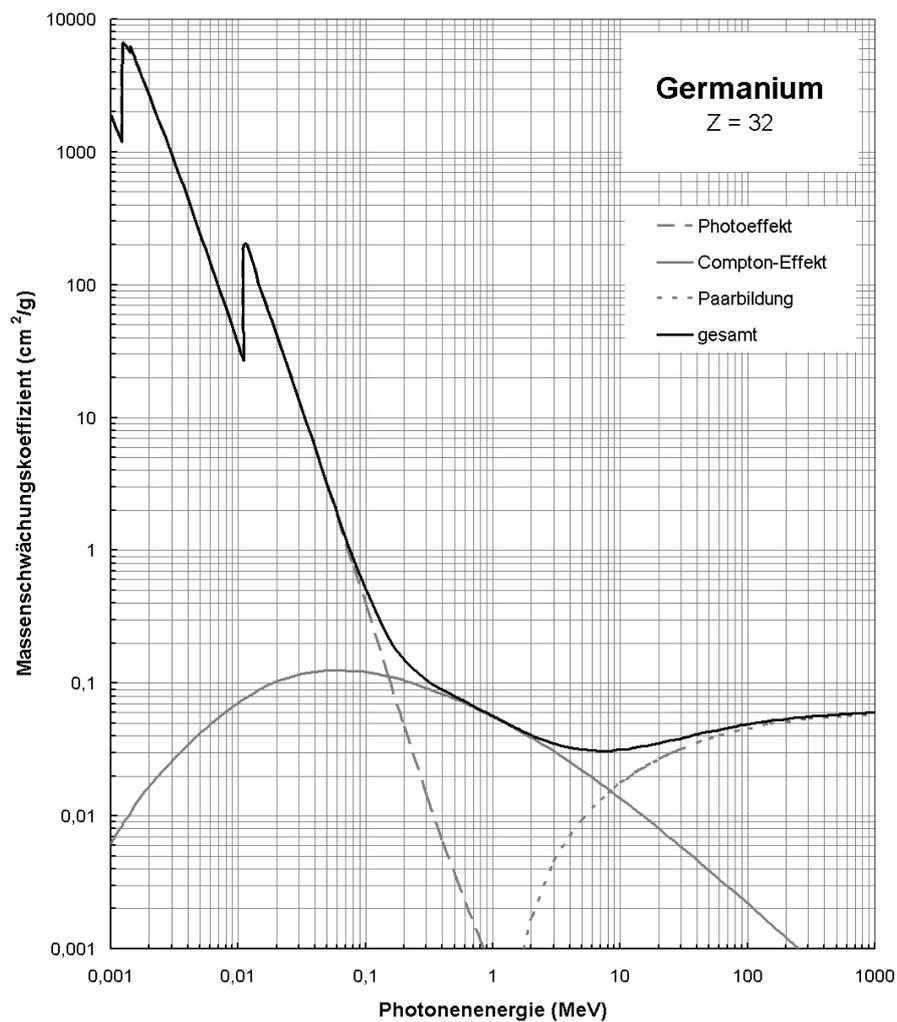


Abbildung 4.4: Wechselwirkungsprozesse von γ -Quanten mit Germanium in Abhängigkeit der Energie [22]

4.4 Funktionsweise eines HPGe-Detektors

Zur Messung von γ -Strahlung werden in der Regel Halbleiterdetektoren verwendet, deren Detektorvolumen aus einem Halbleiterkristall besteht. Bei dem Messdetektor in dieser Arbeit handelte es sich um einen Germaniumdetektor (s. Abb. 4.5). Trifft ionisierende Strahlung auf den Kristall, wird ein im Valenzband befindliches Elektron herausgeschlagen und in das Leitungsband angehoben. Im Valenzband entsteht somit ein positives Loch (Defektelektron). Die angeregten Elektronen können abhängig von ihrer Energie neue Elektron-Defektelektron-Paare bilden, wodurch eine Elektronen-Kaskade freigesetzt wird. Das Ausmaß dieser Kaskade entspricht der anfänglich durch die Strahlung übertragenen Energie. Die erzeugten Elektronen und Defektelektronen werden durch die an den Detektorkristall angelegte Hochspannung abgezogen und an den Elektroden gesammelt, was zu einem messbaren Impuls führt [15] [14].

Je nach Verunreinigungen des Detektorkristalls unterscheidet man n- und p-Typ. Bei einem n-Typ liegt eine Verunreinigung durch ein Element der V. Hauptgruppe vor, welches als Elektronendonator fungiert. Somit die können überschüssigen Elektronen höhere Energieniveaus besetzen, welche näher am Leitungsband liegen. Im p-Typ werden mit Verunreinigungen durch Elemente der III. Hauptgruppe, zum Ermöglichen von Lochleitung, zusätzliche Defektelektronen bereitgestellt [15].

Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband ist ausschlaggebend für die Genauigkeit der Energieauflösung des Detektors. Eine geringere Energiedifferenz ermöglicht eine größere Anzahl gebildeter Elektron-Defektelektron-Paare bei gleicher einfallender Primärstrahlung, wodurch die statistische Schwankung in der Höhe der Ausgangsimpulse kleiner wird. In einem Germaniumdetektor ist dieser Abstand mit 0,79 eV verhältnismäßig gering, wodurch gegenüber einem ebenfalls häufig in der γ -Spektroskopie verwendeten Szintillationszähler eine höhere Energieauflösung erreicht werden kann [15]. Der Germaniumkristall hat bei Zimmertemperatur eine durch thermische Energie erzeugte Eigenleitfähigkeit, welche durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff vernachlässigbar wird.

In dieser Arbeit wurde ein HPGe-Detektor der Firma Ortec verwendet. Seine relative Effizienz beträgt 29,2% und der Energiebereich liegt bei 40 keV bis 4000 keV. Die Auflösung ist mit 2,7 keV aufgrund der eingebauten Loss-Free-Counting Einheit etwas niedriger als bei herkömmlichen Detektoren. Um den Abstand der Probe zum Detektorkristall der Aktivität entsprechend zu variieren, ist der Detektor mit einem Einschub mit 8 Positionen ausgestattet (s. Abb. 4.6). Position 1 hat einen Abstand von ca. 1 cm, Position 8 liegt ca. 19 cm vom Kristall entfernt.



Abbildung 4.5: Grauer HPGe-Detektor Abbildung 4.6: Blick in den Detektor auf die Messpositionen

4.5 Totzeitkorrektur mit der Loss-Free-Counting Methode

Als Totzeit wird die Zeitspanne unmittelbar nach der Registrierung eines γ -Quants, während welcher der Detektor noch unempfindlich für ein weiteres Ereignis ist, bezeichnet. Je höher die Aktivität der zu messenden Probe ist, umso mehr γ -Quanten treffen während der Totzeit auf den Detektor und können nicht registriert werden [21].

Die Aktivität der Glasperlen war nach der Kurzzeitbestrahlung so hoch, dass die Totzeit des Detektors selbst in der letzten Position bei bis zu 70 % lag. Bei einer Totzeit über 10 % kann mit der herkömmlichen Life-Time-Correction Methode (LTC-Methode), welche die Messzeit der Totzeit entsprechend verlängert, nicht sinnvoll korrigiert werden, da die Messzeit sonst die Halbwertszeit der kurzlebigen Nuklide zu weit überschreiten würde und somit große Unsicherheiten zustande kämen. Ein noch größerer Abstand zum Detektorkristall birgt ebenfalls hohe Unsicherheiten, da die γ -Quanten dann zu einem großen Teil am Detektor vorbeistreuen. Zu diesem Zweck entwickelte G. P. WESTPHAL die Loss-Free-Counting Methode (LFC-Methode), die es ermöglicht, stark variierende Zählraten, welche bei kurzlebigen Aktivierungsprodukten häufig auftreten, zu messen [23]. Der wichtigste Grundbaustein dieser Methode ist der virtuelle Pulsgenerator. Im Gegensatz zu dem herkömmlichen Pulsgenerator, welcher durch Vergleich künstlich eingebrachter Pulse mit dem im Spektrum auftauchenden Generator Peak eine Akzeptanz-Wahrscheinlichkeit für einen störungsfreien Puls berechnet, setzt der virtuelle Pulsgenerator keine eigenen Pulse frei. Stattdessen wird in regelmäßigen Abständen das System darauf getestet, ob ein Puls eingebracht werden kann, ob er sich störungsfrei entwickeln kann und ob der Pulshöhenanalysator nicht beschäftigt ist. Diese virtuelle Messung ermöglicht eine höhere Überprüfungsrate, da die Pulsentstehungszeit nicht berücksichtigt werden muss. Das Verhältnis der positiven Tests zu allen durchgeführten Tests gibt ebenfalls eine Akzeptanz-Wahrscheinlichkeit für einen Puls an. Aus dieser Akzeptanz-Wahrscheinlichkeit berechnet sich der Gewichtungsfaktor, mit welchem der zuvor detektierte Impuls gewichtet werden kann [23].

4.6 Anwendung der NAA in der Spurenanalyse

Die NAA ist eine sehr empfindliche Methode, mit welcher Elementkonzentrationen im ppm-Bereich, teilweise sogar bis in den ppb-Bereich, nachgewiesen werden können. Sie wird deshalb hauptsächlich in der Spurenanalyse eingesetzt, um beispielsweise Verunreinigungen von hochreinen Stoffen auszumachen oder um Spurenelemente in Mineralien zu bestimmen [15]. Neben der hohen Empfindlichkeit ist auch die Geschwindigkeit, mit welcher Ergebnisse verfügbar sein können, von Bedeutung. Als Multielementana-

lyse ist es mit der NAA möglich, mehrere Elemente mit einer Messung zu bestimmen, was sie für Elemente mit weniger langer Abklingzeit zu einer schnellen Analysemethode macht.

In der Spurenanalyse ist es wichtig, dass möglichst keine Verunreinigungen vor der Analyse in die zu untersuchende Probe gelangen, da selbst kleinste Kontaminationen das Ergebnis verfälschen können. Auch für diesen Punkt eignet sich die INAA besonders, da keine chemische Vor- und Nachbereitung der Proben notwendig ist und somit die Kontamination mit anderen Materialien sehr gering gehalten wird [14]. Speziell für die Zusammenarbeit mit der Archäologie ist die NAA aufgrund ihrer weitestgehend zerstörungsfreien Probenbearbeitung von Interesse. Für ein ausreichendes Analyseergebnis sind nur kleinste Mengen der Probe nötig, wodurch die Möglichkeit einer unauffälligen Probenentnahme besteht. Bis zu einer gewissen Größe können Gegenstände auch komplett bestrahlt und analysiert und nach einer bestrahlungsabhängigen Wartezeit unbeschädigt wieder herausgegeben werden.

Eines der bedeutendsten Projekte in der archäologischen Anwendung der NAA ist das „*Limestone Sculpture Provenance Project*“, dessen Ziel die Provenienzanalyse verschiedener historischer Kalksteinfragmente ist. Dazu wird deren Elementzusammensetzung mit der von antiken Kalksteinbrüchen sowie untereinander verglichen. Einige Steine und Fragmente der Notre-Dame Kathedrale konnten mit diesem Verfahren erfolgreich zugeordnet werden.

Am TRIGA Mainz wurden ebenfalls bereits archäometrische Analysen durchgeführt, unter anderem die Arbeit von Inmaculada Conejos Sanchez, in welcher 20 antike Hintergrundglasmalereien aus Deutschland und Österreich mit der INAA auf ihre Elementzusammensetzung untersucht wurden. Durch den Vergleich der Natrium- und Kaliumkonzentration gelang es, die Proben unterschiedlichen Datierungen zuzuweisen [24].

5 Durchführung

5.1 Probenvorbereitung

Wie bereits erwähnt, erfordert die INAA keine aufwendige Vorbereitung der Proben. Da die Glasperlen nicht zerstört werden durften, wurden sie im Ganzen bestrahlt und vor der Bestrahlung lediglich mit Wasser und Isopropanol gereinigt. Dies sollte dazu dienen, die Verschmutzung durch Erde und die Übertragung anderer Verunreinigungen, wie zum Beispiel bei Berührung der Perle, so gering wie möglich zu halten. Nach der Reinigung wurden die Perlen gewogen und mit einer Pinzette einzeln in eine Bestrahlungskapsel gegeben und eingeschweißt. Die Perlen hatten eine Masse von 71 mg–767 mg.

Um Zerstörungen zu vermeiden, wurde in die Bestrahlungskapsel ein Folienstreifen eingebaut, welcher die Perlen beim Aufprall dämpfen sollte (s. Abb. 5.1). Die Dämpfung wurde nur von oben angebracht, da sonst die Bestrahlungsposition variiert hätte. Trotz der Dämpfung durch den Folienstreifen, kam es in Ausnahmefällen zu Beschädigungen an einzelnen Perlen, der überwiegende Teil blieb jedoch unversehrt.

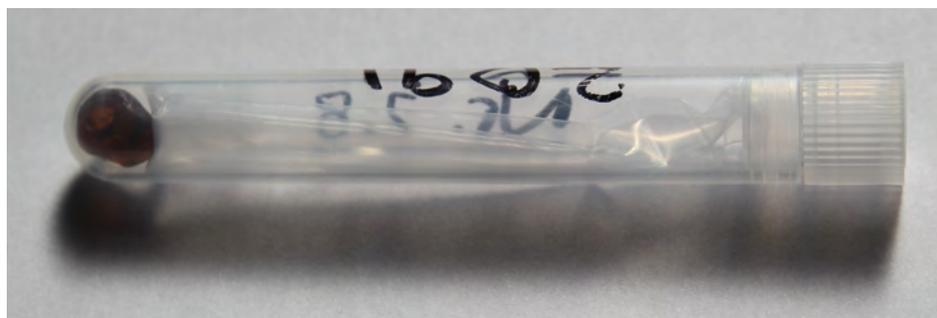


Abbildung 5.1: Vorbereitete Bestrahlungskapsel mit Dämpfung

5.2 Bestrahlungs– und Messplan

Jede Perle wurde mit einer einminütigen Kurzzeit- und einer sechsständigen Langzeitbestrahlung untersucht. In der Kurzzeitbestrahlung wurden vorzugsweise die Nukli-

de mit kurzer Halbwertszeit wie beispielsweise ^{52}V (3,75 m), ^{56}Mn (2,58 h) und ^{49}Ca (8,72 m) [25] aktiviert, während aus der Langzeitbestrahlung auch die Nuklide mit langen Halbwertszeiten, wie beispielsweise ^{66}Co (5,3 a) und ^{140}La (40,3 h) [25] resultierten. Nach jeder Bestrahlung wurden die Proben für die Messungen in eine inaktive Bestrahlungskapsel umgefüllt.

Bei der γ -Spektroskopie kann es zu Überlagerungen energetisch dicht beieinander liegender γ -Linien kommen, wodurch eine scheinbar höhere Aktivität hervorgerufen wird. Aufgrund der verschiedenen Halbwertszeiten mussten die Messsequenzen so angepasst werden, dass langlebigere Nuklide nach Abklingen des störenden kurzlebigen Nuklids bestimmt werden konnten. Zusätzlich führte die Aktivierung vieler Nuklide gleichzeitig zu einem hohen Comptonuntergrund, welcher die γ -Linien der langlebigeren und somit weniger stark aktivierten Nuklide überdeckte. Diesem Problem konnte ebenfalls mit einer späteren Messung begegnet werden, da nach längerer Abklingzeit der Comptonuntergrund geringer wurde.

Die Durchführung der Kurzzeitbestrahlung erfolgte an der Rohrpostanlage II des TRIGA Mainz, indem die Proben zur Aktivierung für eine Minute in den Reaktorkern geschossen wurden. Die anschließende Messreihe bestand für jede Perle aus einer 10 Minuten-Messung möglichst direkt nach der Aktivierung und einer 30 Minuten-Messung nach einer Stunde Abklingzeit. Aufgrund der hohen Aktivitäten konnten die 10 Minuten-Messungen nur in Position acht des Detektoreinschubs gemessen werden, die 30 Minuten-Messungen wurden in Position drei oder vier aufgenommen. Durch dieses Verfahren konnten die vorhandenen aktivierten, kurzlebigen Nuklide störungsfrei bestimmt werden. Da die Glasperlen teilweise sehr hohe Aktivitäten erreichten, war für einige Perlen ein längerer Zeitraum zwischen Bestrahlung und Messung erforderlich. Dies hatte zur Folge, dass die sehr kurzlebigen Nuklide, bis ca. fünf Minuten Halbwertszeit, in der 10 Minuten-Messung bereits so weit abgeklungen waren, dass ihre Aktivitäten unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze lagen und sie somit nicht mehr ausgewertet wurden.

Die Langzeitbestrahlung wurde im Bestrahlungskarussell des TRIGAs vorgenommen. Die Messreihe nach der Langzeitbestrahlung begann mit einer Messung über eine Stunde. Nach 14 Tagen Abklingzeit wurde eine weitere Messung über 8 Stunden durchgeführt und nach 30 Tagen eine zweite 8 Stunden-Messung. Die 1 Stunden-Messung wurde meistens in Position drei, die beiden 8 Stunden-Messungen in Position eins gemessen. Durch die hohe Aktivität der Perlen konnten diese nicht, wie sonst üblich, erstmals einen Tag nach Bestrahlungsende gemessen werden, sondern erst nach einer Abklingzeit von etwa vier Tagen, wodurch die Elemente mit Halbwertszeiten von weniger als zwei Tagen nur noch teilweise nachgewiesen werden konnten.

Die Spektren wurden mit dem Programm Genie2000 der Firma Canberra Industries ausgewertet.

Tabelle 5.1: Messplan

| Bestrahlungsart | Bezeichnung | Abklingzeit | Messlänge |
|-----------------|-------------|-------------|-----------|
| 1 min Rohrpost | 10 min | max. 10 min | 10 min |
| 1 min Rohrpost | 30 min | 1 h | 30 min |
| 6 h Karussell | 1 h | max. 4 d | 1 h |
| 6 h Karussell | 8 h I | 2 w | 8 h |
| 6 h Karussell | 8 h II | min. 4 w | 8 h |

5.3 Effizienz- und Energiekalibrierung

Für die Effizienz- und Energiekalibrierung des Detektors wurde der Flüssigstandard „QCY-48“ der Firma Amersham Buchler GmbH verwendet. Der Standard umfasst insgesamt 12 γ -Energienlinien, wobei die niedrigste Energienlinie im Spektrum bei 59,5 keV von ^{241}Am , die höchste bei 1836,1 keV von ^{88}Yt liegt. Es wurde für jede Position im Detektoreinschub im LTC- so wie im LFC-Modus, unter Anpassung der Messzeit an den Abstand zum Detektorkristall, ein Spektrum des Standards aufgenommen. Die Energiekalibrierung wurde, mit manuellen Nachbesserungen der Feinheiten im Fit, automatisch mit dem Programm Genie2000 durchgeführt. Die Effizienzkalibrierung erfolgte ebenfalls durch Genie2000 mit dem auf Position 1 gemessenen Spektrum. Die Effizienz für den höheren Energiebereich wurde von dem Auswertungsprogramm durch Extrapolation des erhaltenen Fits bestimmt. Als Folge dessen ergaben sich für Aktivitäten, welche aus dem hochenergetischen Bereich erhalten wurden, höhere Unsicherheiten. Die Energiekalibrierung wurde im Verlauf der Arbeit regelmäßig für die Positionen 1,3 und 8 erneuert.

5.4 Mono- und Multielementstandards

Die bei einer Bestrahlung entstehende Aktivität eines Elements hängt stark von den Bedingungen ab, unter welchen dieses bestrahlt wurde. So wirkt sich beispielsweise der Neutronenfluss und die Bestrahlungsdauer auf die entstehende Aktivität aus. Deshalb ist es für die Auswertung notwendig, mit vorgefertigten Standards die spezifischen Aktivitäten der Elemente bei einer Bestrahlung im TRIGA-Mainz zu bestimmen, um damit die Elementkonzentration in den Glasperlen quantitativ berechnen zu können.

Da sehr viele Elemente ausgewertet werden mussten, wurden zuerst die zertifizier-

ten Multielementstandards "NCS DC71305" und "2702 Inorganics in Marine Sediment" analysiert. Dazu wurden für die Kurzzeitbestrahlung jeweils drei Bestrahlungsröhrchen mit ca. 50 mg des Standardmaterials gefüllt. Für die Langzeitbestrahlung wurden aufgrund der hohen zu erwartenden Aktivität nur etwa 30 mg verwendet. Manche Elemente konnten nur mit einem der beiden Standards nachgewiesen werden, bei doppelt vorhandenen Elementen wurde der Standard mit der höheren Genauigkeit gewählt.

Für Elemente, die entweder in keinem der verwendeten Multielementstandards enthalten waren, in beiden nicht gefunden werden konnten, oder nicht ausgewertet werden konnten, weil verschiedene Elemente durch beispielsweise (n,p) und (n, α)-Reaktionen interferieren, wurden flüssige Monoelementstandards hergestellt. Da diese Standards immer nur ein Element enthielten, konnten keine Störfaktoren in den Linien auftreten und es musste von jedem Elementstandard nur eine Probe bestrahlt und gemessen werden. Die Flüssigstandards der Firma *High-Purity Standards* hatten alle eine Konzentration von (1000 ± 3) ppm, und wurden entsprechend der entstehenden Aktivität so verdünnt, dass die bestrahlten Proben eine nicht zu hohe Totzeit verursachten (siehe Tabelle 5.2). Von dieser Lösung wurde 1 ml bestrahlt und daraus $500 \mu\text{l}$ zum Messen entnommen.

Die Messgeometrie von Standard und Probe sollte für eine gute Vergleichbarkeit ähnlich sein. Da die Proben sich allerdings in Gestalt und Masse unterschieden, wiesen sie keine vollständig einheitliche Messgeometrie auf, weshalb für die Einwaage der festen Standards und das Volumen der Flüssigstandards die bereits erwähnten Werte als gute Näherung gewählt wurden.

Zur Bestimmung des Siliciumgehalts in den Perlen wurde zusätzlich reines Silicium als Feststoff bestrahlt. Da für die Auswertung die Linie von ^{29}Al genommen wurde, wurden drei Siliciumstandards bestrahlt, um eine höherer Genauigkeit zu erzielen.

Zur Auswertung wurde immer nur die stärkste ungestörte γ -Energienlinie verwendet, da die Zusammensetzungen der Glasperlen variierten. Die Verwendung mehrerer Linien hätte zur Folge gehabt, dass in manchen Perlen gestörte Linien ausgewertet worden wären. So hat zum Beispiel Silber sehr viele starke Linien, war aber nicht in allen Perlen enthalten, wodurch in einigen Perlen bestimmte Energienlinien anderer Nuklide gestört wurden, während in den silberfreien Perlen diese störungsfrei blieben.

In Tabelle 5.2 sind die erhaltenen spezifischen Aktivitäten der Elemente sowie die verwendeten Konzentrationen der Flüssigstandards und die ausgewerteten γ -Energienlinien aufgelistet. Alle ausgewerteten Radionuklide bis auf das des Siliciums entstanden über eine (n, γ)-Reaktion. Auf die Auswertung des Siliciumgehalts über die (n,p)-Reaktion

wird im weiteren Verlauf noch eingegangen.

Tabelle 5.2: Spezifische Aktivitäten der Elemente mit den zur Auswertung verwendeten Standards und γ -Linien

| | Nuklid | a (Bq/ μ g) | Standard | c (ppm) | γ -Linie (keV) | HWZ [26] |
|--------|--------|-----------------------|-----------------|---------|-----------------------|----------|
| 10 m | Mg-27 | $5,19 \pm 0,36$ | Flüssigstandard | 1000 | 1014 | 9,46 m |
| | Al-29 | $0,20 \pm 0,003$ | Reinstsilicium | - | 1273 | 6,6 m |
| | Ca-49 | $3,44 \pm 0,22$ | Flüssigstandard | 1000 | 3084 | 8,72 m |
| | V-52 | $12204,38 \pm 588,25$ | 2702 | - | 1434 | 3,75 m |
| | Cu-66 | $2042,21 \pm 508,92$ | Flüssigstandard | 100 | 1039 | 5,1 m |
| 30 m | Na-24 | $12,97 \pm 0,42$ | Flüssigstandard | 20 | 1369 | 14,96 h |
| | Mn-56 | $765,59 \pm 50,15$ | Flüssigstandard | 100 | 1811 | 2,58 h |
| 1 h | Na-24 | $859,24 \pm 30,16$ | DC 71305 | - | 1369 | 14,96 h |
| | K-42 | $209,64 \pm 7,36$ | DC 71305 | - | 1525 | 12,36 h |
| | As-76 | $5005,44 \pm 350,38$ | Flüssigstandard | 10 | 559 | 26,4 h |
| | Sb-122 | $564,24 \pm 94,12$ | Flüssigstandard | 10 | 564 | 2,70 d |
| | La-140 | $2214,98 \pm 129,13$ | 2702 | - | 329 | 40,272 h |
| | Sm-153 | $17164,13 \pm 291,79$ | DC 71305 | - | 103 | 46,27 h |
| | Yb-175 | $2299,94 \pm 238,58$ | DC 71305 | - | 283 | 4,2 d |
| | Au-198 | $10920,83 \pm 595,19$ | Flüssigstandard | 10 | 412 | 2,6943 d |
| 8 h I | Cr-51 | $24,49 \pm 0,97$ | Flüssigstandard | 100 | 320 | 27,70 d |
| | Fe-59 | $0,09 \pm 0,004$ | Flüssigstandard | 1000 | 1099 | 44,503 d |
| | Rb-86 | $21,39 \pm 0,77$ | DC 71305 | - | 1077 | 18,7 d |
| | Sb-124 | $34,03 \pm 1,87$ | Flüssigstandard | 10 | 603 | 60,3 d |
| | Ba-131 | $0,84 \pm 0,09$ | 2702 | - | 496 | 11,5 d |
| | Ce-141 | $6,85 \pm 0,86$ | 2702 | - | 145 | 32,50 d |
| | Nd-147 | $9,05 \pm 0,49$ | DC 71305 | - | 91 | 10,98 d |
| | Lu-177 | $2130,32 \pm 194,07$ | Flüssigstandard | 100 | 208 | 6,71 d |
| 8 h II | Co-60 | $16,06 \pm 0,88$ | Flüssigstandard | 100 | 1173 | 5,272 a |
| | Zn-65 | $1,71 \pm 0,09$ | Flüssigstandard | 1000 | 1115 | 244,3 d |
| | Ag-110 | $6,22 \pm 0,24$ | Flüssigstandard | 200 | 658 | 249,9 d |
| | Eu-152 | $185,99 \pm 10,30$ | DC 71305 | - | 1408 | 13,33 a |
| | Tb-160 | $190,38 \pm 12,56$ | Flüssigstandard | 20 | 879 | 72,3 d |
| | Hf-181 | $34,81 \pm 2,62$ | DC71305 | - | 482 | 42,39 d |

5.5 Bestimmung des Siliciumgehalts

Da eines der Hauptziele dieser Arbeit war, den Glastyp zu bestimmen, musste der Anteil an Silicium ermittelt werden. Die NAA eignet sich in der Regel nicht zur Auswertung von Silicium, weshalb die Problematik und die Vorgehensweise kurz dargestellt werden.

Silicium besitzt drei stabile Isotope, von denen ^{28}Si mit einer Auftrittswahrscheinlichkeit von 92,22% das Häufigste ist, die anderen sind ^{29}Si und ^{30}Si mit 4,685% und 3,092%. Ein instabiles Isotop von Silicium ist ^{31}Si , welches durch die Reaktion $^{30}\text{Si}(n,\gamma)^{31}\text{Si}$ entsteht. ^{31}Si eignet sich nicht zur Bestimmung von Silicium, da es hauptsächlich ein β -Strahler ist und nur eine schwache γ -Linie bei 1266 keV mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 0,07% besitzt, welche durch den geringen prozentualen Anteil des ^{30}Si und den niedrigen Einfangquerschnitt von 0,107 barn nur in Proben mit sehr hohem Siliciumanteil (z.B. Reinstsilicium) zu sehen ist [26]. In den Glasperlen konnte diese Linie nicht identifiziert werden.

Bei Bestrahlung von Silicium mit thermischen Neutronen finden noch zwei weitere Reaktionen statt. Bei der (n,p) Reaktion von ^{28}Si entsteht ^{28}Al , welches ein starker γ -Emitter ist, allerdings auch durch $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ produziert wird [26]. Da für die Glasperlen im Vorfeld keine Aussage über das Verhältnis von Silicium zu Aluminium oder über den Aluminiumgehalt selbst getroffen werden konnte, wurde die Möglichkeit, den Siliciumgehalt durch die ^{28}Al Aktivität zu bestimmen, ausgeschlossen. Die Auswertung des Siliciums erfolgte letztendlich über die (n,p)-Reaktion von ^{29}Si zu ^{29}Al . Da ^{29}Al im Gegensatz zu ^{31}Si eine stärkere γ -Linie bei 1273 keV besitzt, reichte der Siliciumgehalt in den Glasperlen aus, um diese Linie in den Spektren auswerten zu können. Dieser Weg stellte sich als die einzige Möglichkeit zur quantitativen Auswertung des Siliciumgehalts mittels NAA heraus, bringt allerdings durch eine meist niedrige Zählrate eine höhere Unsicherheit mit sich [26]. Zusätzlich liegt bei 1268 keV ein single escape Peak von ^{28}Al , welcher allerdings in jedem Spektrum der Glasperlen von dem Auswerteprogramm Genie2000 als einzelner Peak erkannt werden konnte und somit von dem ^{29}Al Peak getrennt wurde. Um genauere Vergleichswerte zu erreichen, wäre eine Analyse mit der Röntgenfluoreszenzanalyse im Anschluss an diese Arbeit aufschlussreich. Auf eine Untersuchung mit dieser Methode im Vorfeld wurde verzichtet, da das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der Spurenelemente lag, was mit der RFA wesentlich schwieriger ist.

5.6 Beispielrechnung anhand von Cobalt in Perle 2

Der Berechnung der unbekanntenen Konzentration eines Elements in den Perlen liegt die Gleichheit der Verhältnisse von Konzentration und spezifischer Aktivität zugrunde.

$$\frac{c_{Perle}}{a_{Perle}} = \frac{c_{Stand}}{a_{Stand}} \quad (5.1)$$

Die spezifische Aktivität des Standards (a_{Stand}) berechnet sich, indem die gemessene Aktivität (A_{Stand}) durch die Gesamtmasse des bestrahlten Standardmaterials (m_{Stand}) geteilt wird.

$$\frac{A_{Stand}}{m_{Stand}} = a_{Stand} \quad (5.2)$$

Daraus kann die spezifische Aktivität eines Elements ermittelt werden durch Multiplikation der spezifischen Aktivität des Standards mit der zertifizierten Konzentration des Elements im Standard.

Im Folgenden wird eine beispielhafte Rechnung für die Ermittlung der Cobaltkonzentration in Perle 2 durchgeführt.

Es wurden drei Proben des Referenzstandards „2702 Inorganics in Marine Sediment“ im Karussell bestrahlt. Für ^{60}Co konnten beide Linien (1173,22 keV und 1332,49 keV) ausgewertet werden, da die Effizienz bei 1332,49 keV allerdings nicht so gut kalibriert war, wurde nur die Energielinie bei 1173,22 keV verwendet. Das Beispiel wird anhand einer Probe durchgeführt.

gegeben:

$$A_{K2/1173,22\text{ keV}} = 15,02\text{ Bq} \quad k_{K2} = 0,99^1 \quad m_{St} = 0,0314\text{ g} \quad c_{St} = 27,76\text{ }\mu\text{g/g}$$

Formeln und Rechnung:

$$\begin{aligned} \frac{A_{Stand}}{k} &= A_{norm} \\ \Rightarrow \frac{15,02\text{ Bq}}{0,99} &= 15,17\text{ Bq} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{Stand} \cdot c_{Stand} &= m_{Co} \\ \Rightarrow 0,0314\text{ g} \cdot 27,76\text{ }\mu\text{g/g} &= 0,87\text{ }\mu\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{A_{norm}}{m_{Co}} &= a_{CoStand} \\ \Rightarrow \frac{15,17\text{ Bq}}{0,87\text{ }\mu\text{g}} &= 17,44\text{ Bq}/\mu\text{g} \end{aligned}$$

Nach Auswertung der Einzellinien wurden alle erhaltenen spezifischen Aktivitäten nach Formel 5.3 mit ihren Unsicherheiten u_{a_i} gewichtet gemittelt.

$$a_{Stand} = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{u_{a_i}^2}}{\sum_{i=1}^3 \frac{1}{u_{a_i}^2}} \quad (5.3)$$

Die gemittelte spezifische Aktivität des Cobalts im Standard betrug 18,25 Bq/ μg

Über die spezifische Aktivität des Cobalts kann nun die Masse an Cobalt in der Perle und somit auch dessen Konzentration bestimmt werden.

gegeben:

$$A_{Pr,norm} = 30,07\text{ Bq} \quad m_{Pr} = 0,285\text{ g} \quad k_{Pr} = 0,97$$

¹k steht für den Normierungsfaktor, welcher aus der Bestrahlung der Zinnstandards resultierte (s. Kapitel 6.2).

Formeln und Rechnung:

$$\frac{A_{Perle,norm}}{a_{Stand}} = m_{Co}$$

$$\Rightarrow \frac{30,07Bq}{18,25Bq/\mu g} = 1,65\mu g$$

$$\frac{m_{Co}}{m_{Perle}} = c_{Perle}$$

$$\Rightarrow \frac{1,65\mu g}{0,285g} = 5,79\mu g/g$$

Die Berechnung der Unsicherheiten erfolgte mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung 5.4 beziehungsweise der Fehlerformel des gewichteten Mittelwerts 5.5. $u(y)$ stellt die Messunsicherheit des Wertes y dar, welcher mit den Messwerten x_i aus der Vorschrift $y = G(x_1, \dots, x_n)$ berechnet wurde. $u(x_i)$ sind die den Messwerten entsprechenden Unsicherheiten. Die Unsicherheit der gemessenen Aktivitäten wurden von Genie2000 prozentual angegeben.

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2} \quad (5.4)$$

$$u_y = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{u_{a_i}^2}}} \quad (5.5)$$

Bei der sechsständigen Langzeitbestrahlung am 9.6.2011 mussten die Perlen 5,7,10,17,19 und 21 aus organisatorischen Gründen am nächsten Tag im Reaktor gelassen werden, was eine zusätzliche Bestrahlung von vier Stunden mit sich brachte. Diese Doppelbestrahlung sowie die Abklingzeit während der Pause über Nacht wurden in der Auswertung durch einen für jedes Element mathematisch ermittelten Faktor l_{ges} berücksichtigt. Dazu wurde für jedes Element die theoretisch entstandene Gesamtaktivität A_{ges} bei der Doppelbestrahlung und die Aktivität bei einer normalen sechsständigen Bestrahlung A_{normal} ausgerechnet und das Verhältnis daraus gebildet.

$$l_{ges} = \frac{A_{ges}}{A_{normal}}$$

Die Aktivitäten A_1 und A_2 der beiden einzelnen Bestrahlungen wurde mit der Aktivierungsgleichung ermittelt, die Gesamtaktivität berechnete sich, unter Einbezug der Abklingzeit während der Bestrahlungspause über Nacht t_{Pause} und während der zweiten Bestrahlungszeit t_2 , nach Formel 5.6.

$$A_{Ges} = A_1 \cdot e^{-\lambda \cdot (t_2 + t_{Pause})} + A_2 \quad (5.6)$$

6 Qualitätssicherung

6.1 Nachweis- und Erkennungsgrenzen

Da in der γ -Spektroskopie, wie bereits erwähnt, neben dem gewünschten Messeffekt (Photoeffekt) auch andere Effekte auftreten, muss über einem gewissen Untergrund gemessen werden. Dies bedingt die Notwendigkeit, charakteristische Grenzen anzugeben, welche ein Maß für die Eignung des Messverfahrens für die vorliegende Aufgabe darstellen. Dies ist zum einen die **Erkennungsgrenze**, durch welche eine Aussage darüber getroffen werden kann, ob dem gemessenen Wert der richtige physikalische Effekt zugrunde liegt. Die **Nachweisgrenze** gibt den kleinsten, mit diesem Messverfahren noch nachweisbaren, Wert an. Dadurch kann beurteilt werden, ob das entsprechende Messverfahren den gestellten Anforderungen genügt. [27]. Sowohl Erkennungs- als auch Nachweisgrenze variieren in verschiedenen Proben, so wirkt sich beispielsweise die Grundmatrix und die Probenzusammensetzung entscheidend darauf aus.

6.2 Normierung durch Zinnstandards

Auch wenn der Neutronenfluss im Reaktor im Mittel als konstant angegeben wird, können die einzelnen Positionen des Bestrahlungskarussells bestimmten Schwankungen unterliegen. Diese Schwankungen führen zu unterschiedlich starken Aktivierungen zwischen den einzelnen Proben und erschweren somit deren Vergleich.

Um diesem Problem zu begegnen, musste mit Hilfe eines geeigneten Standards eine Normierung der gemessenen Aktivitäten erfolgen. Als Standardelement wurde reines Zinn gewählt, da bei der Bestrahlung im Reaktor vier verschiedene Radionuklide mit unterschiedlichen Halbwertszeiten entstehen, sodass sowohl bei der Kurzzeit-, als auch bei der Langzeitbestrahlung passende Nuklide mit ungestörten Energielinien ausgewählt werden konnten. Zusätzlich besitzen diese Nuklide jeweils einige γ -Linien, welche sich auf einen großen Energiebereich verteilen, wodurch einfach eine ungestörte Linie gefunden werden konnte. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass durch Zinn selbst bei Bestrahlung größerer Mengen keine hohe Aktivität erzeugt wird.

Tabelle 6.1: Zur Flusskontrolle ausgewählte Nuklide der Zinnstandards

| | Kurzzeit | Langzeit |
|--------|-------------------|-------------------|
| Nuklid | ^{113}Sn | ^{125}Sn |
| HWZ | 21,4 m | 9,64 d |

Zinn ist außerdem einfach in der Handhabung, da es sehr weich ist und dementsprechend leicht auf die gewünschte Form und Größe zugeschnitten werden kann. Für die NAA wurden immer Zinnstücke mit einem Gewicht von 50 mg–70 mg verwendet.

Da bei der Langzeitbestrahlung die Proben an verschiedenen Positionen bestrahlt werden, muss jede mit einem eigenen Zinnstandard versehen werden. Die Zinnstückchen wurden einzeln eingeschweißt und gemeinsam mit der Perle in einem Röhrchen bestrahlt, damit beide Teile die gleiche Lage im Reaktor haben. Bei der Bestrahlung der flüssigen und pulvrigen Elementstandards musste das Zinn in ein gesondertes Röhrchen, da sonst zu viel Standardmaterial am Zinn hängen geblieben wäre.

Abbildung 6.1 zeigt die Schwankung der Aktivitäten innerhalb einer Bestrahlung, sowie an verschiedenen Tagen.

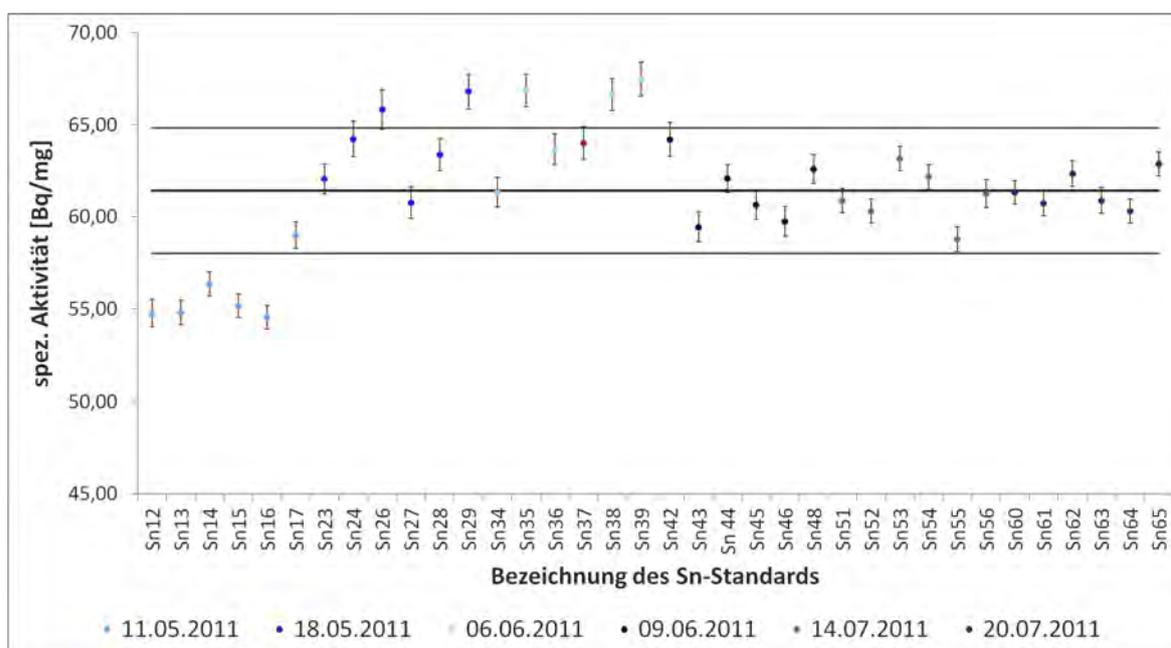


Abbildung 6.1: Streuung der Zinnstandardaktivität bei Bestrahlung mit dem Karussell, rot: Normstandard

Obwohl die Proben bei einer Rohrpostbestrahlung generell in der gleichen Position landen, wurde auch hier mit Zinnstandards die Schwankung des Neutronenflusses an

verschiedenen Tagen untersucht. Die Zinnstückchen wurden separat in einem Bestrahlungsröhrchen eine Minute mit der Rohrpost bestrahlt und dann direkt fünf Minuten gemessen. Um eine bessere Statistik zu gewährleisten, wurden in der Regel zwei Standards verwendet, einer zu Beginn der Probenbestrahlung und einer am Ende. An manchen Versuchstagen konnte aus zeitlichen Gründen nur ein Standard bestrahlt werden. Abbildung 6.2 verdeutlicht die Schwankung des Neutronenflusses an der Rohrpostposition und die Notwendigkeit der Normierung, da einige Werte mit ihrem Fehlerintervall über der ersten Standardabweichung des Mittelwerts liegen.

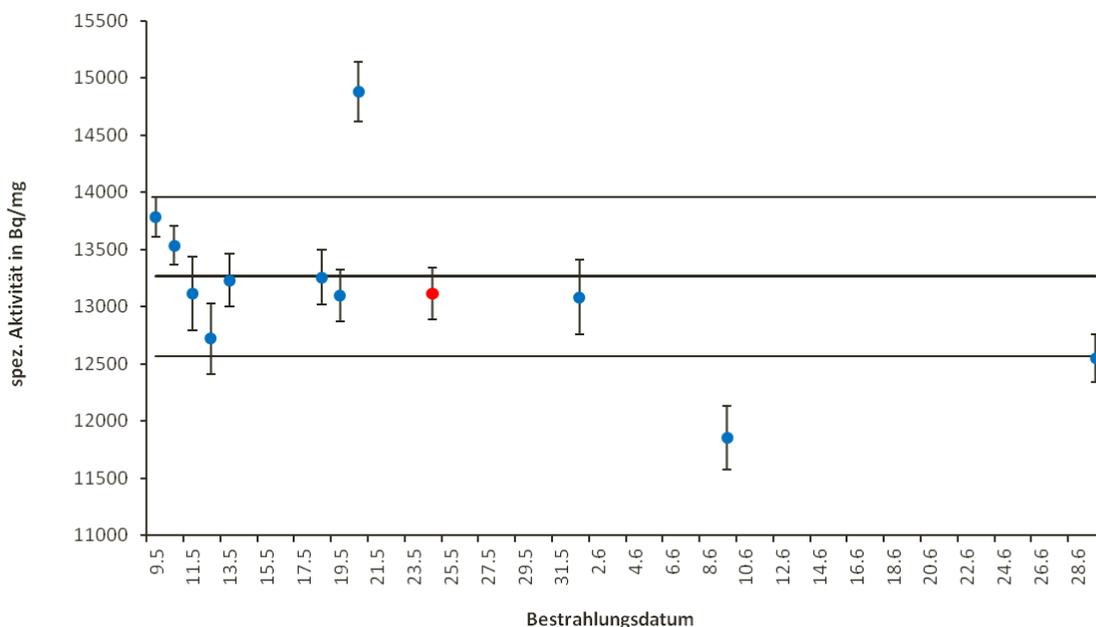


Abbildung 6.2: Streuung der mittleren Zinnstandardaktivität bei Bestrahlung mit Rohrpostanlage II, rot: Normstandard

Für die Bestimmung des Normierungsfaktors wurde unter den bestrahlten Zinnstandards ein beliebiger Normstandard festgelegt, auf den alle anderen normiert wurden.

Um den Normierungsfaktor k zu berechnen, musste der Quotient aus der spezifischen Aktivität des zu normierenden Zinnstandards (a_i) und der spezifischen Aktivität des Normstandards (a_o) gebildet werden.

$$\frac{a_i}{a_o} = k \quad (6.1)$$

Der Normierungsfaktor ist einheitenlos. Um Aktivitäten von Proben zu normieren, mussten diese durch den Faktor des am gleichen Tag bestrahlten Zinnstandards dividiert werden. Somit konnte die Aktivität erhalten werden, welche unter den Bedingungen, die bei der Bestrahlung des Normstandards herrschten, entstanden wäre. Die

Ausführung dieser Schritte für alle gemessenen Werte führte zu errechneten Aktivitäten, als wären alle Proben unter den gleichen Bedingungen bestrahlt worden.

6.3 Natriummessung

Da die Perlen nach der Langzeitbestrahlung eine sehr hohe Aktivität aufwiesen, konnten sie in den meisten Fällen erst nach vier Tagen gemessen werden, was zur Folge hatte, dass einige Elemente mit Halbwertszeiten unter einem Tag schon sehr weit abgeklungen waren, insbesondere Natrium mit einer Halbwertszeit von 14,96 h. Da die genaue Bestimmung des Natriumgehalts aus archäologischer Sicht von großer Bedeutung ist, wurden die ermittelten Werte durch einen Vergleich zwischen Kurzzeit- und Langzeitbestrahlung überprüft. Dazu wurde Natrium sowohl in dem 30 min-Spektrum nach der Rohrpostbestrahlung, als auch in dem 1 h-Spektrum nach der Bestrahlung im Karussell ausgewertet.

Die Ergebnisse der beiden Bestrahlungen stimmten sehr gut überein. Dieser Vergleich konnte nur anhand von Natrium durchgeführt werden, da es sich ausreichend durch eine einminütige Bestrahlung aktivieren lässt, aber auch in den 1h-Spektren noch gefunden werden konnte.

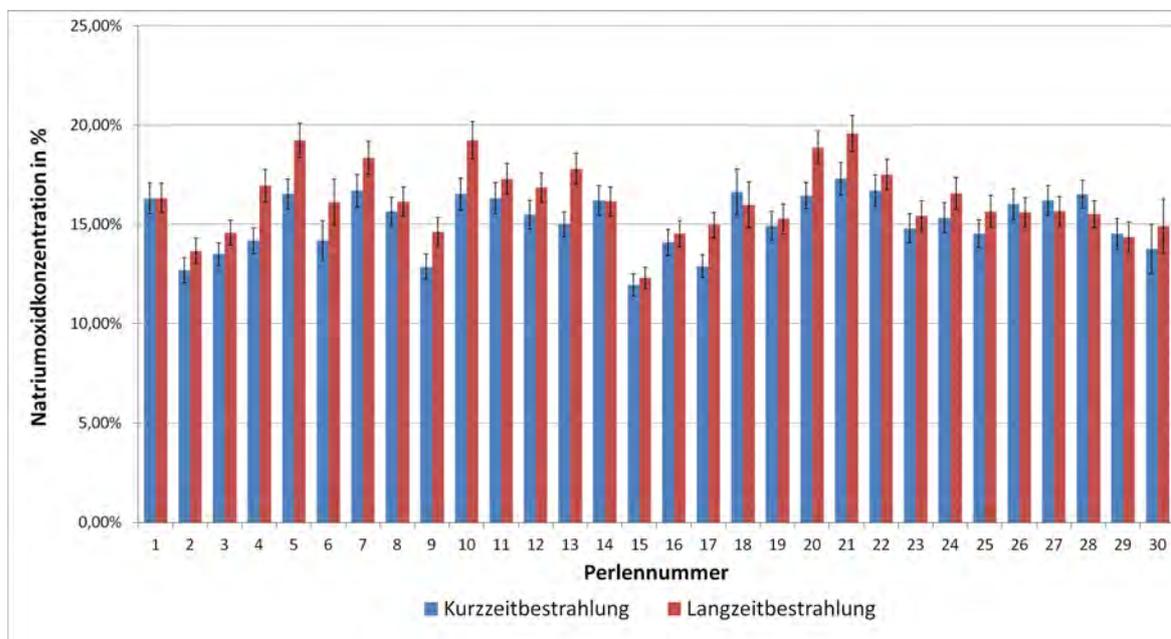


Abbildung 6.3: Natriumvergleich in der Kurzzeit- und Langzeitbestrahlung

6.4 Überprüfung der Standardaktivitäten

In Kapitel 5.4 wurden bereits die für eine quantitative Auswertung nötigen Elementstandards besprochen. Da es gerade in den Multielementstandards zu unbeachteten Störungen der γ -Linien durch andere Elemente kommen kann, wurden die erhaltenen spezifischen Aktivitäten (s. Tabelle 5.2) mit jenen aus der Aktivierungsgleichung 4.1 theoretisch resultierenden Werten größenordnungsmäßig verglichen. Eine genaue Übereinstimmung konnte bei diesem Vergleich nicht erwartet werden, da sich beim experimentellen Vorgehen einige Faktoren, wie beispielsweise Abschirmungen durch die Probe selbst, die Detektorauflösung oder die Effizienzkalibrierung, auf die gemessenen Aktivitäten auswirken, in der Aktivierungsgleichung aber keine Beachtung finden. Bei einer zu hohen Abweichung wurde für die Elemente ein Flüssigstandard angefertigt.

Für die meisten Elemente konnte eine gute Übereinstimmung von experimentellem und theoretischem Wert festgestellt werden, eine Ausnahme bildeten die experimentell ermittelten Werte für ^{124}Sb und ^{122}Sb , welche über den theoretischen Werten lagen. Da diese spezifischen Aktivitäten allerdings übereinstimmend sowohl im Multi- als auch im Monoelementstandard gemessen wurden, war davon auszugehen, dass die auftretenden experimentellen Faktoren sich in gleicher Weise auf die bestrahlte Probe auswirken und somit der experimentelle Wert verwendet werden konnte. Dies wird bestätigt durch die in Abbildung 6.4 erkennbare Gleichläufigkeit der ermittelten Konzentrationen aus den beiden Radionukliden des Antimons.

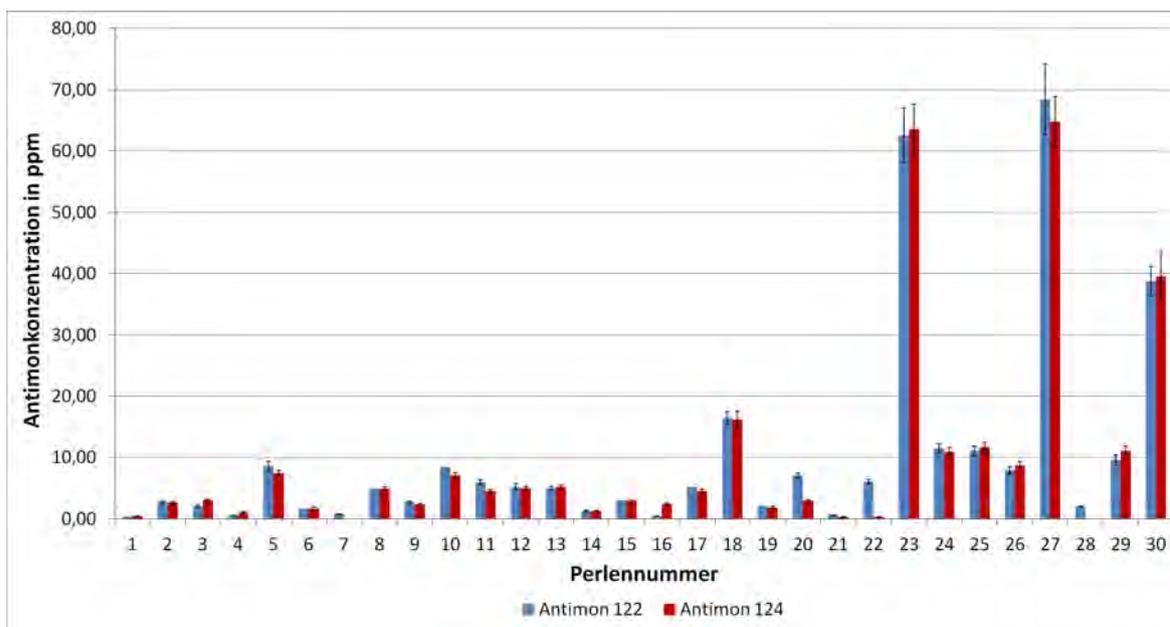


Abbildung 6.4: Vergleich der ermittelten Konzentrationen aus ^{124}Sb und ^{122}Sb

6.5 Mehrfachbestrahlungen

Zur Überprüfung einiger erhaltener Werte mussten einige Perlen doppelt bestrahlt werden. Für die Perlen 8,11,13 und 20 wurde die Rohrpostbestrahlung wiederholt. Perle 3 musste aufgrund eines definitiv fehlerhaften Natriumwerts ein zweites Mal im Karussell bestrahlt werden.

7 Ergebnisse

Im Folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse und eine mögliche archäologische Betrachtung, welche von den Archäologen der Ausgrabungsstätte erarbeitet wurde, dargestellt. Zuerst wird auf die dem Rohglas zugrunde liegenden Rohstoffe eingegangen, wobei die Lanthanidzusammensetzung betrachtet wird und ein Vergleich zwischen dem Gehalt an Natriumoxid und Kaliumoxid in den Perlen Aufschluss über das verwendete Flussmittel gibt. Im weiteren Verlauf wird durch die Glaszusammensetzung der Glastyp des Rohglases bestimmt. Um eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Färbungen in den Perlen zu finden, werden anschließend verschiedene Elemente, welche für die Farben verantwortlich sein können, verglichen. Zum Schluss wird der gefundene Silbergehalt und seine Verteilung in den Perlen, als aus archäologischer Sicht herausstechendes Ergebnis, behandelt.

7.1 Betrachtung des Rohglases

7.1.1 Der verwendete Sand - Lanthanidzusammensetzung

Als Hauptkomponente bei der Glasherstellung ist die Betrachtung von Sand für das den Perlen zugrunde liegende Rohglas erforderlich. Besonders aufschlussreich kann hier die Lanthanidzusammensetzung sein, da das Muster der Lanthanide und ihre geologische Herkunft häufig korrelieren [28]. Dieses Verhalten wurde bereits in mehreren Studien erfolgreich zur Provenienzbestimmung verschiedener historischer Gegenstände herangezogen, wie beispielsweise bei dem in Kapitel 4.6 erwähnten „*Limestone Sculpture Provenance Project*“, oder auch zur Herkunftsbestimmung von Keramiken [28]. In antiken Glasanalysen wurden die Lanthanide erst spät genauer betrachtet. Während GEBHARD die Lanthanide noch als unbedeutend beschreibt [6], werden diese von WEDEPOHL et al. als charakterisierende Elemente für verschiedene Gläser und deren Rohmaterialien, wie Asche und Sand, angesehen [29]. WEDEPOHL et al. kommt darüber hinaus zu dem Schluss, dass die variierenden Lanthanidzusammensetzungen in seinen analysierten Gläsern verschiedene Lanthanidstrukturen in verschiedenen Erdregionen signalisieren. In Bezug auf Sand erklärt er diese Variabilität durch unterschiedliche, im Sand enthaltene Mineralien und ungleiche Entstehungsweise. Er zieht auch einen Vergleich mit verschiedenen Sanden in Betracht, erwähnt allerdings hierbei die Schwie-

rigkeit historische Sandabbaustätten zu identifizieren.

In Abbildung 7.1 ist zu erkennen, dass die gefundenen Lanthanide in allen Perlen einen ähnlichen Fingerprint aufweisen. Dies könnte auf den gleichen Sand in der Rohglasherstellung hindeuten. Die Schwankungen in den Konzentrationen der verschiedenen Elemente sind in erster Linie durch die Messunsicherheiten, die ständig wechselnde Matrix und die natürliche Variabilität zu erklären. Die starke Streuung bei Lanthan kann teilweise in der aufgrund der hohen Gesamtaktivität nach der Langzeitbestrahlung erforderliche lange Abklingzeit ihren Ursprung haben. Lanthan tritt als Spurenelement nur in geringer Konzentration auf und ist nach vier Tagen bereits mit zwei Halbwertszeiten abgeklungen, wodurch der Nachweis erschwert wird. In den Perlen 14 und 29 konnte Lanthan nicht ausgewertet werden, da es wahrscheinlich bereits zu weit abgeklungen war. Diese Perlen wurden in der nachfolgenden Graphik nicht berücksichtigt. Zu erwähnen ist die einheitlich erhöhte Lutetiumkonzentration in den blauen Perlen. Hier ist eine Verunreinigung durch das zur Färbung zugegebene Erz denkbar. Der stark nach unten abweichende Wert bei Samarium ist auffällig, konnte aber bisher noch nicht erklärt werden.

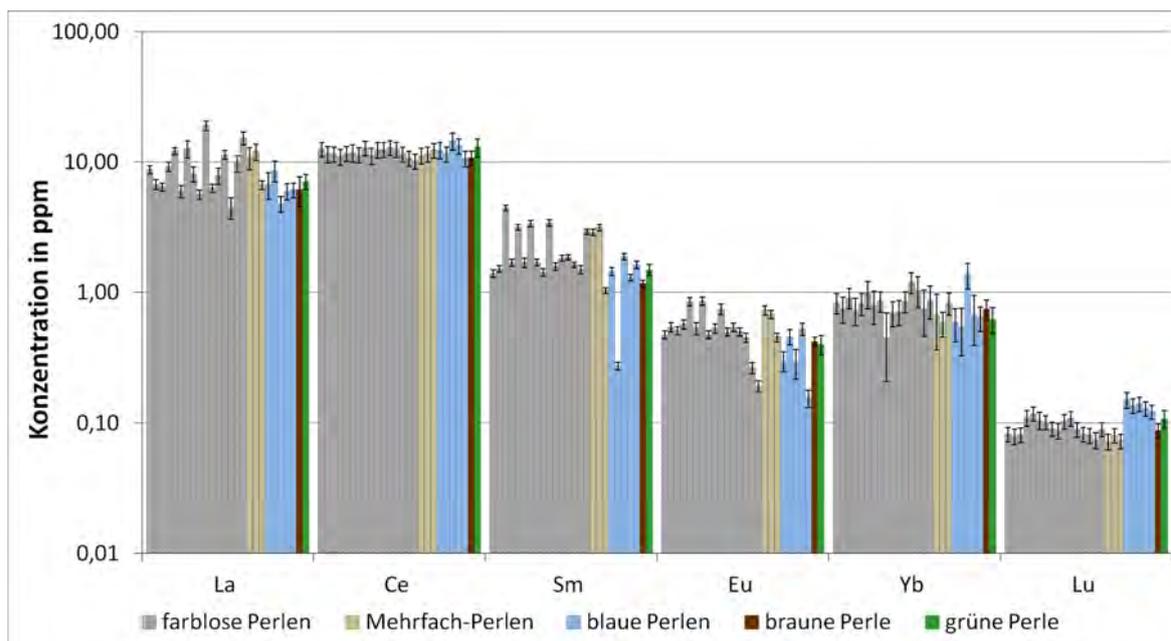


Abbildung 7.1: Zusammensetzung der Lanthanide in den Perlen

Um die These, dass bei der Herstellung des Rohglases der gleich Sand verwendet wurde, zu untermauern könnte der von WEDEPOHL et al. skizzierte Versuch anhand der Lanthanidzusammensetzung den verwendeten Sand zu bestimmen im Anschluss dieser Arbeit aufgenommen werden. Dazu wäre eine umfangreiche Analyse von verschiedenen Sandvorkommen nötig und eine daraus folgende Präzisierung der natürlichen Variabilität der Lanthanide. Auch ein Vergleich verschiedener Gläser untereinander könnte

Aufschluss über die Provenienz geben.

7.1.2 Das verwendete Flussmittel - Natrium-Kalium-Vergleich

Der nächste wichtige Bestandteil in der antiken Glasherstellung war das geeignete Flussmittel zur Senkung des Schmelzpunktes. In Kapitel 3.3 wurde bereits Asche als häufigstes verwendetes Flussmittel und dessen herkunftsabhängige Zusammensetzung erläutert. In diesem Zusammenhang stellte sich vor allem die Frage, ob es sich bei dem Rohglas der Perlen um ein Natron- oder Kaliglas handelt, da sich durch dieses Verhältnis eine zeitliche Einordnung oder eine Herkunftsvermutung äußern lässt. Die Herstellung der Perlen in der Nähe des Fundortes würde für ein Kaliglas sprechen, da am nördlichen Alpenrand kein natürliches Soda oder Asche von natriumcarbonathaltigen Pflanzen als Flussmittel zugänglich war, sondern Asche aus den vorliegenden Pflanzen hätte verwendet werden müssen, welche einen höheren Anteil an Kaliumcarbonat hatten.

Die Ergebnisse der Analyse überraschen allerdings mit dem Gegenteil. Abbildung 7.2 zeigt, dass in jeder Perle der Natriumgehalt den des Kaliums deutlich überwiegt. Kalium ist nur in Spuren enthalten und konnte in manchen Perlen gar nicht identifiziert werden.

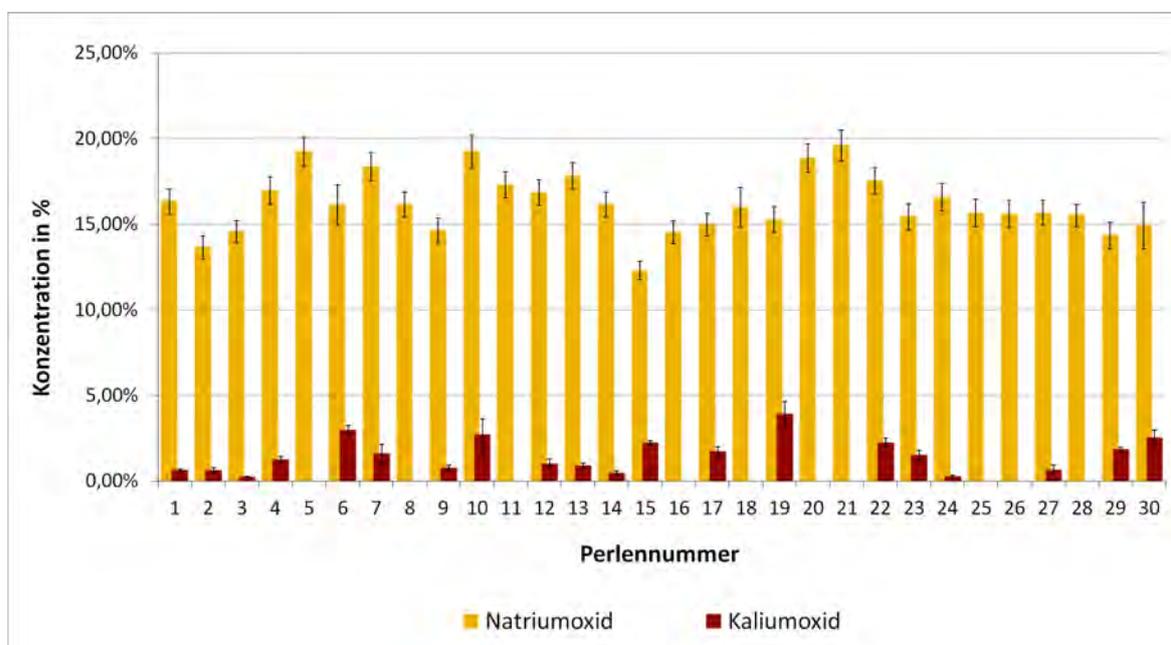


Abbildung 7.2: Vergleich des Natrium- und Kaliumgehalts

Für dieses Resultat haben die Archäologen der Ausgrabungsstätte zwei mögliche vorläufige Deutungen herausgearbeitet. Der erste Deutungsversuch sieht die ganze Perle als Handelsware. Man vermutet eine Herstellung in mediterranen Gebieten, da hier

ein reger Handel mit natürlichem Soda herrschte. Um diese Vermutung zu überprüfen, müsste man historische Perlen mit bekanntem Herstellungsort zu einem Vergleich heranziehen. Zum Zweiten wäre nicht die ganze Perle, sondern nur das Rohglas als Handelsware denkbar. Ähnlich dem Bernstein, welcher den Archäologen als antikes Handelsgut bekannt ist, könnte auch Glas durch die Römer gehandelt und von der einheimischen Bevölkerung vor Ort zu Schmuck oder Gebrauchsgegenständen verarbeitet worden sein. Die Frage nach dem Handel der ganzen Ware oder der einzelnen Rohstoffe diskutierte HAEVERNICK ebenfalls, konnte sich allerdings auf keinen Standpunkt festlegen [4].

7.1.3 Zusammensetzung des Rohglases

Nach der Identifizierung der zur Glasherstellung verwendeten Rohstoffe wurde eine Betrachtung des gesamten Rohglases angeschlossen, um den Glasstyp komplett bestimmen zu können. Dazu musste vor allem auf die Elemente Silicium, Natrium und Calcium geachtet werden, da die Oxide dieser Metalle, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, die Glasstruktur bestimmen. Zusätzlich wurde Magnesiumoxid in die Darstellung mit aufgenommen. Abbildung 7.3 zeigt, dass sich die Zusammensetzungen der für Glas wichtigen Oxide in den einzelnen Perlen ähnlich verhalten und dass bei allen Perlen ein Natrium-Calcium-Silikat-Glas vorliegt.

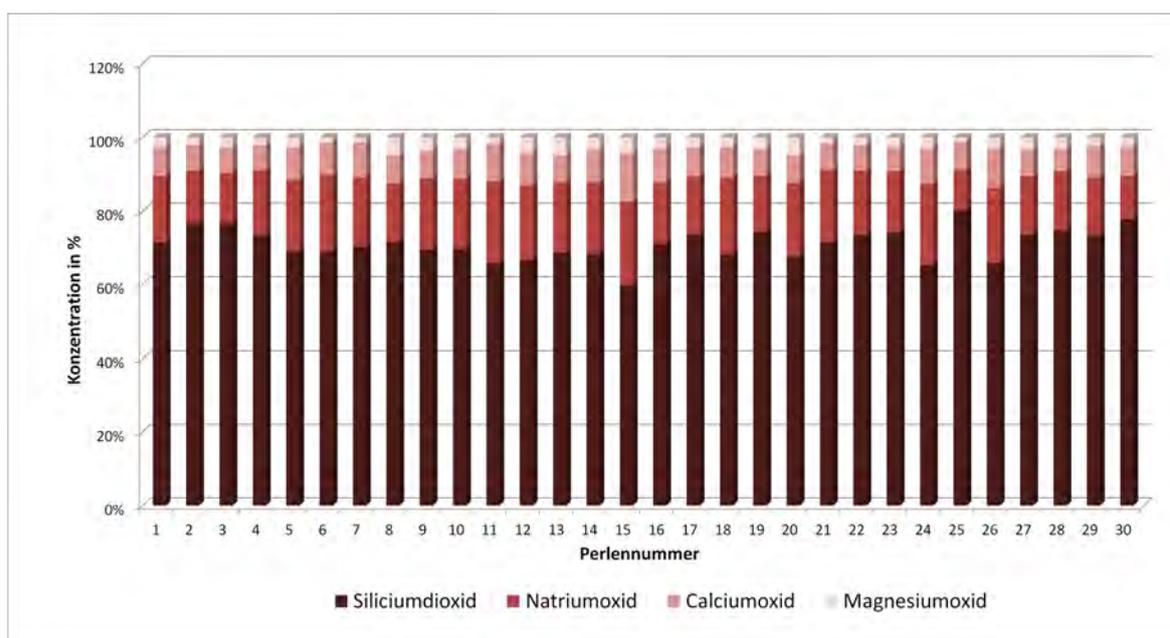


Abbildung 7.3: Zusammensetzung des Glases in den Perlen, die Elemente wurden in die Oxide umgerechnet und auf 100% normiert

In Tabelle 7.1 wurden die Glaszusammensetzungen aus den umfangreichen Analyseergebnissen zu antiken Natrium-Calcium-Silikat-Gläsern von BEZBORODOV, die Analysen zu spätlatènezeitlichem Glasschmuck aus Manching von HAHN-WEINHEIMER

und die Ergebnisse verschiedener Glasanalysen antiker Funde von WEDEPOHL et al. zum Vergleich herangezogen. Die Resultate von HAHN-WEINHEIMER und BEZBORODOV wurden über die Emissions-Spektralanalyse bestimmt, während WEDEPOHL et al. mit der LA-ICP-MS arbeiteten. Da die analysierten Gläser von BEZBORODOV aus unterschiedlichen Gegenden und Zeiträumen stammen, wurde für diesen Vergleich der arithmetische Mittelwert aus den der Datierung der Glasperlen entsprechenden Funden gebildet.

Die Werte für Silicium- und Natriumoxid stimmen gut mit den Literaturwerten überein, was auch als Bestätigung der Siliciumbestimmung durch die NAA angesehen werden kann. Bei Calciumoxid erzielte HAHN-WEINHEIMER deutlich höhere Werte, für die allerdings keine Erklärung geliefert wurde. Auffällig ist der erhöhte Magnesiumoxidgehalt in den Glasperlen. Im Falle von Messunsicherheiten wäre eine Störung der γ -Hauptlinie von ^{27}Mg durch die Reaktion $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$ eine mögliche Erklärung. Da der Aluminiumgehalt aufgrund der gestörten Hauptlinie nicht ermittelt werden konnte, war es an dieser Stelle noch nicht möglich, eine Aussage über die Auswirkungen der (n,p)-Reaktion zu treffen.

Tabelle 7.1: Vergleich der ermittelten Glaszusammensetzung mit Literaturwerten [30] [5] [7]

| | Glasperlen in % | P.Hahn-Weinheimer in % | M.A.Bezborodov in % | K.H.Wedepohl in % |
|-------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|
| SiO ₂ | 66,36 ± 5,12 | 67,02 | 68,99 | 67,5 ± 2,1 |
| Na ₂ O | 16,19 ± 0,8 | 15,00 | 20,81 | 17,6 ± 1,6 |
| CaO | 7,48 ± 0,86 | 15,10 | 5,96 | 6,32 ± 0,81 |
| MgO | 2,57 ± 0,51 | 0,52 | 0,47 | 0,77 ± 0,15 |

Die bisherigen Betrachtungen können in ihrer Gesamtheit den Schluss nahelegen, dass die Perlen aus demselben Rohglas hergestellt wurden und die Unterschiede in der Farbe auf absichtliche Zusätze zurückzuführen sind.

7.2 Färbende Elemente

Wie in Tabelle 3.1 zu sehen ist, fallen acht Perlen durch ihre Farbigkeit auf, weshalb die Bestimmung der jeweils färbenden Elemente von besonderem Interesse war. In diesem Kapitel werden die einzelnen Elemente, welche als antike Färbemittel bekannt waren, betrachtet und eine Erklärung für die verschiedenen Farben herausgearbeitet. Dabei wird der Schwerpunkt auf die Erklärung der blauen und grünen Farbe gelegt, die 18 graubraunen und die 4 Mehrfach-Perlen werden gemeinsam als farblos bezeichnet, da sie keine auffällige Färbung besitzen.

7.2.1 Cobalt

Am auffälligsten gestaltete sich die Verteilung der Cobaltkonzentration in den Perlen. In jeder Perle konnte Cobalt gefunden werden, wobei die Cobaltkonzentrationen in den Perlen 1 bis 22, 28 und 30 nicht den Wert von 23 ppm überschreiten. Die restlichen sechs Perlen stechen durch eine deutlich erhöhte Cobaltkonzentration hervor, die bei den Proben 23, 24, 26 und 27 bis zu 730 ppm geht und in den Perlen 25 und 29 sogar 2550 ppm erreicht (Abb.7.4).

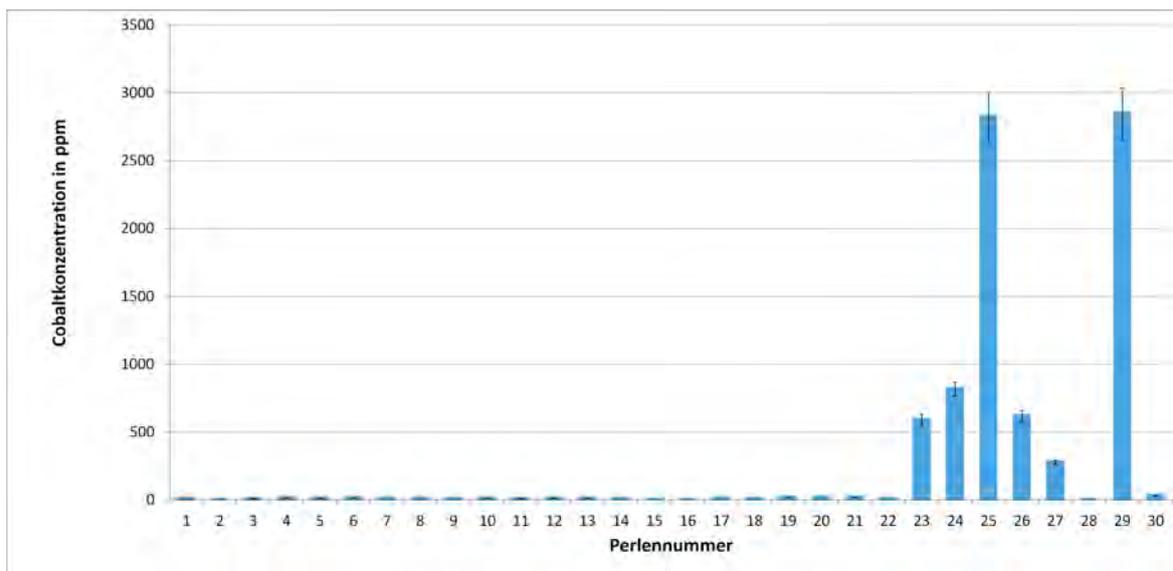


Abbildung 7.4: Verteilung der Cobaltkonzentration in den Glasperlen

Bei Betrachtung von Tabelle 3.1 lässt sich erkennen, dass die fünf blauen Perlen, den Proben mit erhöhter Cobaltkonzentration entsprechen, lediglich Perle 29 wurde unter den braunen Perlen aufgeführt. Die Erscheinung der sechs auffälligen Perlen kann nun durch dieses Ergebnis erklärt werden. Die vier Perlen mit einer Cobaltkonzentration von höchstens 730 ppm haben eine intensive Blaufärbung, sind aber dennoch durchscheinend, wodurch Cobalt als Färbemittel offensichtlich ist. Perle 25 weist im Gegensatz dazu eine tiefblaue bis schwarze Farbe auf und ist nahezu lichtundurchlässig. Es ist davon auszugehen, dass der stark erhöhte Cobaltwert diese dunkle Färbung verursacht. Perle 29 ist zweifarbig und besteht neben einem rotbraunen noch aus einem schwarzen Teil, welcher ebenfalls den Ergebnissen zufolge durch Cobalt seine Farbe erhält.

Aus chemischer Sicht ist das Ergebnis nahe liegend, da Cobaltoxid die erste Vermutung für blau färbende Verbindungen in Gläsern bildet. Archäologisch betrachtet ist es allerdings überraschend, da in der Nähe von Oberammergau keine natürlichen Cobaltvorkommen vorliegen und sich somit die Frage stellt, wie Cobalt in diese Gegend gelangte. Da Cobalt bei den Römern als Färbemittel bereits bekannt war, wie bei-

spielsweise die Analysen von BEZBORODOV zeigen [5], kann aus archäologischer Sicht davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Cobalterze wahrscheinlich von den Römern stammen. Auch hier stellt sich wieder die Frage nach dem Handel mit den Rohstoffen oder der ganzen Perle. Für die Klärung dieser Fragestellung wären weitere Untersuchungen notwendig.

Zwischen Cobalt und Arsen konnte ein deutlicher Zusammenhang festgestellt werden, welcher auf häufige Verunreinigung der Cobalterze durch Arsen zurückzuführen ist (hier nicht graphisch gezeigt, s. Dossier der Perlen).

7.2.2 Kupfer

Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt, zählt Kupfer zu den wichtigsten Färbemitteln in der antiken Glasherstellung. Eine Betrachtung des ermittelten Kupfergehalts zeigt ein dem Cobaltgehalt ähnliches Verhalten. Die Konzentration des Kupfers liegt bei den farblosen Perlen nahezu bei Null und steigt im Bereich der farbigen Perlen deutlich an (Abb.7.5). Die Kupferkonzentrationen in den Perlen 21 und 22 können auf Messunsicherheiten zurückgeführt werden, was durch die sehr hohen Unsicherheiten von 66 % und 51 % ersichtlich wird. Unter Einbezug des Fehlerintervalls liegen die Werte für diese Konzentrationen auch bereits unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen von 108 ppm und 147 ppm. Eine Ausnahme bildet Perle 6, welche Kupfer im Konzentrationsbereich einiger farbiger Perlen enthält, allerdings optisch keine Kupferfärbung aufweist. Perle 30 erreicht die höchste Kupferkonzentration. Die hohen Unsicherheiten der Kupferwerte kamen durch die für die Auswertung im 10-min-Spektrum niedrige γ -Energienlinie von ^{66}Cu bei 1039 keV zustande. Sowohl die Energienlinie von ^{24}Na als auch diejenige von ^{28}Al erschienen später im Spektrum, weshalb der Comptonuntergrund bei der Kupferlinie noch sehr hoch war.

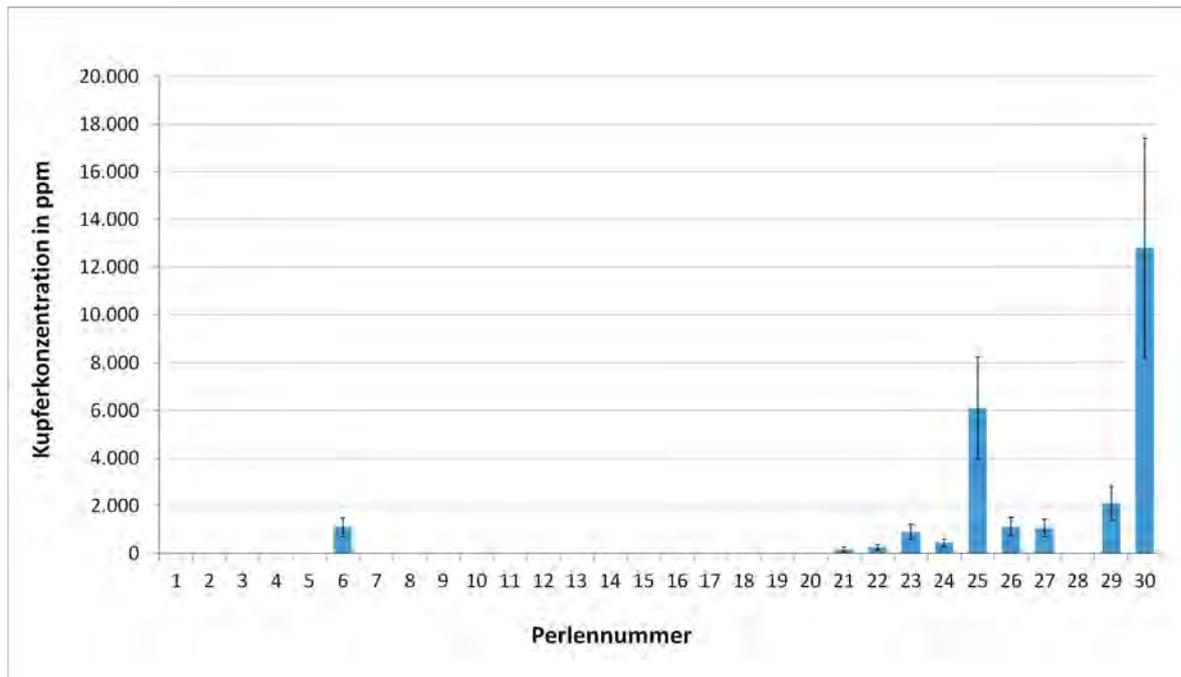


Abbildung 7.5: Verteilung der Kupferkonzentration in den Glasperlen

Mit diesen Werten können ebenfalls einige Farben begründet werden. Der sehr hohe Kupferwert von Perle 30 erklärt ihre Einzelercheinung als grüne Perle, wobei die Färbung anscheinend durch Kupfer-(II)-Oxid verursacht wird. Ebenfalls auffällig sind die etwas höheren Kupferwerte in den Perlen 25 und 29, welche auch die besonders hohen Cobaltwerte aufwiesen. Für beide Perlen liefert Kupfer-(I)-Oxid eine mögliche Erklärung für die Trübung des Glases und für die unterschiedliche Farbgebung in diesen beiden Perlen. Eine stellenweise Anreicherung des rot färbenden Kupfer-(I)-Oxids ist mit großer Wahrscheinlichkeit für die Zweifarbigkeit von Perle 29 verantwortlich. Da in Perle 25 trotz hoher Kupferwerte keine Rotfärbung zu erkennen ist, muss von einer gleichmäßigen Verteilung des Kupfer-(I)-Oxids ausgegangen werden, wodurch das intensive Blau des Cobalts die rote Färbung überdeckt.

Die unterschiedlichen Oxidationszustände des Kupfers in den Perlen weisen offensichtlich auf verschiedene Bedingungen bei der Herstellung hin. Im Herstellungsprozess von den Perlen 25 und 29 haben reduzierende Bedingungen für Kupfer geherrscht.

Aus der Gegenüberstellung von Cobalt und Kupfer in Graphik 7.6 wird ersichtlich, dass zwischen diesen beiden Elementen ein enger Zusammenhang besteht. Zusätzlich ist erkennbar, dass die Kupferkonzentration allgemein die des Cobalts überwiegt. Dies deckt sich mit den Analysen von GEBHARD, der in [6] ebenfalls einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Cobalt und Kupfer feststellte. GEBHARD kam darüber hinaus zu dem Ergebnis, dass die Kupfer- und Cobaltkonzentrationen in blauen Gläsern im

Verhältnis 3 zu 2 stehen. Dieses Verhältnis konnte bei den Glasperlen nicht festgestellt werden, was allerdings auch auf die große Unsicherheit der Kupferwerte und die für eine aussagekräftige Statistik zu geringe Anzahl an Proben zurückzuführen sein kann.

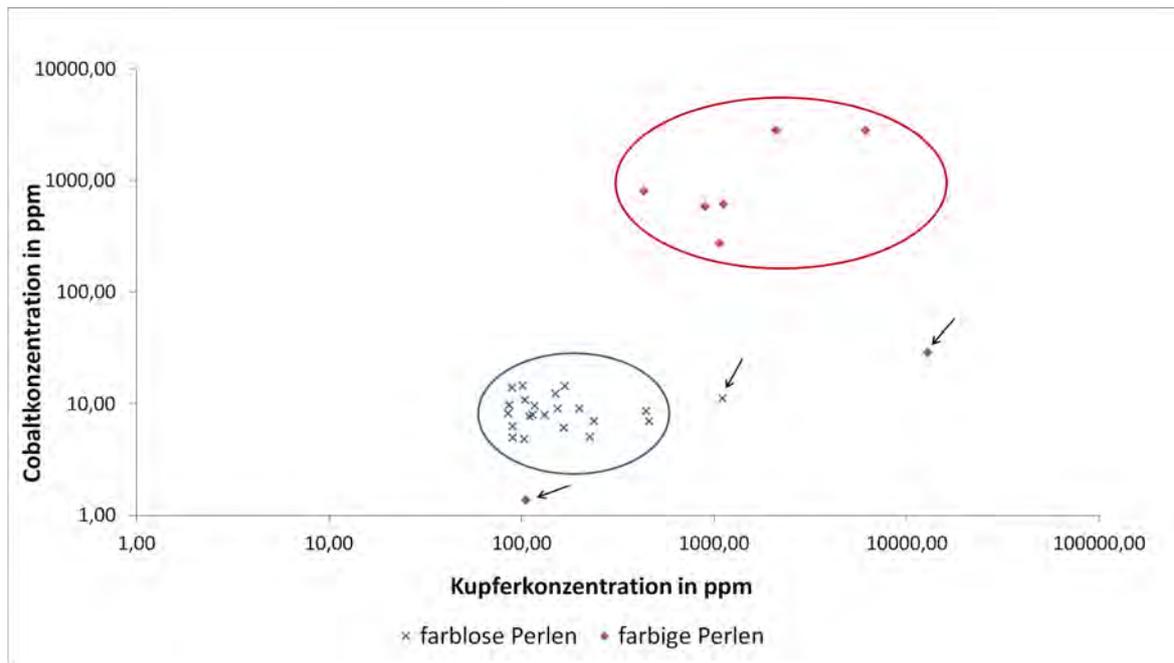


Abbildung 7.6: Logarithmische Darstellung der Gleichläufigkeit der Cobalt- und Kupferkonzentration, bei nicht gemessenen Kupferwerten wurde die Nachweisgrenze angegeben, die Gruppenbildung wurde durch einkreisen hervorgehoben, mit Pfeil markiert: unten Perle 28, rechts Perle 30 und mittig Perle 6 (entfällt der Gruppenbildung)

7.2.3 Eisen

Eisen kann in Glas je nach vorliegendem Oxid zu unterschiedlichen Färbungen führen. Meistens sind eisenhaltige Gläser gelb-grün gefärbt mit manchmal überwiegend gelber, manchmal überwiegend grüner Färbung, je nach Verhältnis zwischen dem gelb färbenden Fe_2O_3 und dem grün färbenden FeO [5]. Aufgrund der grün färbenden Eigenschaft erschien Eisen für diese Analyse sehr interessant, da es neben Kupfer ebenfalls als Färbemittel für die grüne Perle möglich war.

Bei Betrachtung der Eisenverteilung kann diese Vermutung nicht bestätigt werden, da der Eisenanteil in der grünen Perle 30 gegenüber den farblosen Perlen nicht erhöht ist. In den Perlen 1 bis 22, in Perle 28 und in Perle 30 kann von einer natürlichen Verunreinigung durch Eisen ausgegangen werden. In den Perlen 23 bis 27 und in Perle 29 werden die Werte so deutlich überschritten, dass eine zusätzliche Eisenbeimengung nahe liegend erscheint. Um eine definitive Aussage über das für die grüne Farbe verantwortliche Element zu treffen, wäre eine Untersuchung der Oxidationsstufen des Eisens

Perle 24 stehen in keiner linearen Korrelation zu anderen Elementen. Auch scheint Mangan in diesen Fällen keinen Einfluss auf das farbliche Erscheinen der Perlen zu haben, da die Perlen 23 und 24 farblich den Perlen 26 und 27 gleichen, allerdings unterschiedliche Mangangehalte aufweisen. Eine signifikante Abweichung ist erneut bei Perle 28 zu erkennen, da diese nahezu kein Mangan enthält. Ebenfalls auffällig ist der geringe Mangangehalt in den Perlen 25 und 29, welche, wie in Abbildung 7.4 zu sehen, besonders hohe Cobaltwerte aufweisen und durch ihre sehr dunkle Farbe herausstechen.

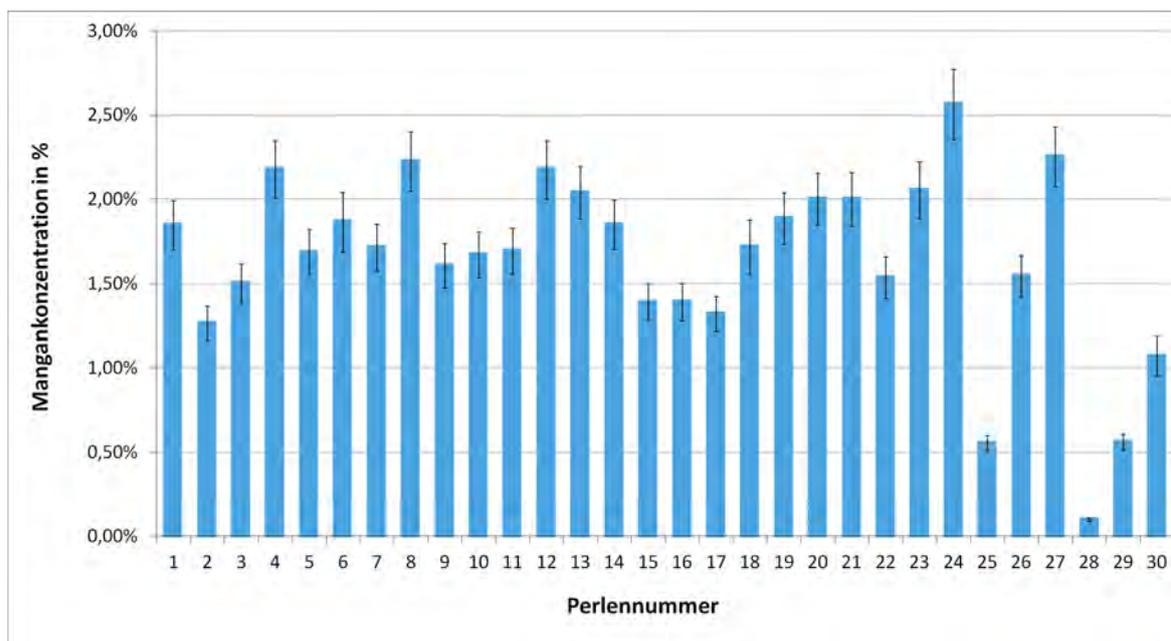


Abbildung 7.8: Verteilung des Mangangehalts in den Perlen

Da Mangan ein sehr häufiges Element ist, kann eine nicht natürliche Verunreinigung nur schwer festgestellt werden. Dennoch legt die ungleichmäßige Verteilung des Mangans den Schluss nahe, dass es sich nicht um eine ursprüngliche Verunreinigung des einheitlich verwendeten Rohglases handelt. Viel mehr ist anzunehmen, dass der Mangangehalt in Perle 28 dem geogenen Niveau des verwendeten Sandes entspricht, welcher in den anderen Perlen deutlich überschritten wird. Zusätzlich existiert keine lineare Korrelation zu einem anderen Element, wodurch eine versehentliche Zugabe durch Verunreinigungen in den Rohstoffen unwahrscheinlich erscheint. Nach GEBHARD besteht ab über 250 ppm keine natürliche Verunreinigung mehr, allerdings bezieht er sich dabei nur auf die von ihm behandelten Proben, wobei er davon ausgeht, dass braunes und grünliches Glas keine künstlichen Manganzusätze enthalten. In diesen Bereich der natürlichen Verunreinigung fällt nur der Mangangehalt der braun gefärbten Perle 28. Die künstliche Zugabe von Mangan in einige Gläser ist somit durchaus anzunehmen, der Verwendungszweck kann zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht geklärt werden.

Die Sonderstellung von Perle 28 verdient besondere Beachtung, da diese weder nach

ihrer äußeren Erscheinung den farblosen Perlen noch durch ihre Elementzusammensetzung den farbigen Perlen zugeordnet werden konnte, allerdings eindeutig dieselbe Rohglasstruktur hat. Perle 28 kann somit zum Vergleich für die natürliche Verunreinigung herangezogen werden. Es konnte kein für die braune Farbe explizit verantwortliches Element identifiziert werden. Dies stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen von GEBHARD überein, in welchen er für farbgebende Substanzen in braunen Gläsern einen Negativbefund formulierte.

Die ersten 22 Perlen wurden in den obigen Betrachtungen nicht näher behandelt, da bei ihnen keine Auffälligkeiten festgestellt werden konnten. Zwischen den in Tabelle 3.1 graubraunen und Mehrfach-Perlen zugeordneten Proben waren keine ausschlaggebenden Unterschiede in der Elementzusammensetzung erkennbar. Auch die teilweise unterschiedliche Färbung unter diesen 22 Perlen fand keine Erklärung durch bestimmte Elemente. Das Verhältnis von Mangan- zu Eisenoxid könnte einen Grund für die graue Farbe in den Perlen 1 bis 22 liefern, da nach BEZBORODOV experimentell festgestellt wurde, dass bei einer Eisenoxidkonzentration von mehr als 0,1 % ein graues statt farbloses Glas bei Zugabe von Manganoxid entsteht [5]. Die Eisenoxidkonzentration überschreitet in allen Perlen diesen Wert und von einer Manganzugabe in den Perlen 1 bis 22 ist auszugehen. Die braune Farbe mancher Perlen konnte nicht erklärt werden. Eine Ursache könnte in einem nicht analysierten Element zu finden sein.

7.3 Der Silbergehalt in den Perlen

Ein bemerkenswertes Ergebnis der Glasperlenanalyse ist der Silbergehalt. Das in den Perlen enthaltene Silber, ist für sich allein schon überraschend, da in den bisher durchgeführten Glasanalysen nur selten bedeutende Konzentrationen an Silber gefunden wurden und Silber nicht als färbendes Element in der antiken Glasherstellung bekannt ist. In diesen Proben erreicht die Silberkonzentration bis zu 1400 ppm, wodurch eine natürliche Verunreinigung definitiv ausgeschlossen ist. Umso verblüffender erscheint die zusätzlich noch auffällige Verteilung des Silbers in den Glasproben.

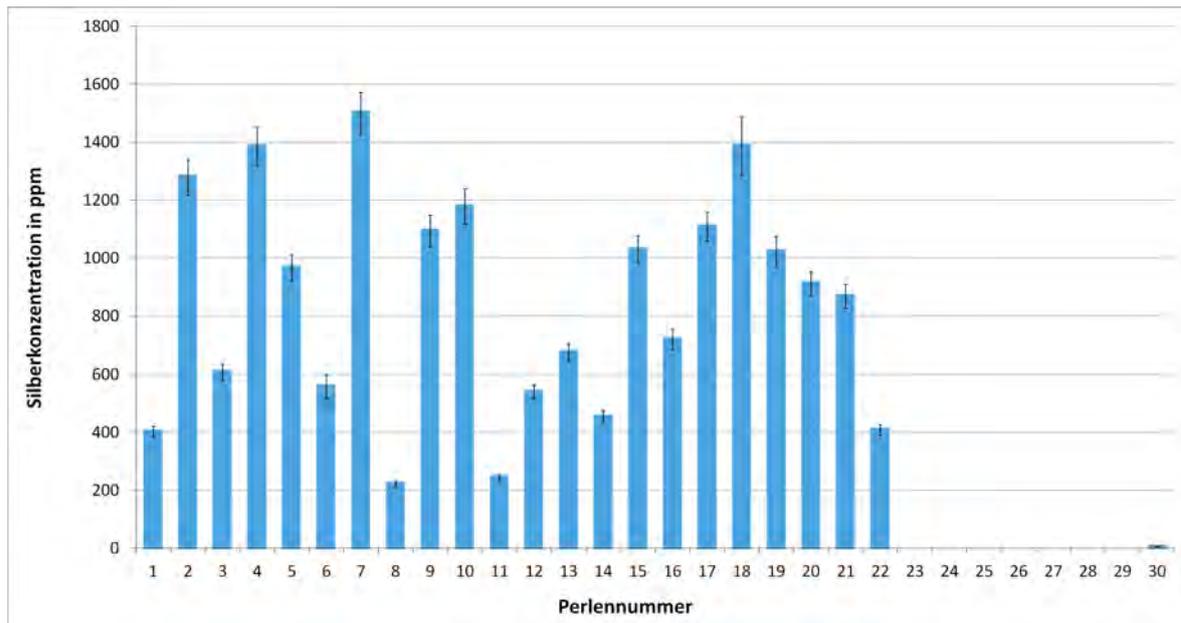


Abbildung 7.9: Verteilung der Silberkonzentration in den Glasperlen

Aus Abbildung 7.9 wird ersichtlich, dass alle Perlen von 1 bis 22 einen deutlichen Anteil Silber enthalten, wohingegen in den Perlen 23 bis 29 gar kein Silber vorkommt. In Perle 30 wurde eine sehr geringe Silberkonzentration festgestellt. Perle 28 hob sich in Kapitel 7.2 durch eine besonders geringe Konzentration an färbenden Elementen von den farbigen Perlen ab, verhält sich im Gegensatz dazu in der Silberkonzentration diesen ähnlich, wodurch noch einmal die Vermutung, dass es sich um eine Rohglasperle handelt, bestätigt wird.

Interessanterweise verlaufen die Verteilungen der Silberkonzentration und der Konzentrationen der färbenden Elemente Cobalt, Kupfer und Eisen exakt gegenläufig (s. Abb.7.10). Die in Tabelle 3.1 als farbig eingestuft Perlen enthalten fast alle kein Silber. Eine Ausnahme bildet Perle 30, welche sowohl einen Cobalt-, als auch einen geringen Silberanteil aufweist.

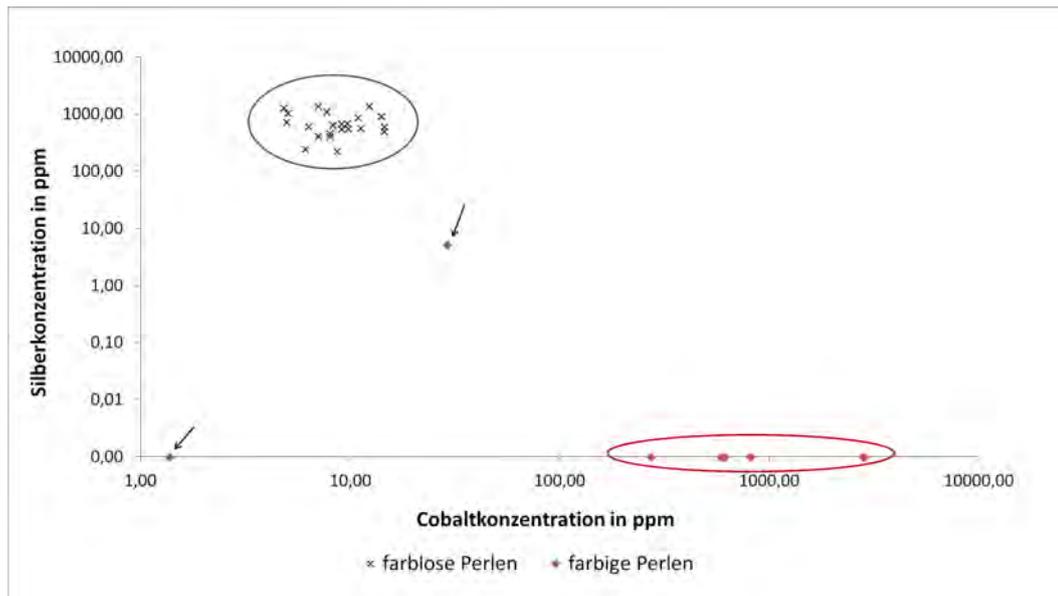


Abbildung 7.10: Logarithmische Darstellung der Gegenläufigkeit der Silberkonzentration und der Konzentration färbender Elemente in farblosen und farbigen Perlen am Beispiel von Silber und Cobalt, mit Pfeil markiert: l.u. Perle 28 und mittig Perle 30

Ebenfalls erwähnenswert ist die dem Silbergehalt entsprechende Verteilung von Gold. Es ist deutlich zu sehen, dass die farblosen Perlen im Gegensatz zu den farbigen einen deutlich höheren und gleichmäßig verteilten Goldanteil aufweisen. Diese Verteilung ist gegenüber der des Silbers allerdings nicht im gleichen Maße eindeutig, da auch die farbigen Perlen einen geringen Goldanteil besitzen. Auch hier ist die Sonderposition von Perle 28 durch den nicht vorhandenen Goldanteil eindeutig zu erkennen.

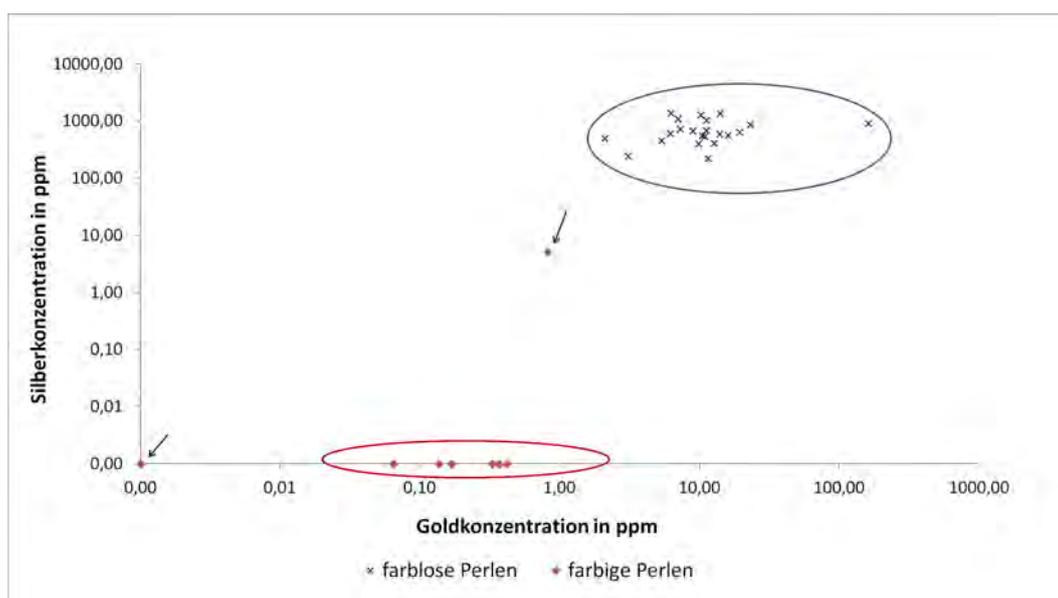


Abbildung 7.11: Logarithmische Darstellung der Gleichläufigkeit von Silber und Gold, mit Pfeil markiert: l.u. Perle 28 und mittig Perle 30

Um einen möglichen Silberabrieb durch andere Gegenstände, wie beispielsweise einer Silberkette, zu überprüfen, wurde eine Perle einer Untersuchung durch die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) unterzogen. Dabei wurde eine bei der Bestrahlung versehentlich zerbrochene Perle gewählt, da somit die Innenseite des Bruchstücks analysiert und der Silbergehalt im Innern der Perle überprüft werden konnte. Da durch die XPS nur die Oberfläche in einer Tiefen von 5 nm untersucht wird, konnte eine Lokalisation des Silbers in der Perle herbeigeführt werden. Erstaunlicherweise konnte auf der Innenseite der Bruchstelle ein deutlicher Silbergehalt festgestellt werden, während die Außenfläche der Perle auch nach Reinigung durch einen Argonstrahl keinerlei Silber aufwies. Eine vorläufige Hypothese zur Erklärung des erhöhten Silbergehalt und seiner Verteilung in den Perlen wurde von den Archäologen der Ausgrabungsstätte erarbeitet. Es erscheint unwahrscheinlich, dass Silber der Glasschmelze selbst zugesetzt wurde, da Silber als Färbemittel nicht verwendet wurde. Viel wahrscheinlicher ist es, dass in den Perlen durch einen zweistufigen Prozess eine dünne Silberschicht eingebaut wurde. Dieses Vorgehen ist bereits bekannt, so erwähnt zum Beispiel HAHN-WEINHEIMER in ihrer Analyse von Glasschmuck farblose Glasarmringe mit gelber Glasinnenfolie, welche scheinbar nachträglich aufgetragen wurde. Ein weiterer Anhaltspunkt, um diese Vermutung zu untermauern, zeichnet sich im einheitlichen Bruchmuster der zersprungenen Perlen ab. Bei vier Perlen platzte trotz aller gebotener Vorsicht und Sorgfalt eine äußere Schicht ab, ein innerer Kern blieb dagegen komplett erhalten, was annahmen lässt, dass die Silberschicht an dieser Bruchstelle lag.



Abbildung 7.12: Zerbrochene Perle 8 zur Veranschaulichung des Bruchmusters

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einem Themenbereich aus der Archäometrie, insbesondere der Analyse antiker Glasperlen mit der NAA. Die zu analysierenden Glasperlen entstammen einer Ausgrabungsstätte südlich von Oberammergau, bei welcher von 1992 bis 1997 im Zuge von drei Ausgrabungskampagnen verschiedenste Fundgegenstände von einheimischer Bevölkerung und römischen Soldaten entdeckt wurden. Die Glasperlen wurden dem Schmuck der einheimischen Bevölkerung zugeordnet. Durch die Fundgegenstände konnte eine Datierung der Glasperlen in die Spätlatènezeit um 15 v.Chr. vorgenommen und die Vermutung aufgestellt werden, dass es sich bei der Fundstätte um einen Opferplatz der dort siedelnden Bevölkerung handelt. Es lagen insgesamt 30 Glasperlen vor, welche nach äußerlichem Erscheinen in 18 graue, 4 mehrfach, 5 blaue, 2 braune Perlen und eine grüne Perle eingeteilt wurden. Das Hauptziel der Arbeit war, die dem Rohglas zugrunde liegenden Rohstoffe zu charakterisieren, den gesamten Glastyp in den Perlen zu bestimmen und die färbenden Elemente zu identifizieren. Als Untersuchungsmethode wurde die NAA gewählt, da sie sich besonders gut zur quantitativen Identifizierung von Spurenelementen bis in den niedrigen ppm-Bereich eignet und als Multielementanalyse die Bestimmung mehrerer Elemente gleichzeitig ermöglicht. Der Bestrahlungs- und Messplan am Forschungsreaktor TRIGA Mainz wurde entworfen für eine störungsfreie Bestimmung möglichst vieler Elemente mit einer Einminutenbestrahlung in der Rohrpost und einer 6-stündigen Bestrahlung im Karussell sowie fünf Messungen von 10 min, 30 min, 1 h und zweimal 8 h nach entsprechenden Abklingzeiten. Insgesamt konnten 28 Elemente bestimmt werden. Zur Qualitätssicherung wurde bei jeder Bestrahlung ein Zinnstandard mitbestrahlt, um den Neutronenfluss an verschiedenen Tagen und Positionen im Reaktor zu normieren.

Als Glastyp konnte mit einheitlicher Zusammensetzung in allen Perlen ein Natrium-Calciumsilikat-Glas bestimmt werden. Die Lanthanidzusammensetzung wies in allen Perlen einen ähnlichen Fingerprint auf. Die eindeutige Zuordnung des Rohglases zu Natronglas ließ eine vorläufige Provenienzvermutung zu, da natriumhaltiges Glas nur in der Meeresnähe hergestellt werden konnte und somit der Schluss nahe lag, dass das Rohglas aus mediterranen Gebieten stammt. Als färbende Elemente konnten im Wesentlichen Cobalt und Kupfer ermittelt werden. Sechs der 30 Perlen wiesen einen deutlich erhöhten Cobaltgehalt auf, wobei zwei besonders heraus stachen. Die Cobalt-

konzentrationen deckten sich mit der Intensität der blauen Farbe des Glases, da die vier erhöhten Perlen ein klares Blau aufwiesen, während die beiden sehr stark erhöhten Cobaltwerte eine fast schwarze Färbung in den Perlen verursachten. Die beiden dunklen Perlen wiesen außerdem rötliche Stellen auf, welche durch die Gleichläufigkeit des Cobalt- und Kupfergehalts erklärt werden konnten, da Kupfer-(I)-Oxid eine dunkelrote Farbe in Glas bewirkt und bei erhöhter Cobalkonzentration auch ein erhöhter Kupferwert vorlag. Eine Ausnahme dieses Zusammenhangs bildete die grüne Perle 30, in welcher neben dem höchsten Kupferwert nur ein niedriger Cobaltwert feststellbar war. Die grüne Farbe stammt dementsprechend von Kupfer-(II)-Oxid. Eine mögliche Grünfärbung durch Eisen wurde als unwahrscheinlich betrachtet, da Eisen in allen Perlen einigermaßen gleichmäßig verteilt auftrat. Besondere Betrachtung verdiente Perle 28, da für diese Perle keine zugesetzten Elemente neben dem ursprünglichen Glas festgestellt wurden, und somit der Schluss gezogen werden konnte, dass diese Perle aus dem Rohglas hergestellt wurde. Dieser Umstand ermöglichte es, diese Perle als Referenz für die natürliche Verunreinigung des Rohglases bei Vergleich mit den anderen Perlen heranzuziehen. Durch diesen Vergleich konnte auch festgestellt werden, dass Mangan offensichtlich künstlich zugesetzt wurde, da die Mangankonzentration von Perle 28 in allen anderen Perlen deutlich überschritten wurde und somit nicht von einer natürlichen Verunreinigung auszugehen war. Dieses Ergebnis ist besonders im Hinblick auf die Frage nach der absichtlichen Verwendung der entfärbenden Eigenschaften von Mangan in der Antike aufschlussreich. Das Verhältnis von Mangan und Eisen konnte als eine mögliche Erklärung für die graue Farbe der 18 grauen und 4 Mehrfach-Perlen dienen. Das überraschendste Ergebnis lieferte der gefundene Silbergehalt in den 22 grauen Perlen. Die grauen Perlen wiesen einheitlich eine hohe Silberkonzentration auf, während in den farbigen Perlen kein Silber feststellbar war. Dieses Ergebnis konnte von den Archäologen der Ausgrabungsstätte mit einem zweistufigen Herstellungsprozess erklärt werden, bei welchem ein Glasinnenkern mit einer Silberschicht versehen und danach mit einer zweiten Glasschicht umgeben wurde. Diese Vermutung konnte durch eine Beobachtung untermauert werden, da in der experimentellen Phase fünf zerbrochene Glasperlen ein einheitliches Bruchmuster an dieser Silberschicht aufwiesen. Eine weitere Untersuchung der Bruchteile mit der Oberflächenanalyse XPS lieferte eine Lokalisation des Silbers im Innern der Perlen. Dieser Herstellungsprozess wurde für Perlen bis zu diesem Zeitpunkt in keiner anderen Analyse antiker Gläser erwähnt.

Weitere Analysen könnten mit der RFA oder der Mössbauerspektroskopie durchgeführt werden. Die RFA würde eine Überprüfung des Siliciumwertes und eine Bestimmung weiterer interessanter Elemente wie Aluminium, Bor und Titan ermöglichen. Mit der Mössbauerspektroskopie könnten die Oxidationsstufen des Eisens und somit die Zusammensetzung der Eisenoxide in den Perlen bestimmt werden. Dies brächte ei-

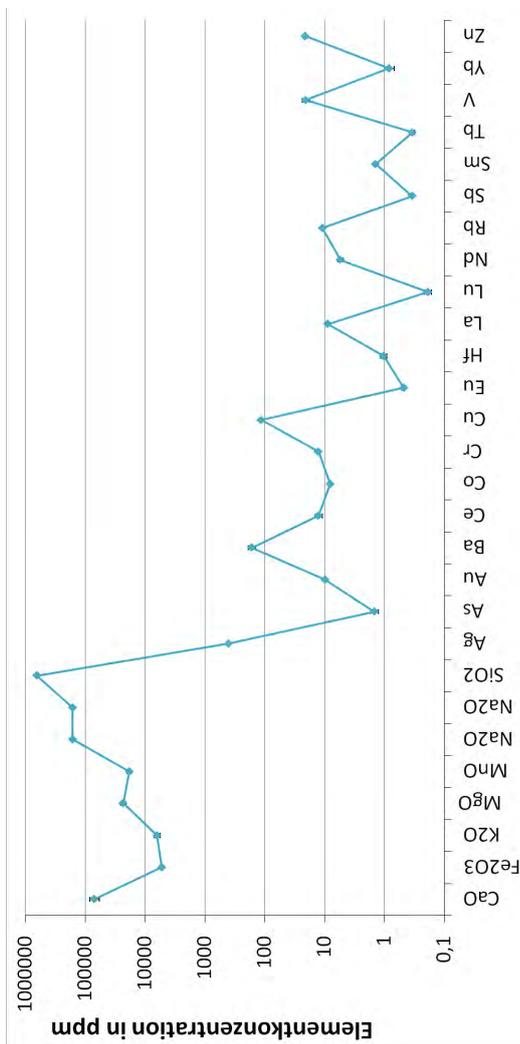
ne Überprüfung des färbenden Elements in der grünen Perle sowie weiteren Aufschluss über die graue Farbe und die entfärbende Wirkung des Mangans. An diese Arbeit könnte außerdem eine genauere Bestimmung der Herkunft durch den Vergleich der Lanthanidzusammensetzung mit Gläsern bekannter Provenienzen oder mit analysierten Sandvorkommen angeschlossen werden. Ebenfalls interessant wäre es die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen der Analysen der anderen Fundgegenstände in Oberammergau in Verbindung zu bringen.

9 Dossier der Perlen

Tabelle 9.1: Masse der Glasperlen

| Glasperle | Masse in mg |
|-----------|-------------|
| 1-897 | 479,7 |
| 2-907 | 284,8 |
| 3-908 | 526,6 |
| 4-914 | 283,1 |
| 5-916 | 341,1 |
| 6-917 | 99,9 |
| 7-918 | 319,3 |
| 8-920 | 575,5 |
| 9-922 | 258,0 |
| 10-925 | 225,3 |
| 11-1782 | 349,3 |
| 12-1954 | 503,6 |
| 13-1964 | 560,9 |
| 14-2002 | 608,8 |
| 15-2014 | 512,5 |
| 16-2086 | 282,8 |
| 17-2219/1 | 493,8 |
| 18-2326/2 | 144,0 |
| 19-2094/2 | 231,9 |
| 20-929 | 767,2 |
| 21-2349 | 285,8 |
| 22-2415/3 | 364,1 |
| 23-1796 | 209,2 |
| 24-2044 | 216,7 |
| 25-2172 | 213,9 |
| 26-2493/5 | 207,7 |
| 27-2507 | 253,5 |
| 28-2091 | 501,2 |
| 29-2224 | 176,3 |
| 30-2325 | 71,4 |

Perle 1-897

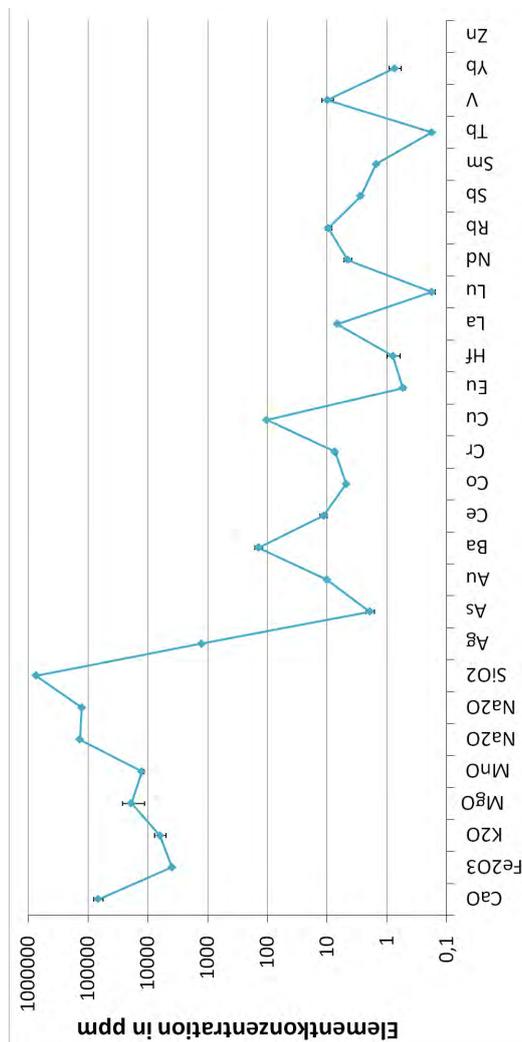


| | CaO | Fe | K2O | MgO | MnO | Na2O (LZB) | Na2O (KZB) | SiO2 |
|----------------|-------|------|-------|-------|------|------------|------------|-------|
| Anteil in % | 7,09 | 0,37 | 0,63 | 2,31 | 1,84 | 16,32 | 16,29 | 64,18 |
| U_{Abs} in % | 1,28 | 0,02 | 0,07 | 0,25 | 0,15 | 0,74 | 0,77 | 3,94 |
| U_{Ret} in % | 18,01 | 5,57 | 10,74 | 10,86 | 7,96 | 4,56 | 4,71 | 6,14 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|----------------------------|--------|-------|------|--------|-------|------|-------|----|------|-------|------|-------|-------|-------|----|------|------|-------|-------|-------|
| Anteil ^b in ppm | 401,78 | 1,46 | 9,80 | 163,37 | 12,56 | 8,01 | 12,55 | - | 0,48 | 1,03 | 8,76 | 0,19 | 5,37 | 10,79 | - | 1,40 | 0,34 | 20,53 | 0,83 | 20,80 |
| U_{Abs} in ppm | 18,52 | 0,22 | 0,59 | 23,25 | 1,63 | 0,49 | 0,66 | - | 0,03 | 0,12 | 0,66 | 0,02 | 0,54 | 0,69 | - | 0,09 | 0,03 | 2,96 | 0,15 | 1,47 |
| U_{Ret} in % | 4,61 | 15,13 | 6,04 | 14,23 | 12,96 | 6,07 | 5,23 | - | 7,11 | 11,98 | 7,49 | 12,40 | 10,01 | 6,37 | - | 6,63 | 8,03 | 14,40 | 17,77 | 7,06 |

^bBei Werten, die im Folgenden mit * gekennzeichnet sind wurden die NWG angegeben.

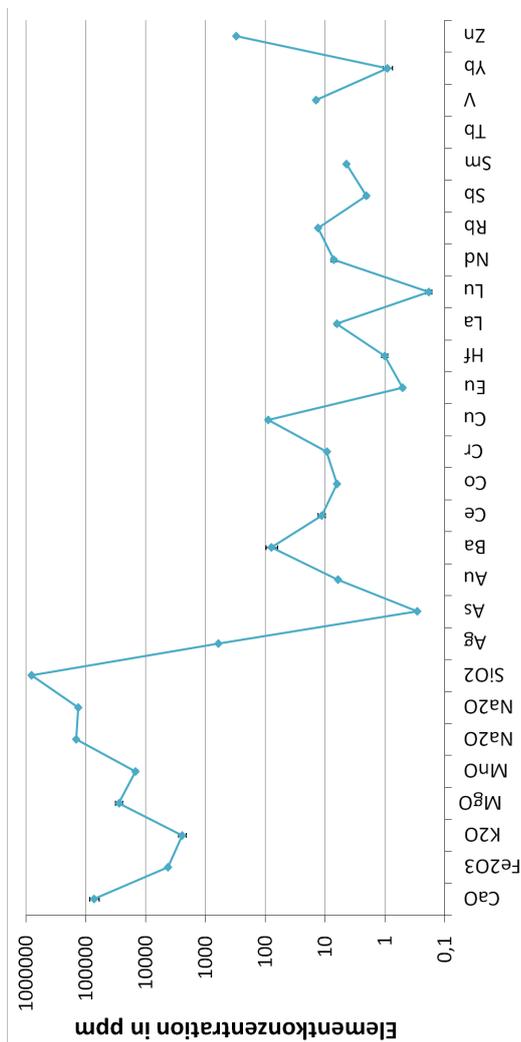
Perle 2-907



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 6,75 | 0,39 | 0,63 | 1,88 | 1,26 | 13,64 | 12,68 | 73,35 |
| U _{Abs} in % | 1,22 | 0,02 | 0,14 | 0,75 | 0,10 | 0,66 | 0,63 | 4,57 |
| U _{Ret} in % | 18,11 | 5,91 | 22,20 | 40,02 | 8,19 | 4,82 | 4,98 | 6,23 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|---------|-------|-------|--------|-------|------|------|---------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|----|
| Anteil in ppm | 1278,65 | 1,94 | 10,22 | 141,22 | 11,54 | 4,84 | 7,46 | 102,66* | 0,54 | 0,80 | 6,75 | 0,18 | 4,54 | 9,52 | 2,76 | 1,52 | 0,18* | 10,04 | 0,75 | - |
| U _{Abs} in ppm | 62,27 | 0,30 | 0,64 | 21,29 | 1,60 | 0,31 | 0,61 | 0,00 | 0,04 | 0,20 | 0,56 | 0,03 | 0,65 | 1,16 | 0,19 | 0,08 | - | 2,15 | 0,17 | - |
| U _{Ret} in % | 4,87 | 15,70 | 6,26 | 15,08 | 13,89 | 6,46 | 8,20 | 0,00 | 8,05 | 24,67 | 8,34 | 14,17 | 14,38 | 12,17 | 6,90 | 5,58 | - | 21,47 | 22,82 | - |

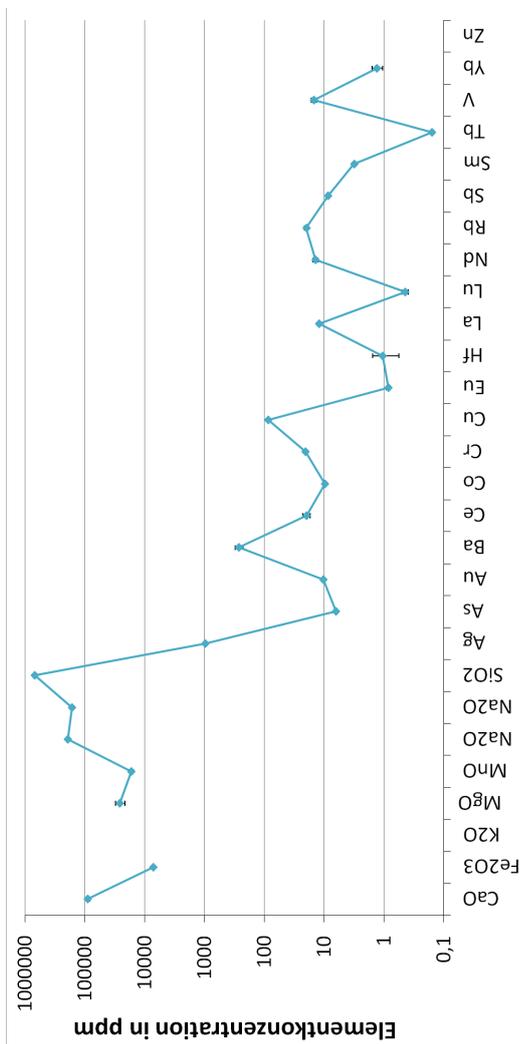
Perle 3-908



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,35 | 0,42 | 0,25 | 2,81 | 1,50 | 14,57 | 13,49 | 81,36 |
| U _{Abs} in % | 1,31 | 0,02 | 0,04 | 0,40 | 0,12 | 0,63 | 0,58 | 3,90 |
| U _{Rel} in % | 17,81 | 5,50 | 14,45 | 14,24 | 7,74 | 4,31 | 4,27 | 4,79 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Ni | Pb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|--------|-------|------|-------|-------|------|------|--------|------|-------|------|-------|------|----|----|------|------|----|-------|-------|--------|
| Anteil in ppm | 608,22 | 0,29* | 6,17 | 79,36 | 11,51 | 6,34 | 9,44 | 89,94* | 0,51 | 1,02 | 6,43 | 0,19 | 7,23 | - | - | 2,06 | 4,45 | - | 14,19 | 0,91 | 305,78 |
| U _{Abs} in ppm | 27,62 | - | 0,37 | 17,58 | 1,51 | 0,39 | 0,52 | - | 0,04 | 0,13 | 0,46 | 0,02 | 0,70 | - | - | 0,18 | 0,24 | - | 0,96 | 0,16 | 18,16 |
| U _{Rel} in % | 4,54 | - | 6,03 | 22,15 | 13,15 | 6,09 | 5,51 | - | 7,01 | 12,94 | 7,15 | 12,47 | 9,67 | - | - | 8,72 | 5,43 | - | 6,77 | 17,98 | 5,94 |

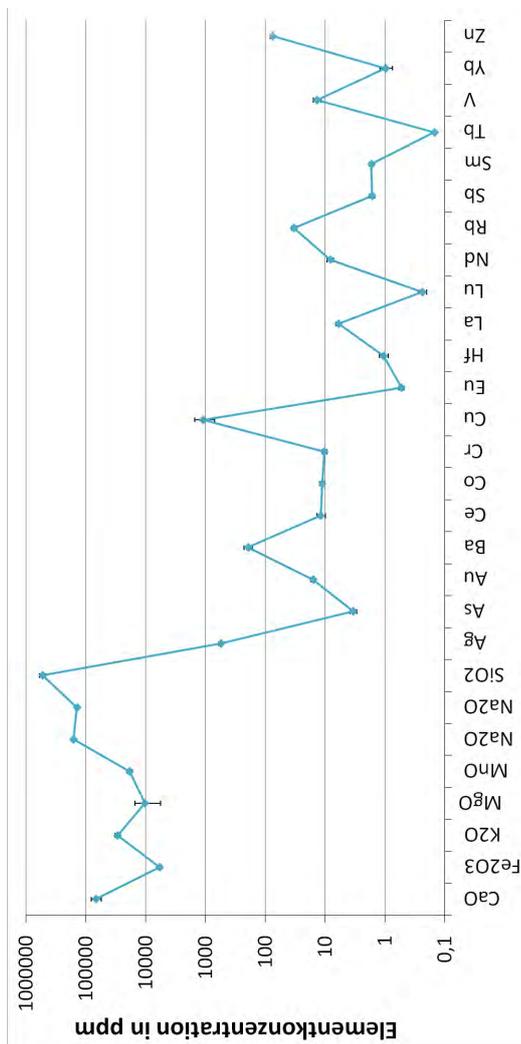
Perle 5-916



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 8,93 | 0,73 | - | 2,62 | 1,68 | 19,24 | 16,52 | 68,87 |
| U _{Abs} in % | 0,70 | 0,04 | - | 0,46 | 0,13 | 0,86 | 0,75 | 3,84 |
| U _{Rel} in % | 7,83 | 5,67 | - | 17,44 | 7,90 | 4,47 | 4,52 | 5,57 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | MnO | Na ₂ O | La | Lu | Nd | Rb | Rb | Sb | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|------|-------|--------|------|-------|-------|-------------------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|----|
| Anteil in ppm | 966,36 | 6,33 | 10,40 | 267,66 | 19,89 | 9,80 | 20,44 | 86,04* | 0,85 | 1,06 | 0,50 | 12,18 | 0,77 | 0,44 | 14,03 | 19,94 | 1,37 | 0,16* | 3,17 | 14,88 | 1,31 | - |
| U _{Abs} in ppm | 45,62 | 0,84 | 0,63 | 38,49 | 2,62 | 0,60 | 1,10 | - | 0,06 | 0,50 | 46,74 | 6,36 | 0,05 | 0,05 | 1,34 | 1,37 | 1,37 | 0,35 | 0,17 | 1,50 | 0,25 | - |
| U _{Rel} in % | 4,72 | 13,35 | 6,10 | 14,38 | 13,19 | 6,12 | 5,39 | - | 7,09 | 46,74 | 6,36 | 12,34 | 9,58 | 6,85 | 6,85 | 6,85 | 6,85 | 6,32 | 5,40 | 10,08 | 19,21 | - |

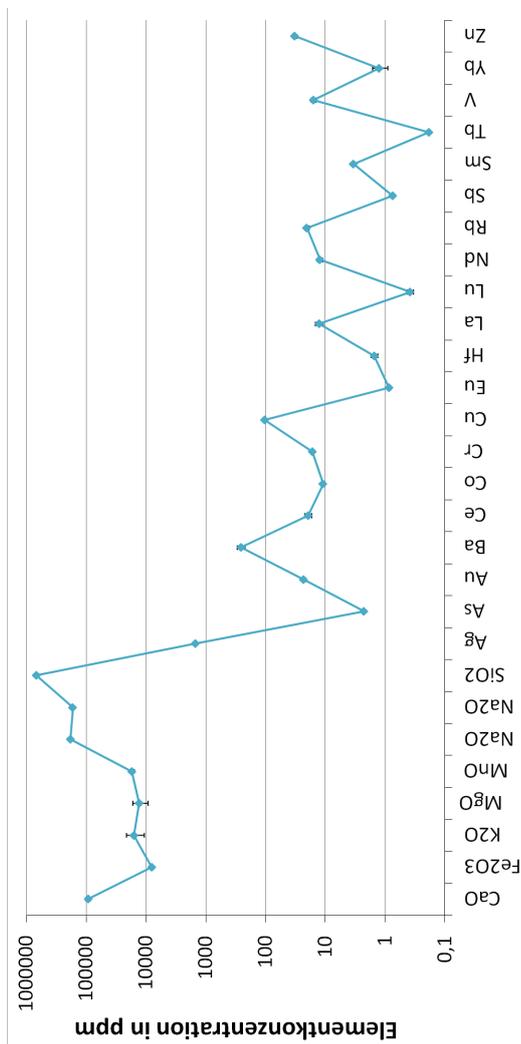
Perle 6-917



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 6,78 | 0,59 | 2,96 | 1,04 | 1,86 | 16,11 | 14,18 | 52,99 |
| U _{Abs} in % | 1,28 | 0,05 | 0,28 | 0,47 | 0,18 | 1,16 | 1,00 | 6,39 |
| U _{Ret} in % | 18,94 | 8,21 | 9,31 | 45,51 | 9,55 | 7,22 | 7,02 | 12,05 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 558,78 | 3,40 | 15,98 | 194,96 | 11,83 | 11,24 | 10,28 | 1100,25 | 0,53 | 1,06 | 5,98 | 0,24 | 8,21 | 33,11 | 1,64 | 0,15* | 13,68 | 0,98 | 75,15 |
| U _{Abs} in ppm | 40,56 | 0,45 | 1,31 | 31,00 | 1,84 | 1,01 | 0,98 | 402,22 | 0,06 | 0,19 | 0,65 | 0,04 | 1,10 | 2,88 | 0,16 | - | 2,16 | 0,23 | 6,59 |
| U _{Ret} in % | 7,26 | 13,13 | 8,23 | 15,90 | 15,56 | 9,00 | 9,58 | 36,56 | 10,57 | 17,60 | 10,87 | 15,26 | 13,39 | 8,71 | 8,00 | - | 15,76 | 23,74 | 8,77 |

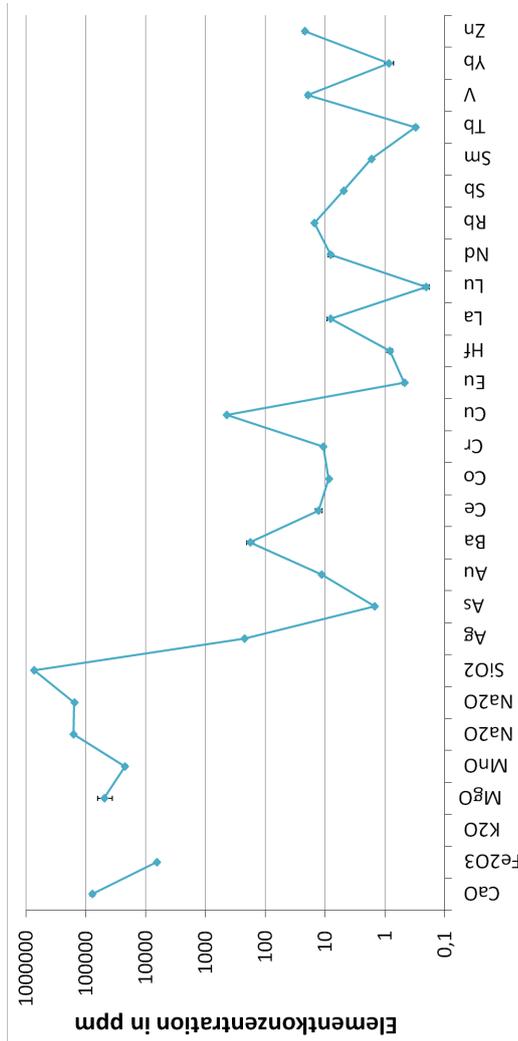
Perle 7-918



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 9,20 | 0,80 | 1,59 | 1,29 | 1,71 | 18,35 | 16,69 | 68,13 |
| U _{Abs} in % | 0,74 | 0,05 | 0,54 | 0,37 | 0,14 | 0,83 | 0,81 | 4,19 |
| U _{Rel} in % | 7,99 | 5,75 | 33,81 | 28,58 | 8,12 | 4,52 | 4,87 | 6,15 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|---------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 1499,60 | 2,26* | 23,05 | 257,87 | 19,44 | 10,90 | 16,51 | 103,81* | 0,86 | 1,52 | 12,68 | 0,38 | 12,32 | 20,46 | 0,75* | 3,38 | 0,19* | 15,94 | 1,27 | 32,54 |
| U _{Abs} in ppm | 71,43 | - | 1,41 | 37,34 | 2,57 | 0,67 | 0,97 | - | 0,06 | 0,21 | 1,90 | 0,05 | 1,23 | 1,58 | - | 0,18 | - | 1,45 | 0,36 | 2,52 |
| U _{Rel} in % | 4,76 | - | 6,12 | 14,48 | 13,23 | 6,17 | 5,86 | - | 7,33 | 13,62 | 14,96 | 12,65 | 9,95 | 7,72 | - | 5,33 | - | 9,13 | 28,54 | 7,75 |

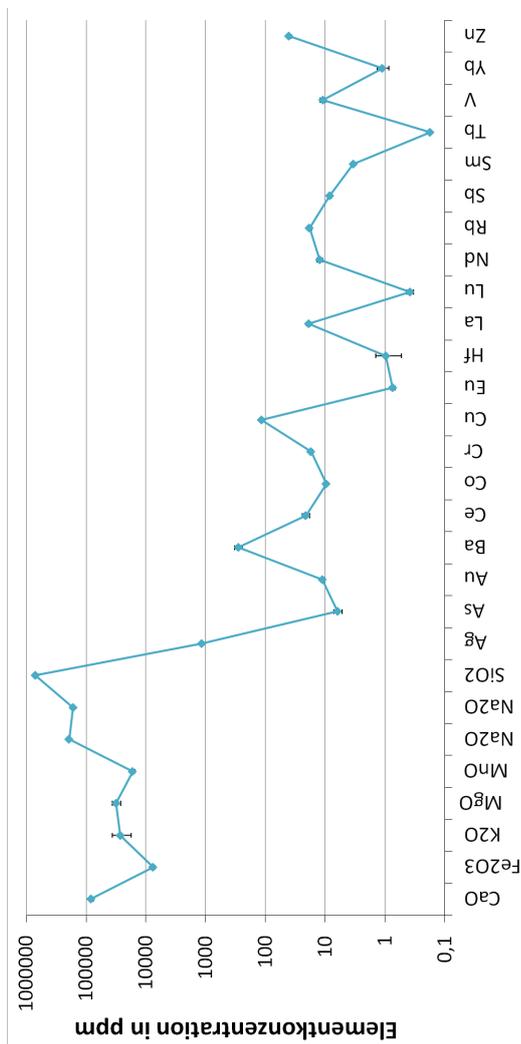
Perle 8-920



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,82 | 0,66 | - | 4,95 | 2,22 | 16,14 | 15,64 | 73,06 |
| U _{Abs} in % | 0,61 | 0,04 | - | 1,36 | 0,18 | 0,73 | 0,73 | 3,76 |
| U _{Rel} in % | 7,86 | 5,54 | - | 27,43 | 8,00 | 4,52 | 4,66 | 5,14 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|------|-------|---------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 221,79 | 1,48* | 11,44 | 179,76 | 12,85 | 8,66 | 10,70 | 441,76* | 0,48 | 0,83 | 8,13 | 0,21 | 8,08 | 15,12 | 4,93 | 1,70 | 0,31 | 19,51 | 0,86 | 21,99 |
| U _{Abs} in ppm | 10,21 | - | 0,69 | 25,50 | 1,66 | 0,52 | 0,56 | - | 0,03 | 0,09 | 1,06 | 0,03 | 0,76 | 0,81 | 0,31 | 0,09 | 0,02 | 1,52 | 0,15 | 1,45 |
| U _{Rel} in % | 4,60 | - | 6,00 | 14,19 | 12,94 | 6,02 | 5,20 | - | 6,88 | 11,06 | 13,07 | 12,26 | 9,42 | 5,38 | 6,24 | 5,27 | 7,89 | 7,77 | 17,70 | 6,60 |

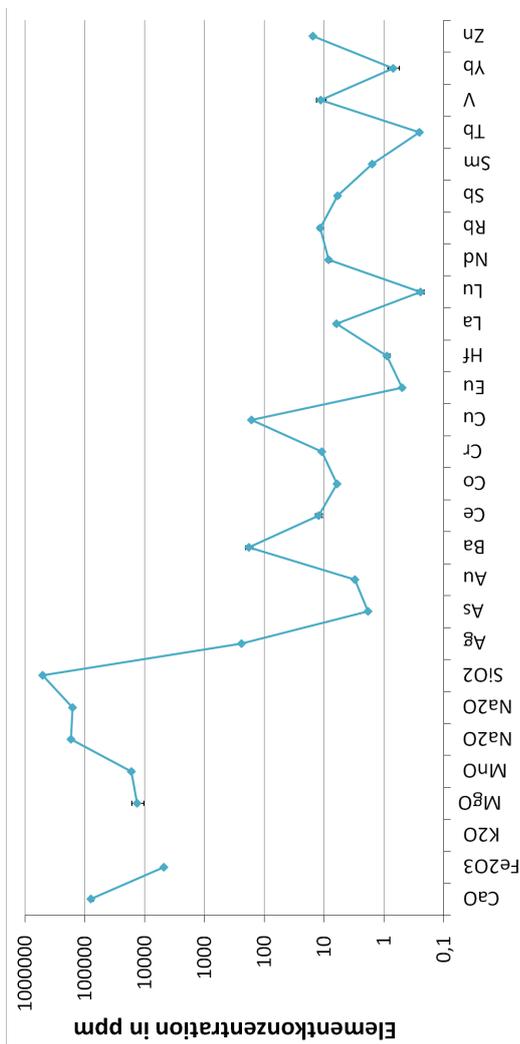
Perle 10-925



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 8,27 | 0,76 | 2,69 | 3,15 | 1,67 | 19,23 | 16,52 | 70,53 |
| U _{Abs} in % | 0,67 | 0,05 | 0,92 | 0,49 | 0,14 | 0,94 | 0,81 | 4,60 |
| U _{Rel} in % | 8,07 | 6,04 | 34,28 | 15,53 | 8,13 | 4,90 | 4,91 | 6,53 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|---------|-------|-------|--------|-------|------|-------|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 1177,52 | 6,22 | 11,16 | 284,65 | 21,26 | 9,68 | 17,37 | 116,94* | 0,75 | 0,98 | 19,14 | 0,39 | 12,41 | 18,46 | 8,47 | 3,42 | 0,18* | 11,02 | 1,11 | 40,64 |
| U _{Abs} in ppm | 60,77 | 0,98 | 0,72 | 41,65 | 2,87 | 0,65 | 1,09 | - | 0,07 | 0,44 | 1,67 | 0,05 | 1,29 | 1,58 | 0,57 | 0,20 | - | 1,13 | 0,24 | 3,23 |
| U _{Rel} in % | 5,16 | 15,80 | 6,43 | 14,63 | 13,50 | 6,68 | 6,28 | - | 9,66 | 45,32 | 8,73 | 12,92 | 10,43 | 8,57 | 6,77 | 5,96 | - | 10,25 | 21,45 | 7,94 |

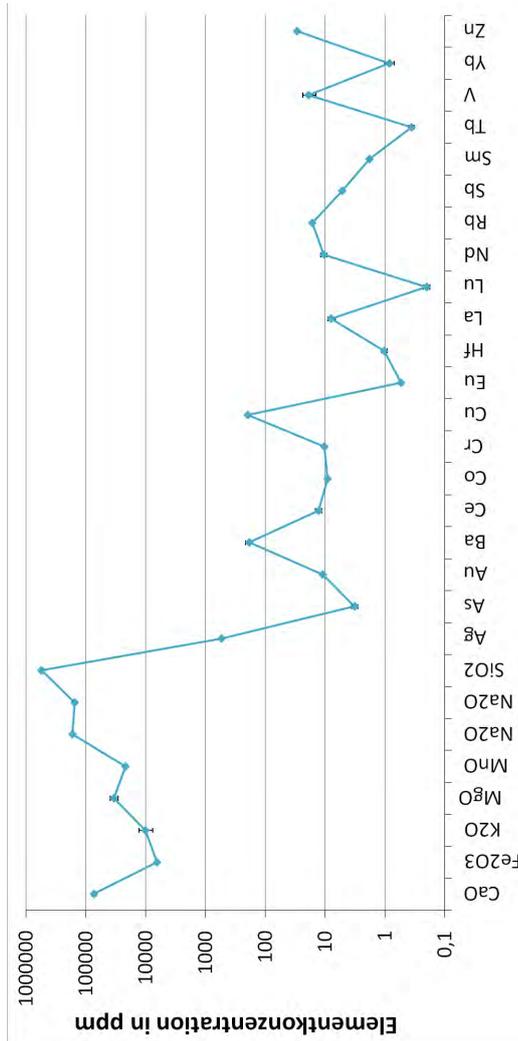
Perle 11-1782



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,91 | 0,49 | - | 1,34 | 1,69 | 17,28 | 16,32 | 50,96 |
| U _{Abs} in % | 0,64 | 0,03 | - | 0,31 | 0,14 | 0,78 | 0,79 | 3,02 |
| U _{Rel} in % | 8,04 | 5,65 | - | 22,77 | 8,06 | 4,50 | 4,81 | 5,92 |

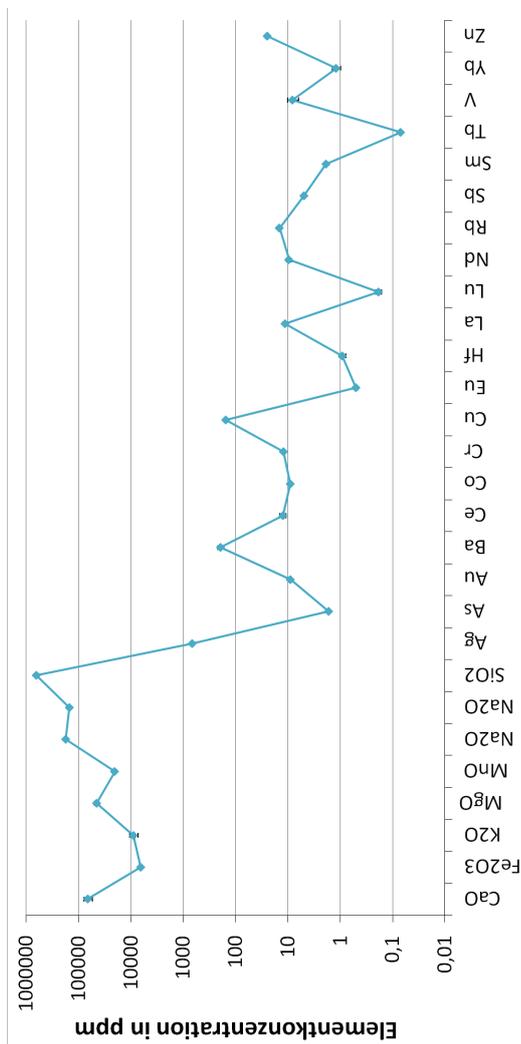
| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|--------|-------|------|--------|-------|------|-------|---------|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 243,42 | 1,87* | 3,06 | 181,70 | 12,50 | 6,11 | 11,09 | 165,44* | 0,50 | 0,90 | 6,30 | 0,25 | 8,39 | 11,79 | 6,01 | 0,26 | 11,42 | 0,71 | 15,66 |
| U _{Abs} in ppm | 11,35 | - | 0,19 | 26,30 | 1,62 | 0,37 | 0,65 | - | 0,04 | 0,10 | 0,46 | 0,03 | 0,81 | 0,98 | 0,51 | 0,02 | 1,96 | 0,15 | 1,21 |
| U _{Rel} in % | 4,66 | - | 6,17 | 14,47 | 12,99 | 6,09 | 5,90 | - | 7,18 | 10,74 | 7,31 | 12,74 | 9,65 | 8,30 | 8,44 | 8,62 | 17,19 | 21,34 | 7,71 |

Perle 12-1954



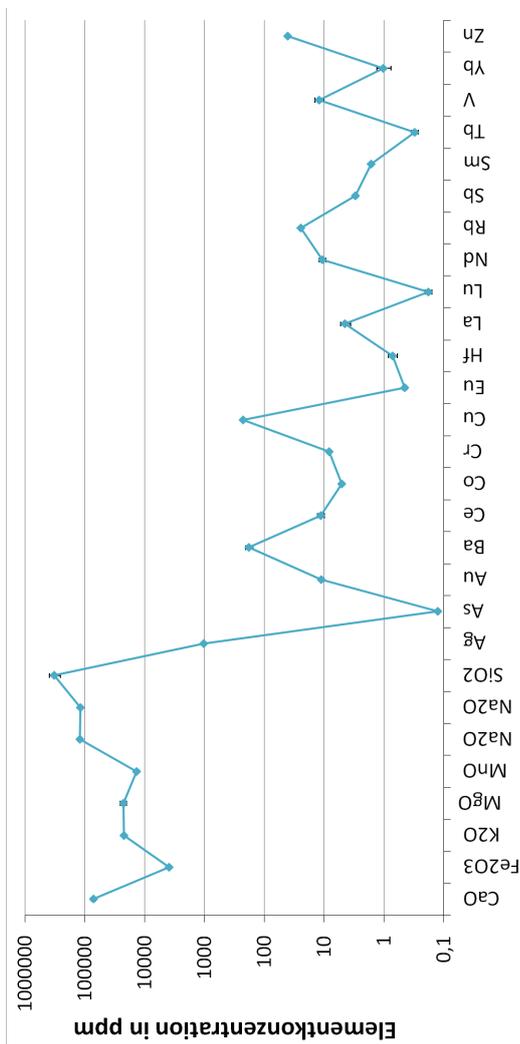
| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | Eu | Hf | Lu | Lu | Lu | Nd | Rb | Rb | Sb | Sb | Tb | Tb | V | Yb | Yb | Zn | |
|-------------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------|-------|-------------------------|-------------------------|------------------|------|--------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Anteil in % | 7,42 | 0,65 | 1,02 | 3,39 | 2,17 | 16,84 | 15,48 | 55,25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| U _{Abs} in % | 0,59 | 0,04 | 0,26 | 0,52 | 0,17 | 0,74 | 0,72 | 4,91 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| U _{Rel} in % | 7,96 | 5,48 | 25,66 | 15,42 | 7,98 | 4,41 | 4,66 | 8,89 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Anteil in ppm | 539,12 | 3,23 | 10,92 | 187,25 | 13,01 | 9,11 | 10,35 | 198,66* | 0,54 | 1,03 | 7,90 | 1,12 | 0,03 | 0,20 | 10,59 | 16,32 | 16,32 | 5,24 | 5,24 | 1,83 | 1,83 | 0,36 | 18,89 | 0,85 | 0,85 | 29,69 | |
| U _{Abs} in ppm | 24,33 | 0,41 | 0,65 | 26,62 | 1,68 | 0,54 | 0,57 | - | 0,04 | 0,12 | 1,12 | 0,94 | 0,03 | 0,03 | 1,24 | 0,94 | 0,94 | 0,33 | 0,33 | 0,10 | 0,10 | 0,04 | 4,54 | 0,16 | 0,16 | 1,95 | |
| U _{Rel} in % | 4,51 | 12,68 | 5,92 | 14,22 | 12,93 | 5,94 | 5,46 | - | 6,99 | 11,28 | 14,17 | 12,49 | 11,67 | 5,75 | 5,75 | 5,75 | 10,56 | 10,56 | 6,21 | 6,21 | 5,31 | 10,56 | 24,03 | 18,33 | 18,33 | 6,57 | |

Perle 13-1964



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | Eu | Hf | MnO | Na ₂ O | Na ₂ O | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Tb | V | Yb | Zn | |
|-------------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------|-------|-------------------------|-------------------------|------------------|------|--------------------------------|------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|----|----|--|
| Anteil in % | 6,69 | 0,65 | 0,89 | 4,56 | 2,04 | 17,79 | 14,99 | 63,80 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| U _{Abs} in % | 1,20 | 0,04 | 0,16 | 0,43 | 0,16 | 0,79 | 0,62 | 3,76 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| U _{Rel} in % | 17,94 | 5,47 | 17,60 | 9,40 | 7,71 | 4,41 | 4,17 | 5,90 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | | | | | | | | | |
| Anteil in ppm | 676,14 | 1,68* | 8,92 | 193,07 | 12,55 | 9,10 | 12,24 | 153,77* | 0,50 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 11,36 | 0,19 | 9,58 | 14,51 | 4,97 | 1,86 | 0,07* | 8,24 | 1,20 | 25,13 | | | |
| U _{Abs} in ppm | 30,43 | - | 0,53 | 27,60 | 1,65 | 0,55 | 0,66 | - | 0,04 | 0,12 | 0,86 | 0,02 | 0,95 | 0,92 | 0,31 | 0,09 | - | 2,00 | 0,22 | 1,72 | | | | | |
| U _{Rel} in % | 4,50 | - | 5,93 | 14,29 | 13,16 | 5,99 | 5,36 | - | 7,09 | 13,49 | 7,59 | 12,84 | 9,88 | 6,37 | 6,25 | 4,61 | - | 24,31 | 18,46 | 6,86 | | | | | |

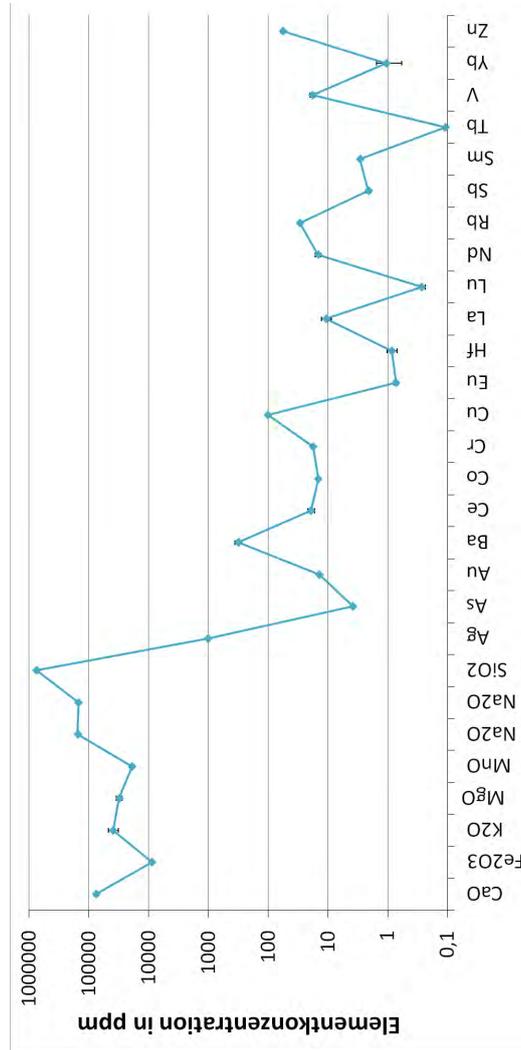
Perle 15-2014



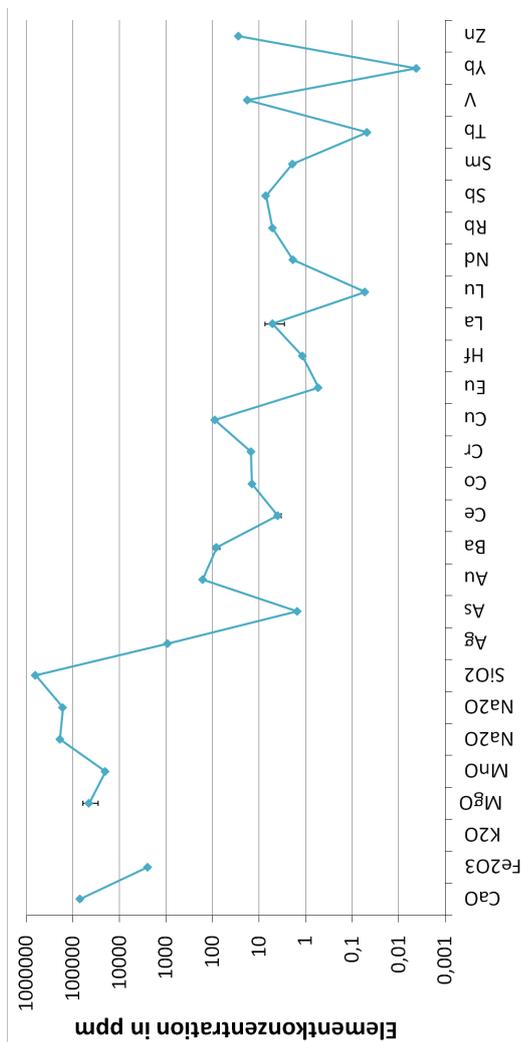
| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,20 | 0,39 | 2,23 | 2,30 | 1,39 | 12,30 | 11,94 | 32,60 |
| U _{Abs} in % | 0,57 | 0,02 | 0,12 | 0,27 | 0,11 | 0,53 | 0,56 | 6,60 |
| U _{Ret} in % | 7,91 | 5,52 | 5,25 | 11,74 | 7,96 | 4,34 | 4,66 | 20,23 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O | Na ₂ O | La | Lu | Nd | Rb | Rb | Sb | Sb | Tb | Tb | V | Yb | Yb | Zn |
|-------------------------|---------|------|-------|--------|-------|------|------|--------|------|-------|------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|----|
| Anteil in ppm | 1029,50 | 0,13 | 11,23 | 181,37 | 11,48 | 5,06 | 8,35 | 226,12 | 0,45 | 0,72 | 4,50 | 4,50 | 0,72 | 10,80 | 10,80 | 4,50 | 0,18 | 24,92 | 24,92 | 3,03 | 3,03 | 1,64 | 1,64 | 0,31 | 12,29 | 1,04 | 40,96 | |
| U _{Abs} in ppm | 46,37 | - | 0,67 | 26,12 | 1,53 | 0,30 | 0,51 | - | 0,03 | 0,12 | 0,86 | 0,86 | 0,12 | 1,40 | 1,40 | 0,86 | 0,02 | 1,35 | 1,35 | 0,21 | 0,21 | 0,08 | 0,08 | 0,04 | 2,08 | 0,28 | 2,63 | |
| U _{Ret} in % | 4,50 | - | 5,93 | 14,40 | 13,29 | 6,02 | 6,15 | - | 7,39 | 16,56 | 19,15 | 19,15 | 16,56 | 13,00 | 13,00 | 19,15 | 13,27 | 5,44 | 5,44 | 7,06 | 7,06 | 4,64 | 4,64 | 13,35 | 16,92 | 26,58 | 6,42 | |

Perle 19-2094/2



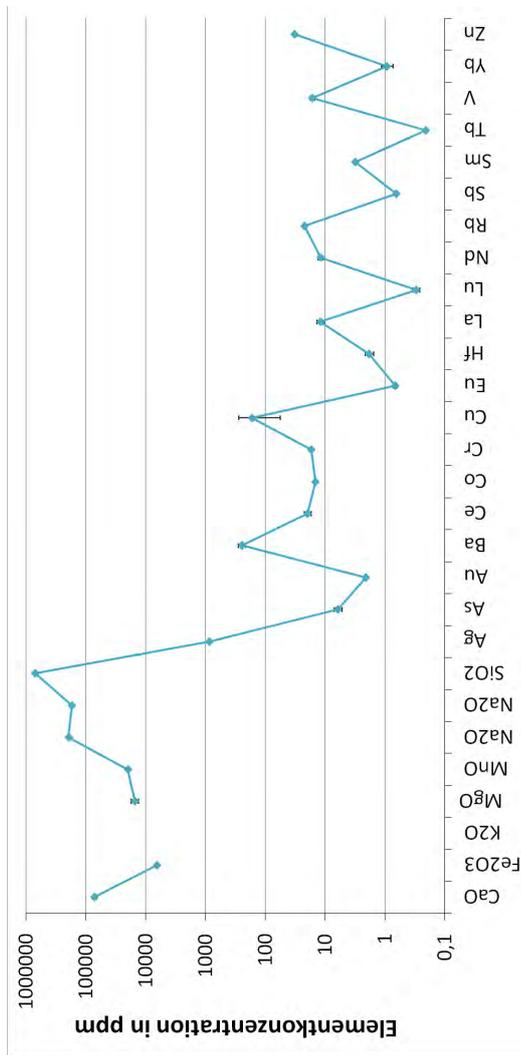
Perle 20-929



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 6,99 | 0,25 | - | 4,50 | 2,00 | 18,86 | 16,44 | 63,23 |
| U _{Abs} in % | 0,52 | 0,01 | - | 1,62 | 0,15 | 0,83 | 0,67 | 3,13 |
| U _{Rel} in % | 7,39 | 5,47 | - | 36,03 | 7,63 | 4,39 | 4,05 | 4,96 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 91,84 | 1,51* | 161,47 | 81,40 | 3,93 | 14,11 | 14,90 | 88,73* | 0,53 | 1,17 | 5,14 | 0,05* | 1,86* | 5,10 | 7,06 | 1,91 | 0,05* | 17,78 | 0,00* | 27,65 |
| U _{Abs} in ppm | 40,69 | - | 9,50 | 11,79 | 0,61 | 0,83 | 0,93 | - | 0,04 | 0,11 | 2,29 | - | - | 0,40 | 0,42 | 0,09 | - | 1,72 | - | 1,84 |
| U _{Rel} in % | 4,46 | - | 5,88 | 14,48 | 15,60 | 5,90 | 6,28 | - | 6,96 | 9,07 | 44,47 | - | - | 7,86 | 6,01 | 4,54 | - | 9,66 | - | 6,67 |

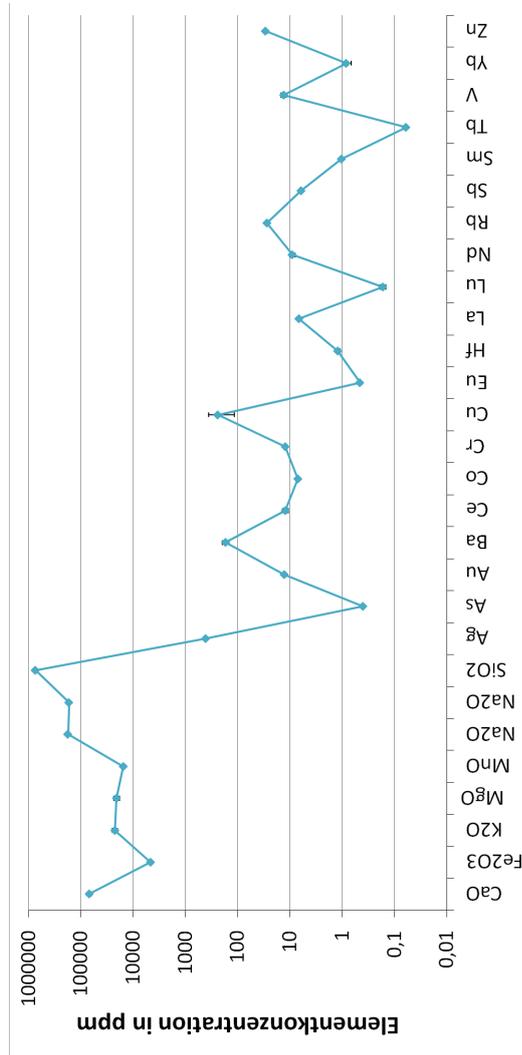
Perle 21-2349



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,16 | 0,65 | - | 1,52 | 2,00 | 19,58 | 17,30 | 70,62 |
| U _{Abs} in % | 0,57 | 0,04 | - | 0,22 | 0,16 | 0,91 | 0,81 | 4,27 |
| U _{Rel} in % | 7,92 | 5,81 | - | 14,24 | 8,00 | 4,63 | 4,67 | 6,04 |

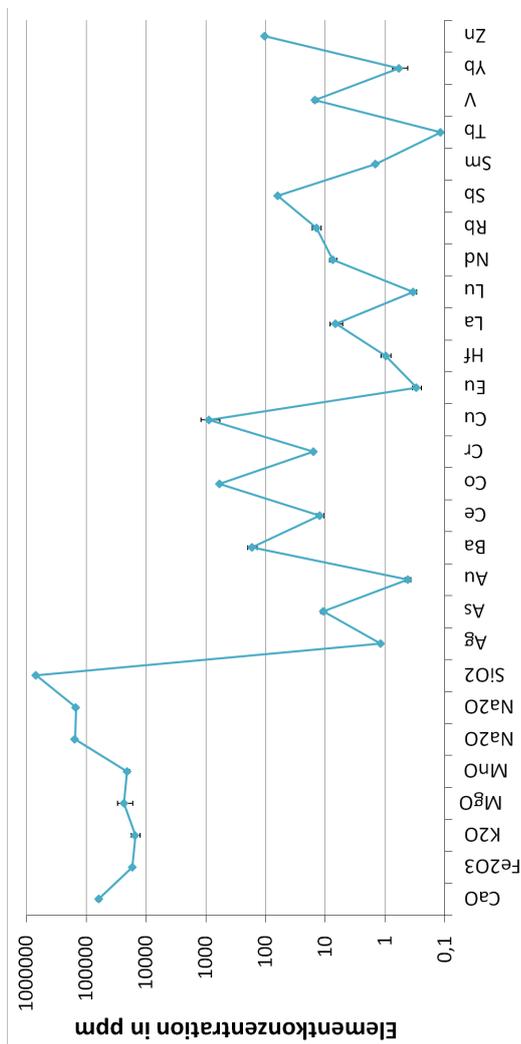
| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|--------|-------|------|--------|-------|-------|-------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 867,68 | 6,13 | 2,09 | 247,95 | 19,71 | 14,58 | 17,02 | 167,46 | 0,68 | 1,86 | 12,03 | 0,30 | 12,00 | 22,21 | 0,65* | 3,14 | 0,21* | 16,37 | 0,93 | 32,50 |
| U _{Abs} in ppm | 42,28 | 0,91 | 0,14 | 35,93 | 2,57 | 0,92 | 0,96 | 111,39 | 0,05 | 0,30 | 1,71 | 0,04 | 1,20 | 1,48 | - | 0,18 | - | 1,36 | 0,20 | 2,36 |
| U _{Rel} in % | 4,87 | 14,77 | 6,53 | 14,49 | 13,05 | 6,28 | 5,67 | 66,52 | 7,54 | 16,12 | 14,24 | 12,71 | 10,01 | 6,66 | - | 5,73 | - | 8,32 | 21,76 | 7,26 |

Perle 22-2415/3



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ | CaO | Eu | Hf | MnO | Na ₂ O | Na ₂ O | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Tb | V | Yb | Zn |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|-----|------|-------|-----|-------------------|-------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in % | 6,88 | 0,46 | 2,23 | 2,08 | 1,53 | 17,51 | 16,68 | 73,28 | | 0,45 | 1,21 | | | | 6,68 | 0,17 | 8,98 | 27,62 | 6,10 | 0,06* | 13,14 | 0,83 | 29,07 |
| U _{Abs} in % | 0,55 | 0,03 | 0,26 | 0,26 | 0,12 | 0,77 | 0,79 | 4,49 | | 0,03 | 0,13 | | | | 0,54 | 0,02 | 1,09 | 1,42 | 0,37 | - | 1,52 | 0,16 | 1,98 |
| U _{Ret} in % | 7,98 | 5,71 | 11,58 | 12,37 | 8,05 | 4,40 | 4,75 | 6,12 | | 7,36 | 11,00 | | | | 8,11 | 12,98 | 12,19 | 5,16 | 6,07 | - | 11,55 | 19,11 | 6,81 |

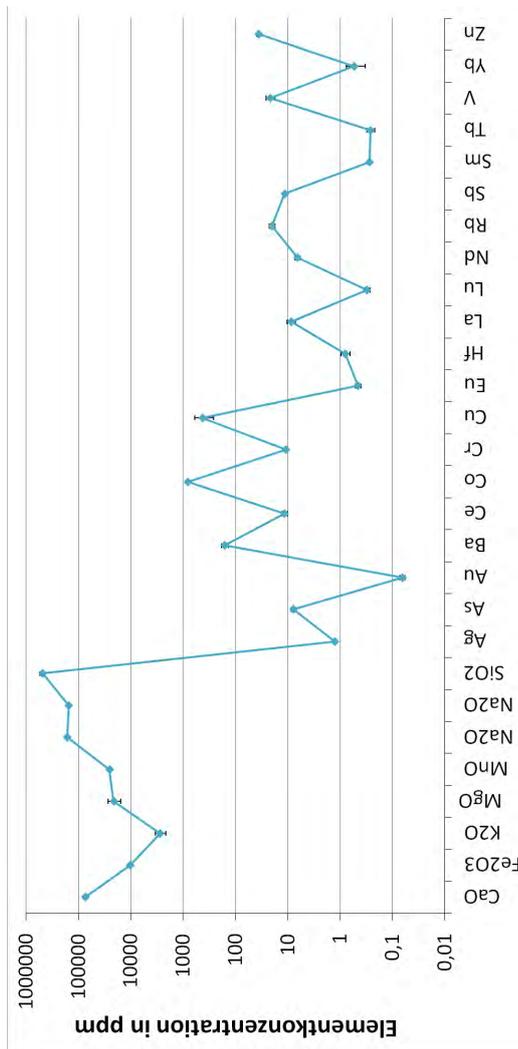
Perle 23-1796



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 6,18 | 1,69 | 1,51 | 2,33 | 2,05 | 15,43 | 14,79 | 68,64 |
| U _{Abs} in % | 0,51 | 0,10 | 0,27 | 0,67 | 0,17 | 0,76 | 0,74 | 4,72 |
| U _{Rel} in % | 8,20 | 6,17 | 17,52 | 28,93 | 8,20 | 4,89 | 5,00 | 6,88 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|
| Anteil in ppm | 1,20* | 10,83 | 0,42 | 167,90 | 12,39 | 588,43 | 15,94 | 890,56 | 0,30 | 0,98 | 6,73 | 0,34 | 7,47 | 14,12 | 62,57 | 1,45 | 0,12* | 14,84 | 0,59 | 103,90 |
| U _{Abs} in ppm | - | 1,07 | 0,05 | 29,33 | 1,71 | 37,73 | 1,03 | 315,42 | 0,05 | 0,18 | 1,57 | 0,05 | 1,04 | 2,37 | 4,02 | 0,10 | - | 1,40 | 0,16 | 7,21 |
| U _{Rel} in % | - | 9,92 | 10,83 | 17,47 | 13,82 | 6,41 | 6,46 | 35,42 | 17,37 | 18,64 | 23,36 | 13,75 | 13,95 | 16,78 | 6,43 | 6,94 | - | 9,41 | 28,09 | 6,94 |

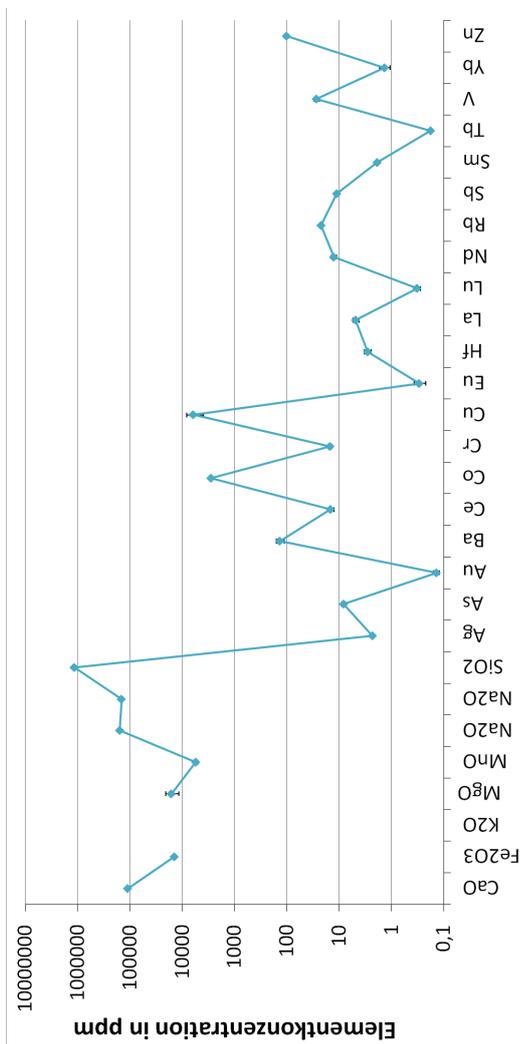
Perle 24-2044



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,37 | 1,03 | 0,27 | 2,13 | 2,56 | 16,56 | 15,32 | 49,06 |
| U _{Abs} in % | 0,61 | 0,07 | 0,06 | 0,57 | 0,21 | 0,81 | 0,76 | 5,22 |
| U _{Ret} in % | 8,26 | 6,33 | 22,75 | 26,94 | 8,17 | 4,88 | 4,94 | 10,64 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 1,26* | 7,78 | 0,06 | 162,06 | 11,52 | 815,49 | 10,80 | 430,27 | 0,46 | 0,79 | 8,64 | 0,31 | 6,51 | 20,00 | 11,48 | 0,28 | 0,26 | 21,63 | 0,54 | 36,23 |
| U _{Abs} in ppm | - | 0,85 | 0,01 | 23,91 | 1,53 | 51,88 | 0,74 | 169,53 | 0,06 | 0,15 | 1,56 | 0,04 | 0,73 | 2,50 | 0,76 | 0,02 | 0,04 | 4,12 | 0,21 | 3,51 |
| U _{Ret} in % | - | 10,89 | 11,30 | 14,75 | 13,24 | 6,36 | 6,84 | 39,40 | 12,74 | 19,17 | 18,04 | 12,69 | 11,26 | 12,48 | 6,58 | 6,85 | 16,43 | 19,04 | 39,36 | 9,69 |

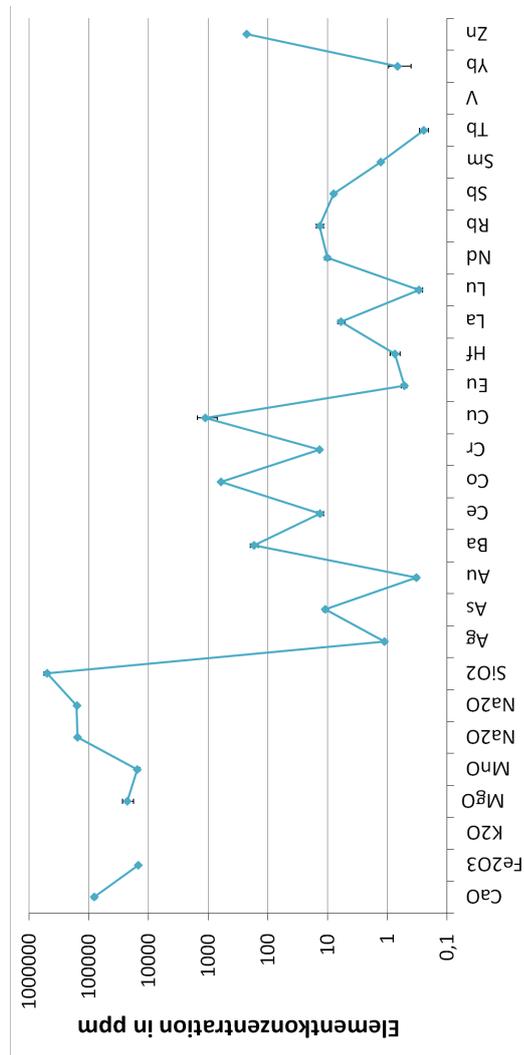
Perle 25-2172



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 10,97 | 1,41 | - | 1,62 | 0,55 | 15,65 | 14,52 | 115,10 |
| U _{Abs} in % | 0,88 | 0,10 | - | 0,47 | 0,04 | 0,80 | 0,70 | 7,35 |
| U _{Rel} in % | 8,07 | 6,83 | - | 29,05 | 8,07 | 5,11 | 4,81 | 6,38 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|------|-------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------|-------|--------|
| Anteil in ppm | 2,32* | 8,18 | 0,14 | 135,52 | 14,54 | 2818,44 | 14,85 | 6102,11 | 0,29 | 2,84 | 4,80 | 0,32 | 12,54 | 22,24* | 11,11 | 1,88 | 0,18* | 27,08 | 1,36 | 100,78 |
| U _{Abs} in ppm | - | 0,77 | 0,02 | 22,56 | 2,09 | 180,33 | 1,15 | 2140,13 | 0,07 | 0,43 | 0,66 | 0,04 | 1,38 | - | 0,72 | 0,11 | - | 3,20 | 0,30 | 8,60 |
| U _{Rel} in % | - | 9,39 | 12,65 | 16,65 | 14,40 | 6,40 | 7,74 | 35,07 | 25,21 | 15,24 | 13,78 | 12,83 | 11,04 | - | 6,46 | 5,77 | - | 11,82 | 22,11 | 8,53 |

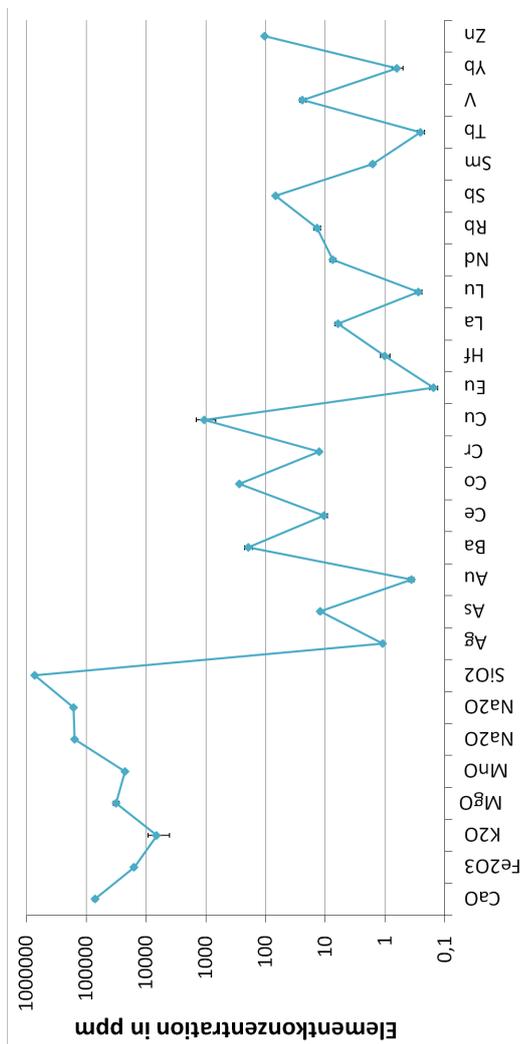
Perle 26-2493/5



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 8,20 | 1,48 | - | 2,27 | 1,54 | 15,59 | 16,01 | 50,47 |
| U _{Abs} in % | 0,67 | 0,09 | - | 0,47 | 0,12 | 0,76 | 0,77 | 5,61 |
| U _{Ret} in % | 8,20 | 6,04 | - | 20,49 | 8,10 | 4,88 | 4,83 | 11,11 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|------|--------|-------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|---|-------|--------|
| Anteil in ppm | 1,12* | 10,92 | 0,33 | 172,43 | 13,35 | 615,47 | 13,74 | 1115,09 | 0,52 | 0,75 | 5,97 | 0,30 | 10,19 | 13,60 | 7,90 | 1,30 | 0,25 | - | 0,67 | 227,01 |
| U _{Abs} in ppm | - | 1,01 | 0,03 | 25,42 | 1,76 | 39,41 | 0,86 | 404,38 | 0,06 | 0,14 | 0,86 | 0,04 | 1,04 | 1,95 | 0,51 | 0,07 | 0,04 | - | 0,28 | 14,88 |
| U _{Ret} in % | - | 9,22 | 8,06 | 14,74 | 13,21 | 6,40 | 6,26 | 36,26 | 11,09 | 18,56 | 14,35 | 12,83 | 10,25 | 14,36 | 6,48 | 5,54 | 16,25 | - | 41,01 | 6,56 |

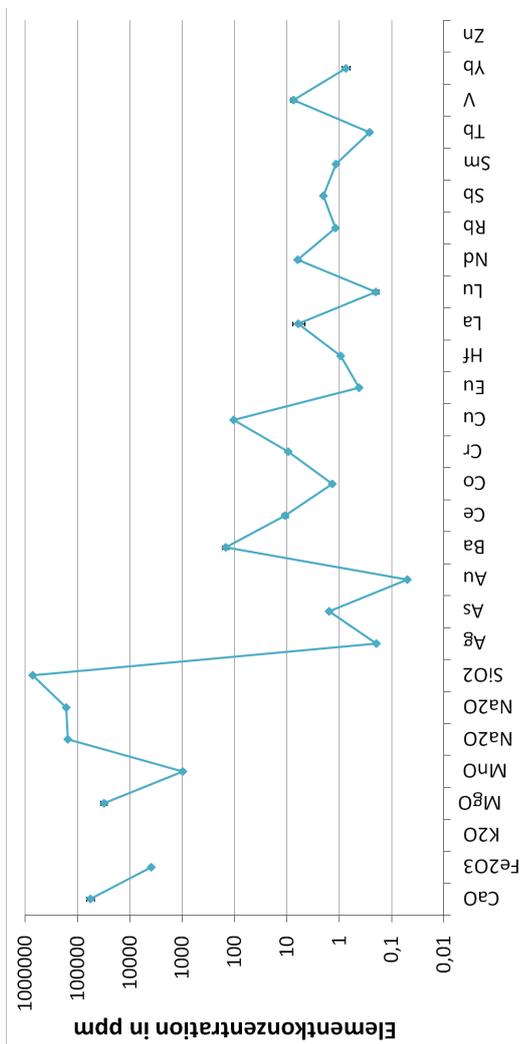
Perle 27-2507



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 7,10 | 1,57 | 0,66 | 3,18 | 2,25 | 15,66 | 16,20 | 72,08 |
| U _{Abs} in % | 0,56 | 0,09 | 0,26 | 0,35 | 0,18 | 0,73 | 0,74 | 4,60 |
| U _{Ret} in % | 7,89 | 5,90 | 39,10 | 10,94 | 7,91 | 4,67 | 4,54 | 6,39 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|------|--------|-------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|
| Anteil in ppm | 1,10* | 12,13 | 0,37 | 195,75 | 10,67 | 273,23 | 12,76 | 1061,13 | 0,16 | 1,01 | 6,14 | 0,28 | 7,48 | 13,88 | 68,45 | 1,63 | 0,26 | 23,99 | 0,64 | 103,81 |
| U _{Abs} in ppm | - | 1,16 | 0,04 | 28,33 | 1,46 | 16,94 | 0,80 | 374,46 | 0,02 | 0,18 | 0,78 | 0,04 | 0,79 | 1,79 | 4,28 | 0,11 | 0,04 | 2,73 | 0,14 | 6,87 |
| U _{Ret} in % | - | 9,59 | 9,81 | 14,47 | 13,72 | 6,20 | 6,29 | 35,29 | 14,87 | 17,72 | 12,73 | 12,66 | 10,59 | 12,93 | 6,25 | 6,97 | 14,18 | 11,37 | 21,48 | 6,62 |

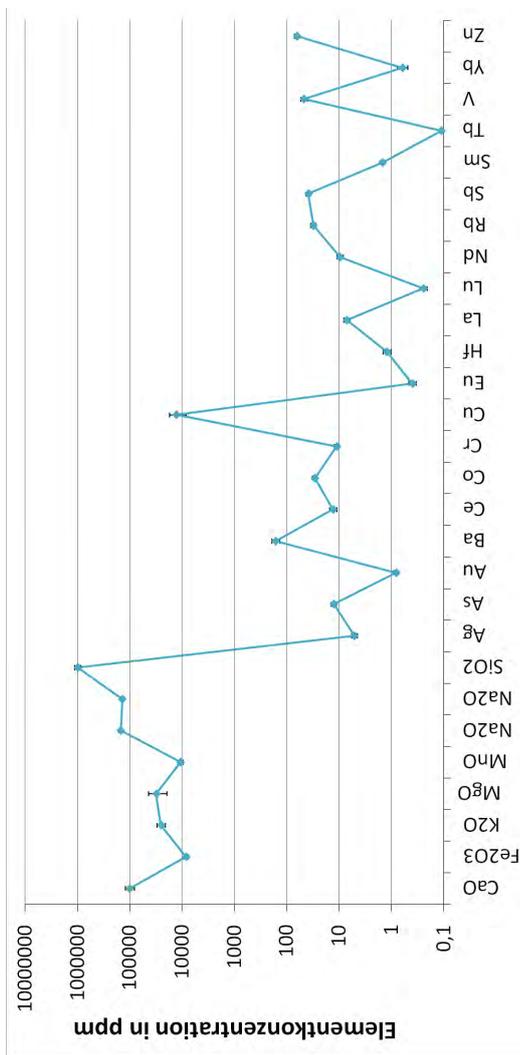
Perle 28-2091



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 5,72 | 0,39 | - | 3,15 | 0,10 | 15,51 | 16,51 | 72,22 |
| U _{Abs} in % | 1,03 | 0,02 | - | 0,44 | 0,01 | 0,65 | 0,71 | 3,49 |
| U _{Rel} in % | 17,98 | 5,52 | - | 13,86 | 8,42 | 4,21 | 4,30 | 4,83 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Ni | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|------|------|---------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|----|
| Anteil in ppm | 0,19* | 1,55* | 0,05* | 148,24 | 10,76 | 1,37 | 9,48 | 104,90* | 0,42 | 0,94 | 6,16 | 0,20 | 6,19 | 1,19* | 2,01 | 1,17 | 1,17 | 0,26 | 7,54 | 0,75 | - |
| U _{Abs} in ppm | - | - | - | 20,97 | 1,39 | 0,08 | 0,47 | - | 0,03 | 0,08 | 1,60 | 0,02 | 0,57 | - | 0,15 | 0,15 | 0,07 | 0,02 | 0,93 | 0,13 | - |
| U _{Rel} in % | - | - | - | 14,15 | 12,91 | 6,12 | 4,98 | - | 6,95 | 8,47 | 26,00 | 12,04 | 9,16 | - | 7,40 | 8,34 | 6,22 | 8,34 | 12,34 | 17,23 | - |

Perle 30-2325



| | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O (LZB) | Na ₂ O (KZB) | SiO ₂ |
|-----------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Anteil in % | 10,06 | 0,84 | 2,53 | 3,13 | 1,07 | 14,90 | 13,76 | 98,45 |
| U _{Abs} in % | 2,00 | 0,08 | 0,45 | 1,18 | 0,12 | 1,37 | 1,24 | 13,47 |
| U _{Rel} in % | 19,89 | 9,88 | 17,84 | 37,78 | 11,10 | 9,18 | 9,02 | 13,69 |

| | Ag | As | Au | Ba | Ce | Co | Cr | Cu | Eu | Hf | La | Lu | Nd | Rb | Sb | Sm | Tb | V | Yb | Zn |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil in ppm | 5,13 | 12,67 | 0,82 | 163,05 | 13,08 | 29,12 | 11,09 | 12805,29 | 0,40 | 1,22 | 7,10 | 0,25 | 9,63 | 31,09 | 38,75 | 1,48 | 0,11* | 47,17 | 0,62 | 63,90 |
| U _{Abs} in ppm | 0,63 | 1,54 | 0,09 | 27,46 | 2,07 | 2,92 | 1,17 | 4595,79 | 0,06 | 0,20 | 0,92 | 0,04 | 1,31 | 3,26 | 3,87 | 0,14 | - | 6,83 | 0,14 | 6,77 |
| U _{Rel} in % | 12,33 | 12,12 | 10,48 | 16,84 | 15,80 | 10,03 | 10,55 | 35,89 | 16,06 | 16,28 | 13,02 | 15,61 | 13,61 | 10,48 | 9,99 | 9,71 | - | 14,48 | 22,72 | 10,59 |

10 Anhang

Tabelle 10.1: Bestrahlung der Zinnstandards in der Rohrpostanlage II

| Benennung | Datum | Gewicht in mg | A in Bq/unit | U_A in % | a in Bq/mg | Ua in % | \bar{a} in Bq/mg | $U_{\bar{a}}$ in % | k | U_k |
|-----------|-----------|---------------|--------------|------------|------------|---------|--------------------|--------------------|------|-------|
| Sn3 | 9. 5. 11 | 27,4 | 414003,45 | 2,43 | 15109,61 | 2,54 | 13785,43 | 1,25 | 1,05 | 2,13 |
| Sn4 | 9. 5. 11 | 38,4 | 510833,32 | 2,43 | 13302,95 | 2,49 | | | | |
| Sn5 | 9. 5. 11 | 56,4 | 791059,33 | 2,42 | 14025,87 | 2,45 | | | | |
| Sn6 | 9. 5. 11 | 34,0 | 444581,55 | 2,43 | 13075,93 | 2,50 | | | | |
| Sn7 | 10. 5. 11 | 51,6 | 701149,00 | 2,41 | 13588,16 | 2,44 | 13533,81 | 1,25 | 1,03 | 2,13 |
| Sn8 | 10. 5. 11 | 37,2 | 505728,04 | 2,44 | 13594,84 | 2,50 | | | | |
| Sn9 | 10. 5. 11 | 27,7 | 380649,58 | 2,42 | 13741,86 | 2,53 | | | | |
| Sn10 | 10. 5. 11 | 24,0 | 317254,92 | 2,42 | 13218,96 | 2,56 | | | | |
| Sn18 | 11. 5. 11 | 51,9 | 680660,18 | 2,41 | 13114,84 | 2,44 | 13114,84 | 2,44 | 1,00 | 2,99 |
| Sn19 | 12. 5. 11 | 66,1 | 840931,22 | 2,41 | 12722,11 | 2,43 | 12722,11 | 2,43 | 0,97 | 2,98 |
| Sn20 | 13. 5. 11 | 50,3 | 661928,00 | 2,41 | 13159,60 | 2,44 | 13231,52 | 1,73 | 1,01 | 2,44 |
| Sn21 | 13. 5. 11 | 44,5 | 592098,02 | 2,41 | 13305,57 | 2,45 | | | | |
| Sn22 | 18. 5. 11 | 20,9 | 280265,70 | 2,42 | 13409,84 | 2,60 | 13258,07 | 1,79 | 1,01 | 2,49 |
| Sn25 | 18. 5. 11 | 36,9 | 484387,38 | 2,41 | 13127,03 | 2,47 | | | | |
| Sn30 | 19. 5. 11 | 34,1 | 447160,24 | 2,41 | 13113,20 | 2,48 | 13098,81 | 1,74 | 1,00 | 2,45 |
| Sn31 | 19. 5. 11 | 43,1 | 563953,60 | 2,41 | 13084,77 | 2,45 | | | | |
| Sn32 | 20. 5. 11 | 48,5 | 633044,55 | 2,41 | 13052,46 | 2,45 | 14881,62 | 1,77 | 1,13 | 2,47 |
| Sn33 | 20. 5. 11 | 49,6 | 929438,83 | 2,44 | 18738,69 | 2,47 | | | | |

| Benennung | Datum | Gewicht in mg | A in Bq/unit | U_A in % | a in Bq/mg | U_a in % | \bar{a} in Bq/mg | $U_{\bar{a}}$ in % | k | U_k |
|-----------|-----------|---------------|--------------|------------|------------|------------|--------------------|--------------------|------|-------|
| Sn34 | 24. 5. 11 | 54,3 | 707669,67 | 2,41 | 13032,59 | 2,44 | 13113,14 | 1,72 | 1,00 | 2,44 |
| Sn35 | 24. 5. 11 | 58,8 | 775891,46 | 2,41 | 13195,43 | 2,43 | | | | |
| Sn 41 | 1. 6. 11 | 34,7 | 453968,39 | 2,41 | 13082,66 | 2,48 | 13082,66 | 2,48 | 1,00 | 3,02 |
| Sn47 | 9. 6. 11 | 57,9 | 686278,48 | 2,32 | 11852,82 | 2,35 | 11852,82 | 2,35 | 0,90 | 2,91 |
| Sn49 | 29. 6. 11 | 74,8 | 940005,99 | 2,29 | 12566,93 | 2,31 | 12548,28 | 1,67 | 0,96 | 2,40 |
| Sn50 | 29. 6. 11 | 75,8 | 949619,92 | 2,40 | 12527,97 | 2,41 | | | | |

Tabelle 10.2: Bestrahlung der Zinnstandards im Karussell

| Benennung | Datum | Masse in mg | A in Bq/unit | $U_{A,rel}$ in % | a in Bq/mg | $U_{a,rel}$ in % | k | $U_{k,rel}$ in % |
|-----------|-----------|-------------|--------------|------------------|------------|------------------|------|------------------|
| Sn12 | 11. 5. 11 | 25,40 | 1391,34 | 1,11 | 54,78 | 1,36 | 0,86 | 1,97 |
| Sn13 | 11. 5. 11 | 41,20 | 2258,27 | 1,09 | 54,81 | 1,19 | 0,86 | 1,86 |
| Sn14 | 11. 5. 11 | 54,60 | 3077,34 | 1,08 | 56,36 | 1,14 | 0,88 | 1,83 |
| Sn15 | 11. 5. 11 | 50,70 | 2797,14 | 1,09 | 55,17 | 1,16 | 0,86 | 1,84 |
| Sn16 | 11. 5. 11 | 50,30 | 2744,18 | 1,09 | 54,56 | 1,16 | 0,85 | 1,84 |
| Sn17 | 11. 5. 11 | 37,70 | 2224,65 | 1,09 | 59,01 | 1,21 | 0,92 | 1,87 |
| Sn23 | 18. 5. 11 | 36,00 | 2233,79 | 1,20 | 62,05 | 1,32 | 0,97 | 1,94 |
| Sn24 | 18. 5. 11 | 27,90 | 1792,08 | 1,34 | 64,23 | 1,52 | 1,00 | 2,08 |
| Sn26 | 18. 5. 11 | 22,30 | 1467,90 | 1,36 | 65,83 | 1,63 | 1,03 | 2,16 |
| Sn27 | 18. 5. 11 | 36,20 | 2199,93 | 1,31 | 60,77 | 1,42 | 0,95 | 2,01 |
| Sn28 | 18. 5. 11 | 40,20 | 2547,80 | 1,29 | 63,38 | 1,38 | 0,99 | 1,99 |
| Sn29 | 18. 5. 11 | 37,30 | 2491,82 | 1,30 | 66,80 | 1,41 | 1,04 | 2,00 |
| Sn34 | 6. 6. 11 | 63,00 | 3864,16 | 1,28 | 61,34 | 1,32 | 0,96 | 1,94 |
| Sn35 | 6. 6. 11 | 63,80 | 4266,38 | 1,27 | 66,87 | 1,31 | 1,04 | 1,93 |
| Sn36 | 6. 6. 11 | 59,60 | 3793,83 | 1,28 | 63,65 | 1,32 | 0,99 | 1,95 |
| Sn37 | 6. 6. 11 | 37,10 | 2374,14 | 1,32 | 63,99 | 1,43 | 1,00 | 2,02 |
| Sn38 | 6. 6. 11 | 59,70 | 3978,88 | 1,27 | 66,65 | 1,31 | 1,04 | 1,94 |
| Sn39 | 6. 6. 11 | 45,40 | 3062,52 | 1,28 | 67,46 | 1,35 | 1,05 | 1,97 |
| Sn42 | 9. 6. 11 | 29,80 | 1913,25 | 1,27 | 64,20 | 1,44 | 1,00 | 2,02 |
| Sn43 | 9. 6. 11 | 43,80 | 2603,99 | 1,25 | 59,45 | 1,33 | 0,93 | 1,95 |
| Sn 44 | 9. 6. 11 | 74,20 | 4606,34 | 1,21 | 62,08 | 1,24 | 0,97 | 1,89 |
| Sn45 | 9. 6. 11 | 45,10 | 2735,63 | 1,25 | 60,66 | 1,33 | 0,95 | 1,95 |
| Sn46 | 9. 6. 11 | 37,30 | 2228,55 | 1,26 | 59,75 | 1,37 | 0,93 | 1,98 |
| Sn48 | 9. 6. 11 | 70,80 | 4432,42 | 1,22 | 62,60 | 1,25 | 0,98 | 1,90 |

| Benennung | Datum | Masse in mg | A in Bq/unit | $U_{A,rel}$ in % | a in Bq/mg | $U_{a,rel}$ in % | k | $U_{k,rel}$ in % |
|-----------|-----------|-------------|--------------|------------------|------------|------------------|------|------------------|
| Sn51 | 14. 7. 11 | 52,50 | 3196,29 | 1,01 | 60,88 | 1,08 | 0,95 | 1,79 |
| Sn52 | 14. 7. 11 | 58,40 | 3522,11 | 1,00 | 60,31 | 1,06 | 0,94 | 1,77 |
| Sn53 | 14. 7. 11 | 57,50 | 3632,02 | 1,00 | 63,17 | 1,06 | 0,99 | 1,78 |
| Sn54 | 14. 7. 11 | 47,40 | 2946,65 | 1,02 | 62,17 | 1,10 | 0,97 | 1,80 |
| Sn55 | 14. 7. 11 | 37,90 | 2228,06 | 1,02 | 58,79 | 1,15 | 0,92 | 1,83 |
| Sn56 | 14. 7. 11 | 31,40 | 1923,74 | 1,07 | 61,27 | 1,25 | 0,96 | 1,89 |
| Sn60 | 20. 7. 11 | 62,80 | 3852,38 | 0,97 | 61,34 | 1,02 | 0,96 | 1,75 |
| Sn61 | 20. 7. 11 | 37,10 | 2253,51 | 0,99 | 60,74 | 1,13 | 0,95 | 1,82 |
| Sn62 | 20. 7. 11 | 38,40 | 2394,03 | 0,98 | 62,34 | 1,11 | 0,97 | 1,81 |
| Sn63 | 20. 7. 11 | 33,40 | 2033,82 | 0,99 | 60,89 | 1,16 | 0,95 | 1,84 |
| Sn64 | 20. 7. 11 | 47,00 | 2834,68 | 0,98 | 60,31 | 1,07 | 0,94 | 1,78 |
| Sn65 | 20. 7. 11 | 63,40 | 3986,37 | 0,97 | 62,88 | 1,02 | 0,98 | 1,75 |
| Sn Au | 4. 8. 11 | 28,30 | 1794,96 | 0,99 | 63,43 | 1,22 | 0,99 | 1,87 |
| Sn Ag | 4. 8. 11 | 47,20 | 2947,74 | 0,98 | 62,45 | 1,07 | 0,98 | 1,78 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Oberes Ammertal mit den beiden Opferplätzen Döttenbichl und Dreikasten [8] | 10 |
| 3.2 | Blick auf das obere Ammertal, mit Pfeil markiert: Döttenbichl [8] | 11 |
| 3.3 | Struktur von SiO_2 links: in einem Kristall, rechts: in einer erstarrten Schmelze [9] | 12 |
| 3.4 | Ausschnitt einer Natron-Kalk-Glas-Struktur [selbsterstellt] | 13 |
| 4.1 | Entstehung eines Radionuklids durch Neutronenbeschuss [17] (Graphik leicht abgeändert) | 17 |
| 4.2 | Blick auf die Reaktorhalle [20] | 19 |
| 4.3 | Blick in das Reaktorbecken während eines Pulses [20] | 19 |
| 4.4 | Wechselwirkungsprozesse von γ -Quanten mit Germanium in Abhängigkeit der Energie [22] | 21 |
| 4.5 | Grauer HPGe-Detektor | 22 |
| 4.6 | Blick in den Detektor auf die Messpositionen | 22 |
| 5.1 | Vorbereitete Bestrahlungskapsel mit Dämpfung | 25 |
| 6.1 | Streuung der Zinnstandardaktivität bei Bestrahlung mit dem Karussell, rot: Normstandard | 34 |
| 6.2 | Streuung der mittleren Zinnstandardaktivität bei Bestrahlung mit Rohrpostanlage II, rot: Normstandard | 35 |
| 6.3 | Natriumvergleich in der Kurzzeit- und Langzeitbestrahlung | 36 |
| 6.4 | Vergleich der ermittelten Konzentrationen aus ^{124}Sb und ^{122}Sb | 37 |
| 7.1 | Zusammensetzung der Lanthanide in den Perlen | 40 |
| 7.2 | Vergleich des Natrium- und Kaliumgehalts | 41 |
| 7.3 | Zusammensetzung des Glases in den Perlen, die Elemente wurden in die Oxide umgerechnet und auf 100% normiert | 42 |
| 7.4 | Verteilung der Cobaltkonzentration in den Glasperlen | 44 |
| 7.5 | Verteilung der Kupferkonzentration in den Glasperlen | 46 |

| | | |
|------|--|----|
| 7.6 | Logarithmische Darstellung der Gleichläufigkeit der Cobalt- und Kupferkonzentration, bei nicht gemessenen Kupferwerten wurde die Nachweisgrenze angegeben, die Gruppenbildung wurde durch einkreisen hervorgehoben, mit Pfeil markiert: unten Perle 28, rechts Perle 30 und mittig Perle 6 (entfällt der Gruppenbildung) | 47 |
| 7.7 | Verteilung der Eisenkonzentration in den Glasperlen | 48 |
| 7.8 | Verteilung des Mangangehalts in den Perlen | 49 |
| 7.9 | Verteilung der Silberkonzentration in den Glasperlen | 51 |
| 7.10 | Logarithmische Darstellung der Gegenläufigkeit der Silberkonzentration und der Konzentration färbender Elemente in farblosen und farbigen Perlen am Beispiel von Silber und Cobalt, mit Pfeil markiert: l.u. Perle 28 und mittig Perle 30 | 52 |
| 7.11 | Logarithmische Darstellung der Gleichläufigkeit von Silber und Gold, mit Pfeil markiert: l.u. Perle 28 und mittig Perle 30 | 52 |
| 7.12 | Zerbrochene Perle 8 zur Veranschaulichung des Bruchmusters | 53 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 3.1 | Nummerierung der Glasperlen | 11 |
| 3.2 | Durchschnittswerte und Farbtöne der verwendeten Metalloxide in antiken Gläsern [12] | 15 |
| 5.1 | Messplan | 27 |
| 5.2 | Spezifische Aktivitäten der Elemente mit den zur Auswertung verwendeten Standards und γ -Linien | 29 |
| 6.1 | Zur Flusskontrolle ausgewählte Nuklide der Zinnstandards | 34 |
| 7.1 | Vergleich der ermittelten Glaszusammensetzung mit Literaturwerten [30] [5] [7] | 43 |
| 9.1 | Masse der Glasperlen | 57 |
| 10.1 | Bestrahlung der Zinnstandards in der Rohrpostanlage II | 89 |
| 10.2 | Bestrahlung der Zinnstandards im Karussell | 91 |

Literaturverzeichnis

- [1] GAEDE, P.-M.: *GEO Themenlexikon Band 21-Archäologie;Hochkulturen, Grabungsstätten, Funde*. MOHN Media Mohndruck GmbH, Gütersloh, 2007.
- [2] ZEPEZAUER, M.A.: *Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit III - Mittel- und spätlatènezeitliche Perlen*, in: *Marburger Studien zur Vor- und Frühgeschichte Band 15*. Hitzeroth, Marburg, 1993.
- [3] HAEVERNICK, T.E.: *Antike Glasarmringe und ihre Herstellung*. in: *Glastechnische Berichte, Zeitschrift für Glaskunde*, Bd. 7:S. 212–215, 1952.
- [4] HAEVERNICK, T.E.: *Die Glasarmringe und Ringperlen der Mittel- und Spätlatènezeit auf dem europäischen Festland*. Rudolf Habelt Verlag, Bonn, 1960.
- [5] BEZBORODOV, M. A.: *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*. Verlag Phillip von Zabern, Mainz, 1975.
- [6] GEBHARD, R.: *Der Glasschmuck aus dem Oppidum von Manching*. Franz Steiner Verlag Wiesbaden GMBH, Stuttgart, 1989.
- [7] WEDEPOHL, K.H.; SIMON, K.; KRONZ A.: *Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the middle ages*. in: *Archaeometry*, Bd. 53:S.81–102, 2011.
- [8] ZANIER, W.: *Opferplätze im oberen Ammertal aus der Spätlatène- und frühen römischen Kaiserzeit*. ZEMMER-PLANK, L. (HRSG.) (): *Kult der Vorzeit in den Alpen - Opfergaben, Opferplätze, Opferbrauchtum*. Schriftenreihe der Arbeitsgemeinschaft Alpenländer, Bozen, 2002.
- [9] RIEDEL, E.; JANIAK, C.: *Anorganische Chemie 7. Auflage*. Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [10] SCHOLZE, H.: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1965.
- [11] <http://www.bvglas.de/der-werkstoff/glasarten/kalknatronglaeser/>. 25.09.2011.
- [12] RIEDERER, J.: *Archäologie und Chemie-Einblicke in die Vergangenheit*. Rathgen-Forschungslabor SMPK, Berlin, 1987.

- [13] HABEREY, W.: *Der Werkstoff Glas im Altertum*. In: Glastechnische Berichte, Zeitschrift für Glaskunde, Bd. 31:S.188–194, 1958.
- [14] DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE J.: *Neutron Activation Analysis*. Wiley-Interscience, London, 1972.
- [15] LIESER, K. H.: *Einführung in die Kernchemie 3. Auflage*. VCH, Weinheim, 1991.
- [16] <http://dkcmzc.chemie.uni-mainz.de/~klkratz/klk3.html>. 30.10.2011.
- [17] http://www.ph.tum.de/studium/praktika/fopra/versuche/61/PGAA_Anleitung.pdf. 30.10.2011.
- [18] <http://www.ga-esi.com/triga/>. 22.08.2011.
- [19] *Technische Unterlagen für Bestrahlungen am FR TRIGA Mainz*, 1989.
- [20] <http://www.kernchemie.uni-mainz.de/234.php>. 22.08.2011.
- [21] MAINZ, JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT: *Scriptum zum Kernchemischen Praktikum I*. Institut für Kernchemie, Mainz, 2010.
- [22] STIEGHORST, C.: *Gammaspectrometrische Untersuchung von Uran und seinen langlebigen Zerfallsprodukten an landwirtschaftlich genutzten Auenböden entlang der Zwickauer Mulde und Vereinigten Mulde*. Diplomarbeit am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover, 2010.
- [23] WESTPHAL, G.P.: *Review of loss-free counting in nuclear spectroscopy*. in: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Bd.3:S.677–685, 2008.
- [24] CANEJOS SANCHEZ, I.: *Neutron Activation Analysis*. Institut für Kernchemie, Mainz.
- [25] MAGILL, J., PFENNIG G. GALY J.: *Karlsruher Nuklidkarte*, 2006. 7. Auflage.
- [26] ALFASSI, Z. B.: *Activation analysis by nuclear reactors*. Velhagen und Klasing, Berlin, 1965.
- [27] MICHEL, R., KIRCHHOFF K.: *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*. TÜV-Verlag, Köln, 1999.
- [28] GLASCOCK, M. D.: *Characterization of archaeological Ceramics at MURR by NAA and Multivariate Statistics*. NEFF, H. (HRSG.) (): *Chemical characterization of Ceramic Pastes in archaeology*. Prehistory Press, Madison, 1992.

-
- [29] WEDEPOHL, K.H.; SIMON, K.; KRONZ A.: *The chemical composition including the Rare Earth Elements of the three major glass types of Europe and the Orient used in the late antiquity and the Middle Ages.* in: Chemie der Erde, Bd. 71:S.289–296, 2011.
- [30] HAHN-WEINHEIMER, P.: *Spektrochemische und physikalische Untersuchungen an latènezeitlichen Glasfunden aus dem Oppidum von Manching.* Beilage zum Sammelblatt des Historischen Vereins Ingoldstadt, Bd. 65, 1956.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Barbara Karches,

dass ich die wissenschaftliche Prüfungsarbeit für die Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien selbstständig ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Diese Erklärung schließt auch die im Internet zugänglichen Daten ein. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen wurden, sind unter Angabe der Quellen der Entlehnung kenntlich gemacht. Die Arbeit ist noch nicht veröffentlicht oder in gleicher oder anderer Form an irgendeiner Stelle als Prüfungsleistung vorgelegt worden.

Ort, Datum Unterschrift

Danksagung

Für diese Examensarbeit habe ich wichtige Unterstützung und Mitarbeit einiger Personen erhalten, welchen mein aufrichtiger Dank zusteht.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Tobias Reich und seiner Arbeitsgruppe für die Betreuung meiner Arbeit und die hilfreichen Ratschläge bei Fragen und Problemstellungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Karl Klinkhammer, da er sich als Zweitgutachter bereit erklärte.

Ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin ich Frau Dr. Gabriele Hampel, die mir die Analyse der Glasperlen als Thema einer Examensarbeit vorstellte und somit den Kontakt zum Institut für Kernchemie und zu den Archäologen der Ausgrabungsstätte ermöglichte. Auch für das große Interesse, dass sie meinem Fortschritt und meinen Ergebnissen fortwährend entgegen brachte, vielen Dank.

Herrn Prof. Dr. Josef Riederer und Herrn Dr. Werner Zanier danke ich besonders für ihr Vertrauen in meine Arbeit mit den Glasperlen und natürlich für ihre Bereitschaft, die archäologischen Betrachtungen mit mir zu teilen.

Für die ausführliche Unterstützung und die herzliche Aufnahme in der Archäometriegruppe danke ich Christian Stieghorst. Auch für die unaufhörliche Geduld, mit der er stetig meinen Problemen begegnete, bin ich ihm unendlich dankbar.

Weiteren Dank möchte ich Stephan Zauner aussprechen, da er mir gerade während der experimentellen Phase mit Rat und Tat zur Seite stand.

Vielen Dank auch an Jakob Drebert für die Messung meiner Proben mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Für sehr viele lustige Stunden danke ich Ulrike Steigner, Catrin Grunewald, Christian Schütz, Dorothe Iffland und Tobias Schmitz.

Desweiteren gilt mein Dank den Operateuren des TRIGA Reaktors, da sie trotz hoher Dosisleistung meiner Glasperlen alle Bestrahlungen zuverlässig durchführten, so wie allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Kernchemie.

Für das geduldige Korrekturlesen und die daraus resultierenden Anregungen bedanke ich mich bei Eva Werner und Christa Theis.

Meinen Eltern danke ich von Herzen, nicht nur für die finanzielle, sondern vor allem für die moralische Unterstützung während dieser Arbeit und meines gesamten Studiums. Ebenso danke ich meiner Schwester und dem Rest meiner Familie.

Abschließend möchte ich mich noch einmal bei der Bayrischen Akademie für Wissenschaften für die finanzielle Förderung meiner Experimente bedanken.