

**Mineralogisch-Chemische Untersuchungen zur  
Archäometrie elamischer Keramiken aus Khouzestan,  
Iran**

DISSERTATION  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl.-Min. Seyed Mohammadamin Emami  
geb. am 17. April 1970 in Esfahan, Iran

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität Siegen  
Siegen 2008

---

Eingereicht: 26. Mai 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2008

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. R. H. F. Trettin  
Univ.-Prof. Dr. H. Böhm

*Im Namen meiner Mutter, meines Vaters und meiner Schwester,  
die mir beibrachten ehrlich und geduldig zu sein.*

Wer will was Lebendiges erkennen und beschreiben,  
Sucht erst den Geist herauszutreiben,  
Dann hat er die Teile in seiner Hand,  
Fehlt, leider! nur das geistige Band.

*Faust I*

## Abstract

The main purpose of our identification is the characterization of old ceramics' textures and the determination of the technical process, as well as the crystallization sequences, during ceramic fabrication in the ancient world. The origin of the material examined is related to areas of the Elamite period (1500 B.C.) in the south-west of Iran. Examinations in the area of material science are absolutely necessary for ancient ceramics as the process by which they were created, can be categorised as function of their chemical-mineralogical composition.

Many ceramics' constituents were classified as Ca-rich ceramics. They will be classified in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+MgO)}$ . The main paragenesis is Diopside-Gehlenite-Anorthite-Quartz. In some cases, the Ca variation depends on the calcareous rocks which have been used in the pottery production. The crystalline phase composition was determined by quantitative X-Ray diffraction measurements with the Rietveld refinement method. The results have been matched with microscopic methods in order to come to a chemical-petrological conclusion about phase segregation. Quartz, Calcite and Pyroxene are the main temper constituents. Feldspars and Calcite are flux materials in the ceramic body. Kaolinitization and sericitization prove a high dehydration during the fabrication process which favored with respect to the  $\text{K}^+/\text{Al}^{3+}$  ratios. The element distribution of the grain-interface-matrix structure was determined by EDX-measurements and enhanced with the physico-chemical properties of these structures. SFM measurements were carried out at adequate points: here either AFM with the use of pulsed force mode or scattering and absorption properties with SNOM were studied. The firing temperature during the process was also studied by thermoanalytical methods and is approximately 900-1010°C.

Examinations determine also that local raw material has been used for ceramic fabrication and the technology in this region was also local technology.



## Zusammenfassung

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Charakterisierung keramischer Werkstoffe, die im Altertum des heutigen Irans (14. Jh. v. Chr.) hergestellt und genutzt wurden. Aus den Erkenntnissen sollen Rückschlüsse auf die historischen Technologien, die verwendeten Rohstoffe und die Herkunft der Keramiken abgeleitet werden. Materialwissenschaftliche Untersuchungen sind bei den antiken Keramiken unerlässlich, da sich anhand ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung Aufschlüsse über ihren jeweiligen Entstehungsprozess ergeben.

Röntgenfluoreszenzanalysen zeigen, dass die untersuchten Keramiken als kalkreiche Keramiken klassifiziert werden können, die sich im System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+MgO)}$  im Bereich Diopsid-Gehlenit-Anorthit-Quarz befinden. Die Bestimmung des kristallinen Phasenbestands wurde mit Hilfe der quantitativen Rietveld-Analyse durchgeführt und die Ergebnisse zeigen Variationen je nach Lokalität und Verfahrenstechnik der entsprechenden Epoche. Durch mikroskopische Untersuchungen werden Aussagen hinsichtlich der Bestimmung lokalbezogener Zuschlagstoffe (effektive Magerung) der Keramiken ermöglicht. Quarz, Calcit, Feldspäte und Pyroxene sind die Hauptbestandteile der Magerung, wobei Feldspäte und Calcit auch als Flussmittel eingesetzt wurden. Kaolinitisierung sowie Sericitisierung bei Feldspäten deuten auf einen hohen Entwässerungsgrad des Phasenbestandes hin. Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen stützen ein abgeleitetes Modell für den Schädigungsmechanismus anhand der Störungsstrukturen. Die Untersuchungen wurden durch die Rastersondenmikroskopie weiter ergänzt, diese ermöglichte eine topographische Darstellung der Störungsstrukturen sowie die qualitative und quantitative Beschreibung der Morphologie der Sinterstrukturen in den keramischen Matrices (Interface). Thermoanalytische Messungen ergaben, dass die Brenntemperatur in den Gebieten von Čoġā Zanbil und Haft Tappeh bei ca. 900-1010°C lag.

Anhand der Ergebnisse der mineralogisch-chemischen Untersuchungen wurde bewiesen, dass die lokal vorhandenen Rohstoffe zur Herstellung der Keramiken im 14. Jh. v. Chr. genutzt wurden.



## Danksagung

Die Anregung zu diesem Thema verdanke ich Herrn Prof. Dr. habil. H. F. Reinhard Trettin, der diese Arbeit betreute und ihre Entwicklung stets mit großem Interesse verfolgt hat. Ich danke ihm für seine wertvollen Diskussionsbeiträge sowie für all die hilfreichen und praktischen Ratschläge in der Ausarbeitungsphase. Vor allem möchte ich mich dafür bedanken, dass er mir eine neue Welt der Bau- und Werkstoffchemie eröffnet hat.

Einen herzlichen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. H. Böhm für die Zweitbegutachtung dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei Herrn Dr.-Ing. Karl G. Böttger für die intensiven Diskussionen und seine Bereitschaft zur Erklärung methodischer Vorgehensweisen im Laufe dieser Arbeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Kollegen Dipl.-Min. Torsten Kowald, Dipl.-Chem. Christian Pritzel, M.Sc. Johannes Volkmar, Dipl.-Min. Roy Goldberg, Dipl.-Prähist. Diana Modarressi-Tehrani und Dipl.-Dok. Christian Mönninghoff die in immer freundlicher sowie auch kompetenter Weise auf meine vielfältigen Fragestellungen eingingen und Weiterbildung der Arbeit ermöglicht haben.

Ein herzliches Dankeschön geht zudem an meine Kollegen: Dr. rer. nat. Pingze Wang, Dr. rer. nat. Michael Geyer, Dipl.-Chem. Torsten Müller und Dipl.-Chem. Birgit Weitzel Dipl.-Ing. Yilmaz Sakalli, Dipl.-Chem. Markus Fettig, Dipl.-Chem. Thomas Wenzel, Dipl.-Chem. Zhen Zhang, Dipl.-Chem. Emilija Spirovski und Dipl.-Chem. Burkhard Görtz für all die nützlichen Diskussionen, ihre Hilfsbereitschaft und das stets freundliche, kollegiale Verhalten im Laufe der Arbeit. Ich bin Ihnen dafür zu großem Dank verpflichtet. Ich bedanke mich ebenso bei den wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Bau- und Werkstoffchemie Dipl.-Laborchem. Siegbert Henkel, Fathemeh Doostdar, Andrea Born, Ingrid Hommel, Melanie Dreute-Rüppel, Kai Ermert und Timo Schmal für Ihre Hilfsbereitschaft und die freundlichen Begegnungen im Laufe dieser Jahre. Ich spreche Ihnen dafür meinen tiefsten Dank aus. Ebenso, Frau M. Dreute-Rüppel möchte ich für ihre Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Probleme danken.

Ein weiterer herzlicher Dank geht an Herrn Jochen Eickbusch, Akademischer Direktor und Leiter des akademischen Auslandsamtes Siegen. Dank für das Vertrauen in meine Person und die finanzielle Unterstützung im Laufe dieser Jahre.

Weiterhin spreche ich meinen Dank Deniz Yigit aus, der mir für die Klärung inhaltlicher und formaler Fragen zur Seite stand und der die letzte Korrektur ermöglicht hat.

Eine repräsentative Auswahl der bei der Ausgrabung enthaltenem Fundstück wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Behzad Mofidi-Nasrabadi vom Institut für Vor- und Frühgeschichte der Uni. Mainz ermöglicht. Ebenso machte er mir, die für meine Arbeit essentiellen Funde und die Ausgrabungsobjekte zugänglich. Dafür bin ich ihm zu größtem Dank verpflichtet.

Ich bedanke mich des Weiteren bei Herrn Dr. Mohammadhasan Talebian, Direktor des „Çoğā Zanbil World Cultural Heritage Project“, der mir bei der Wahl der Proben sowie bei den qualitativen, naturwissenschaftlichen Untersuchungen freie Hand ließ. Ebenfalls zu großem Dank verpflichtet, bin ich bei Ing. Ali Malek-Abbassi, der mir wichtige, geologische Informationen Zugänglich gemacht hat. Weiterhin bedanke ich mich bei M.A. Omid Oudbashi für die freundliche Unterstützung, trotz der großen Distanz.

Ebenfalls bedanke ich mich an dieser Stelle herzlich bei all meinen Nationalen sowie Internationalen Kollegen des „Čogā Zambil World Cultural Heritage Organization“ und „Parsa-Pasargadae Research Foundation-Persepolis“ für Ihre Mitarbeit und freundliche Unterstützung im Laufe meiner aktiven Jahre bei ihnen.

Zudem verpflichte mich zu größtem Dank bei Herrn Prof. Dr. Rémy Boucharlat, Leiter des Archäologischen Institut, Uni. Lyon, (CNRS) Frankreich und Leiter des Institut Français de Recherche en Irans, Prof. Dr. Pierfrancesco Callieri, Leiter des archäologischen Institut Uni. Bologna, Italien, und Dr. Abbas Alizadeh, archäologisches Institut der Uni. Chicago, Prof. Dr. Hassan Fazeli, Leiter des archäologischen Dienstes Iran und dem archäologischen Institut der Uni. Teheran für die zahlreichen, nützlichen Diskussionen im Rahmen interdisziplinärer Zusammenarbeit sowie bei den verschiedenen Ausgrabungen im Iran (2004-2006).

Meinen tiefsten Dank geht zudem an meine Eltern und meine Schwester die mich in jedem Moment meines Lebens begleitet haben und stets in Gedanken bei mir waren. Schlussendlich erinnere ich mich an meinen Onkel Dipl.-Ing. Mojtaba Emami (†1974) der mich auf meinem Weg lange Zeit im Gedanken begleitet hat. Ich freue mich seinen Weg auf diese Art und Weise weiterführen zu dürfte und widme ihm diese Arbeit.

## Mineralogisch-chemische Abkürzungen und Bezeichnungen

AE	Ebene der optischen Achsen
D	Dichte (Mittelwert)
F	Faraday Konstant
<i>f</i>	Fugazität
G	Gibbs'sche freie Energie
H	Mohs'sche Härte
<i>H</i>	Enthalpie
S	Entropie
T	Translationsebene
<i>t</i>	Translationsrichtung
a, b, c	kristallographische Achsenrichtung
$n_x < n_y < n_z$	drei Hauptbrechungsindizes
(hkl)	Miller-Indices der Kristallfläche
{hkl}	Miller-Indices der symmetrieäquivalenten Kristallflächen
[hkl]	kristallographische Richtung
X, Y, Z	Richtung der Indikatrixachsen
X', Z'	Richtung der kleinen und großen Achse auf einer Schnittfläche
$X_i$	Mol Fraktion von <i>i</i>
$\Delta$	maximale Doppelbrechung
2V	Achsenwinkel
(+), (-)	positiver bzw. negativer Charakter der Hauptzone
#	Spaltbarkeit
//, $\perp$	parallel und senkrecht
$Z \wedge c, X \wedge a, Y \wedge b$	Auslöschungswinkel
HF, DF, ADF	Hellfeld, Dunkelfeld und Auflichtdunkelfeld
DL, AL	Durchlicht und Auflicht
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
TG	Thermogravimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
STA	Simultane Thermoanalyse
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
SFM	Scanning Force Microscopy
REM	Rasterelektronenmikroskop
STM	Rastertunnelmikroskop
SE	Secondary Electron (Sekundäre Elektronen)
BSE	Back-Scattered Electron (Rückstreuungselektron)
CZ	Keramiken aus Čogā Zambil
HT	Keramiken aus Haft Tappeh

## Wichtiger verwendeter Abkürzung der Minerale

Qz = Quarz ( $\text{SiO}_2$ )

Cc = Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )

Dol = Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )

Mgs = Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ )

Sd = Siderit ( $\text{FeCO}_3$ )

Ank = Ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})[\text{CO}_3]_2$ )

An = Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )

Ab = Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )

Or = Orthoklas ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

Au = Augit ( $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Ti})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$ )

Di = Diopsid ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ )

Ens = Enstatit ( $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ )

Hed = Hedenbergit ( $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ )

Ag = Ägirin ( $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ )

Åk = Åkermanit ( $\text{Ca}_2\text{Mg}^{[4]}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ )

Geh = Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}^{[4]}[\text{Al}^{[4]}\text{SiO}_7]$ )

Kao = Kaolinit ( $\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ )

Ill = Illit ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2/(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}]$ )

Mnt = Montmorillonit ( $(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_2[(\text{OH})_2/(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}\cdot\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4]$ )

Tlc = Talk ( $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ )

Prl = Pyrophyllit ( $\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ )

Bi = Biotit ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ )

Mus = Muskovit ( $\text{KAl}_2^{[6]}[(\text{OH})_2/\text{Al}^{[4]}\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ )

Phl = Phlogopit ( $\text{KMg}_3[(\text{OH},\text{F})_2/\text{Al}^{[4]}\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ )

Ana = Analcim ( $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

Hem = Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Mag = Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Gt = Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

Gp = Gips ( $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Anh = Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )

Silli = Sillimanit ( $\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[4]}(\text{SiO}_5)$ )

Brc = Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

Crd = Cordierit ( $\text{Al}_3(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ )

---

# Inhaltverzeichnis

---

<b>Abstract</b> .....	<b>I</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>V</b>
<b>Mineralogisch-chemische Abkürzungen und Bezeichnungen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Wichtiger verwendeter Abkürzung der Minerale</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung und Problemstellung</b> .....	<b>5</b>
<b>3 Zur kulturhistorischen Bedeutung des Untersuchungsgebietes</b> .....	<b>7</b>
3.1 Historische Entwicklung des elamischen Reiches.....	7
<b>4 Allgemeines zur keramischen Werkstoffe</b> .....	<b>11</b>
4.1 Tonkeramische Werkstoffe.....	11
4.2 Antike keramische Werkstoffe.....	15
<b>5 Mineralogisch-chemische Untersuchungen der Keramiken</b> .....	<b>19</b>
5.1 Prinzipielle Vorgehensweise.....	19
5.1.1 Geologische Gegebenheit des Gebietes.....	20
5.1.2 Mineralogisch-chemische Untersuchungen.....	20
5.1.3 Archäologische Merkmale.....	28
5.2 Geomorphologie und Geologie des Untersuchungsgebietes.....	29
5.2.1 Beschreibung der geomorphologischen Rahmenbedingungen.....	29
5.2.2 Beschreibung der Geologie des Untersuchungsgebietes.....	31
5.2.2.1 Stratigraphische Zonen, und Fazies des Gebietes.....	32
5.2.2.1.1 „Agha Jari“ Formation.....	33
5.2.2.1.2 „Lahbari“ Formation.....	34
5.2.2.1.3 Quartär Formation.....	35
5.2.3 Tektonisches Regime.....	36
5.2.4 Marine Evaporite und Salzdiapiren.....	37
5.3 Archäologische Besonderheit der elamischen Keramik.....	39
5.4 Elementanalytische Untersuchungen.....	45
5.4.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	45
5.4.1.1 Allgemeine chemische Zusammensetzung (System SCAf).....	45
5.4.1.2 System CaO – MgO – (Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> +MnO).....	47
5.4.1.2.1 Pyroxene der Gruppe I.....	48
5.4.1.2.2 Pyroxene der Gruppe II.....	48

5.4.1.2.3	Melilithe	48
5.4.1.3	Das System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO}+\text{MgO})$	49
5.4.1.4	Das System $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO}+\text{MgO})$	52
5.4.1.5	Arithmetische Verteilung der Spurenelemente	56
5.4.2	Gefügeuntersuchungen von Keramiken mittels REM	57
5.4.2.1	Untersuchung von Schädigungsmechanismen in Keramiken mittels REM	61
5.5	Phasenanalytik	64
5.5.1	Qualitative und quantitative Auswertung	64
5.5.1.1	Keramiken aus Haft Tappeh (14. Jh. v. Chr.)	66
5.5.1.2	Keramiken aus Haft Tappeh (2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr.)	69
5.5.1.3	Keramiken aus Čogā Zambil (11. bis 12. Jh. v. Chr.)	70
5.5.1.4	Keramiken aus Čogā Zambil (9. bis 10. Jh. v. Chr.)	72
5.5.1.5	Keramiken aus Čogā Zambil (7. bis 8. Jh. v. Chr.)	73
5.5.2	Clusteranalyse der Keramiken	74
5.5.2.1	Clusteranalyse in Beziehung zu $\text{SiO}_2$ -gesättigten System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$	74
5.5.2.1.1	Clusteranalyse der Keramiken aus Haft Tappeh	75
5.5.2.1.2	Clusteranalyse der Keramiken aus Čogā Zambil	77
5.6	DSC-Methoden zur Abschätzung der Brenntemperatur	79
5.7	Petrographisch-petrologische Untersuchungen	85
5.7.1	Keramiken des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh	85
5.7.1.1	Die Matrix	85
5.7.1.2	Die mineralische Magerung	86
5.7.1.2.1	Der Mineralbestand	90
5.7.2	Keramiken des 11. bis 12. Jh. v. Chr. aus Čogā Zambil	94
5.7.2.1	Die Matrix	94
5.7.2.2	Die Magerung	94
5.7.2.2.1	Der Mineralbestand	95
5.7.3	Keramiken des 9. bis 10. Jh. v. Chr. aus Čogā Zambil	99
5.7.3.1	Die Matrix	99
5.7.3.2	Die Magerung	100
5.7.3.2.1	Der Mineralbestand	100
5.7.4	Keramiken des 7. bis 8. Jh. v. Chr. aus Čogā Zambil	105
5.7.4.1	Die Matrix	105
5.7.4.2	Die Magerung	105
5.7.4.2.1	Der Mineralbestand	106
5.7.5	Keramiken des 2. Jh. v. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappeh	107
5.7.5.1	Die Matrix	107
5.7.5.2	Die Magerung	107
5.7.5.2.1	Der Mineralbestand	108
<b>6</b>	<b>Oberflächencharakterisierung durch die Raster- Kraft-Mikroskopie (AFM)</b>	<b>111</b>
6.1	Oberflächenstörungen der mineralische magerung	111
6.2	Sinterstrukturen, Sinterprodukte und Rekristallisation	113
<b>7</b>	<b>Übergreifende Bewertungen der Ergebnisse</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
8.1	Ausblick	124
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

<b>Anhänge</b>	<b>137</b>
Anhang I	Keramikscherben aus Haft Tappeh und Čogā Zanbil..... 137
Anhang II	Ergebnisse der Dünnschliffmikroskopische Beobachtungen..... 138
Anhang III	Ergebnisse der Pauschalchemischen Analysen durch RFA..... 141
Anhang IV	..... 144
IV-1	Röntgenpulverdiffraktometrie..... 144
IV-2	Gerätebeschreibung und Einstellung ..... 145
IV-3	Das Prinzip der Rietveld-Methode..... 145
IV-4	Ausgewählte Diffraktogramme..... 146
Anhang V	Ausgewählte Korrelationsmatrizes der Clusteranalysen..... 157
Anhang VI	Theoretische Grundlagen des AFM..... 158

# 1 Einleitung und Motivation

Schon im Altertum wurde erwähnt:

„Bedenkt man alles, so muss man die unaussprechliche Güte der Erde erkennen“

(Gajus Plinius Secundus, „Naturalis Historia“, Buch 35.)

Die Geschichte der Menschheit und ihrer technischen Errungenschaften wird kontrovers diskutiert, allerdings sind sich die Forscher einig, dass die ersten Werkzeuge, die der Mensch verwendet hat aus Holz oder Stein bestanden. Der Mensch hat sich im Laufe verschiedener Epochen immer an neue Materialien und damit sein Leben an die natürlichen zur Verfügung stehenden Rohstoffressourcen angepasst. Nachdem Steine, Holz und Knochen dem Mensch im Laufe seiner frühesten Geschichte für das tagtägliche Leben und Überleben gedient hatten, war die Keramik, das erste vom Menschen künstlich-pyrotechnologisch hergestellte Produkt. Über lange Zeiträume haben sich die Technologien weiter entwickelt.

Die Erkenntnis, dass Ton und tonige Erde sich leicht formen und bei einer gewissen Temperatur, der so genannten Brenntemperatur verfestigen lassen, erwarben die Menschen vor mehr als 10000 Jahren (Abb. 1-1). So entstand der älteste pyrotechnologische Werkstoff der Menschheit, die Keramik (Noll, W., 1991). Die Geschichte der Schöpfung begann ebenso mit dem Ton, da durch diesen Gott menschliche Körper geformt und sein unsterblichen „Ka“ in den Körper eingehaucht hat, um sie zum Leben zu erwecken (Abb. 1-2). So schrieb in Lebenshieroglyphen der alt Ägyptens (Borger, R., 1967)



**Abbildung 1-1.** 25,000 Jahre alte Ton Pavlovian Figur namens „Venus von Vestonice“



**Abbildung 1-2.** Darstellung der Schöpfungsgeschichte in altägyptische Zeichnungen

Die ersten Keramiken sind in Handarbeit gefertigt worden, welches die Spuren auf der Oberfläche erkennen lassen. Eine wichtige Weiterentwicklung gelang den Menschen in Mesopotamien, durch die „Töpferscheibe“, die bis heute Bedeutung bei der Herstellung von Keramiken hat. Die Töpferscheibe ermöglichte den Handwerkern schnelle und kostengünstige rotationssymmetrische Objekte zu fertigen.

Die Keramikherstellung in Mesopotamien geht bis etwa 9000 v. Chr. zurück (Mason, R., Cooper, L., 2000). Das Gebiet des alten Zweistromlandes Mesopotamien entspricht etwa dem heutigen Irak. Nach Norden geht die Grenze bis in die Türkei, im Osten erstreckt sich das Gebiet bis südwestlich des Hochlandes des Irans und im Westen geht es bis Syrien. Die geographische Landschaft von Mesopotamien beginnt vom Norden mit dem Taurus- und Anti-Taurus Gebirge und den Quellflüssen Euphrat und Tigris. Die Flüsse hatten eine große Bedeutung in der Technologieentwicklung (bzw. Technologietransfer) in dem gesamten Gebiet. Die geographische Lage des Irans erlaubt, dass die Zivilisationen sich weiter in Richtung Osten entwickelten, weil das syrische Wüstengebiet im Westen nicht zum Siedeln geeignet war.

Aus diesem Grund ist der Übergang von der Steinzeit zur Bronzezeit von Gebiet zu Gebiet nicht gleichzeitig erfolgt, sondern hat sich vom Zentrum ausgehend nach Nordwesten sowie Südwesten verzögert. Dies kann man anhand verschiedener Arten der Totenbestattung, sowie der Architektur, als auch an Keramikscherben und deren Herstellung nachweisen (Garbini, G., 1968; Amadori, M. et al. 1995). Die Tempelbauten, die so genannten Zikkuraten, sind ein Beispiel für die antiken Bauten in Mesopotamien und die nachfolgende Kultur in den südwestlichen Teilen des Irans, der Elamiten. Die elamische Technik ist eine Brücke, die die beiden Kulturkreise des Mittelalters mit den großen Kulturen des vorderen Orients verbindet. Eine vielfältige Kunst entfaltet sich in den Bauwerken, den Reliefs, in Keramik, Glas, Ziegel- und Backsteinen (K. Erdmann, 1969). Die meisten keramische Exemplare des Südirans weisen feine Häcksel und Stroh auf (wie in Nordafrikanischen Ländern nach Amadori, M. L. et al. 2002).

Die Ausgangspunkte für das vorliegende Forschungsvorhaben bildeten die archäologischen Untersuchungen, die in den elamischen Städten „Dur Untasch“ und „Kabnak“ den heutigen Čoĝā Zambil, und Haft Tappeh in der Provinz Khouzestan sowie „Takht-e Djamshid“ bzw. „Persepolis“ in der Provinz Fars im Jahre 2002 durchgeführt worden sind.

Die archäologischen Ausgrabungen in der mittel-elamischen Stadt Čoĝā Zambil sind im Jahr 2003 von B. Mofidi Nasrabadi durchgeführt worden und erstrecken sich über ein großes Areal (ca. 1000 m<sup>2</sup>) der Stadt.

---

Die Keramik war in dieser Epoche (Elamisch) das Hauptelement der öffentlichen Kunst gewesen und daher erfordert sie naturwissenschaftliche Untersuchungen auf Basis materialwissenschaftlicher Charakterisierung. Die Untersuchungen werden an Keramiken durchgeführt die hauptsächlich durch Ausgrabungen und Landesaufnahmen gefunden worden sind.

Die Verfahrenstechnik sowie auch der Materialverbrauch für bestimmte Exemplare wurden im Laufe der Epochen der Nutzbarkeit, Dauerhaftigkeit und Ästhetik angepasst. Ausgehend der Faszination der Urkulturen – für diesen Werkstoff der Keramik – wurden viele Darstellungen von Gottheiten durch diesen gezeigt.



---

## 2 Zielsetzung und Problemstellung

Zur Zielsetzung der Arbeit gehören hauptsächlich chemisch-mineralogische Charakterisierungen, sowie die daraus abgeleiteten Rückschlüsse auf die historische Verfahrenstechnik bei der Herstellung der Keramiken aus dem Südwesten heutigen Iran zurzeit der elamischen Epoche (1500-1100 v. Chr.).

Das Untersuchungsgebiet im Südwesten Irans war zur Zeit der Elam-Kultur mit Zentral-Iran (der späteren achämenedischen Kultur) im Norden und Babylon im Südosten Mesopotamiens verbunden. Die einzigartigen Keramikfundstücke alltäglicher Gebrauchsgegenstände aus den Ausgrabungen bei Susa (elamische Hauptstadt) geben Hinweise auf die Existenz eines ausgedehnten technischen Zentrums – im Südwesten Irans – zu dieser Zeit. Anhand dieser mineralischen Rohstoffe und der verschiedenen Herstellungsprozesse wird durch mineralogisch-petrographische Untersuchungen nicht nur die Verfahrenstechnik einer Epoche untersucht, sondern es ergibt sich auch ein Rückblick auf den Wandel der technischen Tradition in der Keramikherstellung einer Dynastie.

Eine der Hauptfragen der archäologischen Untersuchungen bezieht sich auf die Materialien und deren Beschaffenheit, sowie die Veränderung ihrer Materialzusammensetzung im Laufe der Epochen. Die Qualität des Materials gibt Aufschluss darüber, in welcher Weise der Ton bzw. die Rohstoffe genutzt worden sind. Die Untersuchung der Funde mittels qualitativer und quantitativer Methoden hingegen ermöglicht es Rückschlüsse auf den Wandel von Technologien in einer Epoche zu ziehen. Aus der Sicht der Archäologie müssen die Städte in dieser Region in einem sehr intensiven Kontakt zueinander gestanden haben. Daher ist es auch möglich, dass der Austausch von Informationen zur Herstellung von Keramik zu einer Überlappung von Verfahrenstechniken an verschiedenen Orten geführt hat.

Die Keramiken wurden aus verschiedenen Epochen (nach der archäologischen Datierung) ausgewählt, um den zeitlichen Wandel in der Materialbeschaffung und den Herstellungstechniken zu erfassen. Die Fragestellungen konzentrieren sich hauptsächlich darauf, dass im Rahmen einer interdisziplinären Vorgehensweise, reproduzierbare Ergebnisse zur materialwissenschaftlichen Charakterisierung erzielt werden und somit die Ergebnisse archäologische Erkenntnisse ergänzen können. Hierzu dienen mineralogische Untersuchungen zum Phasenbestand, Chemismus, Gefüge und zur Produktionstechnik. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen basieren auf lichtmikroskopischen (Durchlicht- &

Aufflichtmikroskopie), die in manchen Fällen durch elektromikroskopische Verfahren (REM, EDX) ergänzt wurden. Weiterhin wird durch RFA die räumliche Darstellung der allgemein-chemischen Zusammensetzung analysiert und mittels XRD die Phasenzusammensetzung bestimmt.

Zur Abschätzung der Brenntemperatur der zu untersuchenden Keramiken ist außerdem eine detaillierte Interpretationen der Phasenumwandlungen, sowie deren Korrelationen mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften mittels thermischer Analyse notwendig.

Die Untersuchungsmaterialien bestehen hauptsächlich aus Keramikfragmenten, wobei zudem an so genannten „Fritten“ ebenfalls eingehende Untersuchungen durchgeführt wurden. Als Fritte wird eine poröse Keramik bezeichnet, die sich durch unkontrollierte Temperatur – bei nicht vollständiger Sinterung – bilden kann.

### 3 Zur kulturhistorischen Bedeutung des Untersuchungsgebietes

#### 3.1 Historische Entwicklung des elamischen Reiches

Das elamische Königreich breitete sich vom zentral-südiranischen Plateau, dem heutigen „Anshan“, bis zum „Susiana“ (Susa) und über die westlichen Grenzen Mesopotamiens hinweg aus. Aus den archäologischen Funden (Keramik, Bauelemente und Abfallmaterialien) können drei elamische Kulturperioden unterteilt werden:

- 1) Die ersten Tausenden Jahre, präelamisch (ca. 2500 – 1500 v. Chr.)
- 2) Die Klassischen Perioden. (ca. 1300 – 1100 v. Chr.)
- 3) Das letzte Königreich. (ca. 750 – 640 v. Chr.)

Tabelle 3-1 stellt die zeitliche Abfolge zweier Nachbarkulturen dar. Export und Import von verschiedenen Keramiken wie Keramiken, Gläser, Schmuck, Metallen sowie von Rohmaterialien war im elamischen Reich immer von besonderer Bedeutung gewesen (Kapmeyer, H., 2003). Ein weitaus wichtigerer Aspekt war der Wissenstransfer bezüglich der Produktionstechnologie und die Weiterentwicklung innerhalb des elamischen Reiches selbst.

**Tabelle 3-1.** Übersicht der absoluten Datierung vergleichbarer Fundplätze in den Regionen Khuzestan und Mesopotamien innerhalb des 30. bis 20. Jh. v. Chr. (nach Ghirshman, R., 1966)

<b>Datierung (v. Chr.)</b>	<b>Mesopotamien</b>	<b>Khuzestan Region</b>
2700	älteste Dynastien I-II	Susa III
2200	älteste Dynastien III akadisch	Susa I
2000	Ur III (Isin-Larsa) alt Babylon alt Aschur	Susa V alt elamische IIIA
1650		alt elamisch III
1475	Kassi	Haft Tappeh (mittel elamisch I)
1300	mittel Aschur	Čogā Zanbil (mittel elamisch II)
1000	neu Aschur	neu elamisch

Im Jahr 1948 hatte D. McCown vom Orientalistischen Institut der Universität Chicago begonnen, systematische Ausgrabungen im Gebiet zwischen dem Fluss „Karoun“ und den Bakhtiari-Bergketten (südwestlich des Irans) durchzuführen. Dabei hat er eine elamische Burg gefunden, die man dem 20. Jh. v. Chr. zurechnet. In den unteren Ablagerungen der Burg wurden auch Werkzeuge und Monumente aus der prä-elamischen Zeit freigelegt. Durch die geologischen Expeditionen mit dem Zweck der Öl-Exploration, wurde zwischen den Städten „Schushtar“ und „Susa“ in der heutigen Provinz Khouzestan, des Irans, die elamische Hauptstadt „Dur-Untasch“ (heutige Čogā Zambil) ausgegraben. Die antike Stadt „Dor Untasch“ (Čogā Zambil) ist wegen ihres monumentalen und verhältnismäßig gut erhaltenen Tempelturms (Zikkurat) in der Fachliteratur gut bekannt (Abb. 3-1). Sie wurde im 13. Jh. v. Chr. durch den elamischen König „Untasch Napirischa“ gegründet (R. Girshman, R., 1962). Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen fanden in Čogā Zambil in den Jahren 1935 – 1939 durch R. De Mecquenem und J. Michelon statt (Negahban, N. O. 1991). Weiterhin hat R. Girshman in den Jahren 1951 – 1962 mehrere Bereiche des Stadtgebiets ausgegraben.

Im Zentrum der Stadt befindet sich ein 105 × 105 Meter großer Zikkurat aus Backstein, der den elamischen Gottheiten „Inschuschinak“ und „Napisircha“ geweiht worden war (B. Mofidi Nasrabadi, 2003). Der Zikkurat war von drei Mauern umgeben, wobei außerhalb der ersten Mauer auf der Nordwest- und Nordostseite sich die Tempelanlagen anderer Gottheiten befand, die wiederum von einer zweiten Mauer umschlossen waren und eine Art heiligen Bezirk bildeten. Zudem befanden sich etwa 500 m östlich des Zikkurats und in der Nähe des östlichen Stadttors, drei Baukomplexe, die als Paläste bezeichnet wurden. Die Stadt war seit dem 13. Jh. v. Chr. für mehrere Jahrhunderte besiedelt gewesen und spielte eine wichtige Rolle in der elamischen Kultur. Der Zikkurat von Čogā Zambil ist vermutlich einer der ältesten aus Backstein gebauten Tempeltürmen im Iran. R. Girshman (1962) berichtet, dass der Tempel in sieben Terrassen erbaut wurde, wobei der Tempelturm mit glasierten Ziegeln bedeckt war. Der Zikkurat von Čogā Zambil ist ein massives Bauwerk und besteht nicht nur aus Räumen, sondern auch aus Gängen durch die man bis zum höchsten Punkt des Gebäudes gehen kann. Die Bauelemente bzw. Ziegel sind mit einer geschichteten Mörtelmischung aus Gips und Bitumen aufeinander gebaut (Connan, P. J., Deschesne, O. 1996). Dieser Mörtel aus Bitumen ist bisher nur bei dem Bau von Čogā Zambil und anderen Tempelbezirken, sowie auch bei elamischen Gräber auf diesem Gebiet beobachtet worden. Bitumen als Zwischenschicht bei Mauerarbeiten ist ein geeignetes

Mittel gegen aufsteigende Feuchtigkeit und ein flexibles Material um Bewegungen im Gebäude (verursacht durch Erdbeben) aufzunehmen.

Eine weitere elamische Stadt wurde in Haft Tappeh, etwa 25 km nordöstlich von Čogā Zanbil entdeckt. Im Herbst 1965 begann die Ausgrabung von Haft Tappeh (Abb. 3-2) die dann über mehrere Kampagnen bis 1978 weitergeführt wurden. Die Stadt wurde anhand von Keilschrifttexten als antike elamische Stadt „Kabnak“ identifiziert (Girshman, R., 1966). Haft Tappeh ist ein Komplex von mehreren kleinen Hügeln. Die Ausgrabungen im Jahr 2001 von B. Mofidi Nasrabadi lieferten Hinweise bezüglich der Mauerreste, die durch Backstein erbaut und teilweise mit Gips verputzt wurden. Die Mischung aus Gips und Bitumen als verwendeter Baumörtel wurde in Haft Tappeh nicht beobachtet. Gips ist in manchen Bereichen des Komplexes durch sein Quellvermögen im feucht-trockenen Klima abgeblättert, wobei das aride (trockene) Klima des Gebiets, der eigentliche Grund für ein solches Verhalten des Baustoffes sein könnte. Durch die Ausgrabung von E. O. Negahban in Haft Tappeh innerhalb der Jahre 1965 – 1975 wurde eine Art Tempel-Grab aus Backsteinen freigelegt, das den Innenschriften nach dem Besitze des elamischen König "Tepti-Ahar" zu zuordnen war. R. Reiner entzifferte 1973 die Backsteininschriften aus Susa und nahm an, dass der Bau des Tempels Čogā Zanbil durch „Tepti-Ahar“ befohlen wurde war (B. Mofidi Nasrabadi, 2003). Aufgrund der Entzifferung von Innenschriften kann man davon ausgehen, dass der elamische Komplex Haft Tappeh älter ist, als der Komplex Čogā Zanbil. Durch archäologische Datierungen anhand der Keramikscherben wird Haft Tappeh auf ca. 14. Jh. v. Chr. geschätzt (Negahban, E. O., 1991).

Haft Tappeh ist nicht nur als ältestes Gebiet des elamischen Reichs von Bedeutung, sondern auch als wichtiges industrielles Zentrum auf dem Iranischen Plateau zu jener Zeit zu nennen. Durch die Ausgrabungen im Jahr 2001 wurde eine Ofenanlage zum Metallschmelzen freigelegt (B. Mofidi Nasrabadi, 2003), in deren Bereich sich große Areale von Schlacken bzw. Schmelzresten befanden. Anhand der chemisch-mineralogischen Untersuchungen an den Schlacken, den Resten von Metallobjekten und vergleichbaren Rohmaterial bzw. Kupfermatt ist Haft Tappeh als Ort mit Kupfertechologie zur elamischen Periode zu klassifizieren (Oudbashi, O. et al. 2006).



Abbildung 3-1. Der Zikkurat von Čogā Zanbil. Blick von Süden nach Norden.



Abbildung 3-2. Topographisch Übersicht von Čogā Zanbil  $31^{\circ} 51'N$ ,  $48^{\circ} 50'O$  (Rechts) & Haft Tappeh  $32^{\circ} 02'N$ ,  $48^{\circ} 15'O$  (Links). Luftaufnahme 1:10000, 2001.

## 4 Allgemeines zur keramischen Werkstoffe

### 4.1 Tonkeramische Werkstoffe

Der Begriff „Keramik“ leitet sich aus dem griechischen Wort „Keramos“ (engl.: Potter's Earth) ab und bedeutet Töpferthon. Es gibt verschiedene Definitionen keramischer Werkstoffe, die sich zugleich, wie auch die Keramiktechnologie selbst, weiter entwickelt haben. Keramik und ihre vielfältige Verwendbarkeit im täglichen Leben sind eine der wichtigsten Errungenschaften für die Menschen. Eine regelrechte Erforschung der Keramiken erfolgte jedoch erst zu Beginn des 19. Jh..

Die Herstellung der Keramiken auf Basis kieseliger sowie kalkhaltiger Magerungsbindemittelsysteme verbesserte gezielt die mechanischen Eigenschaften (Biegezugfestigkeit, Haftzugfestigkeit, Duktilität) im Alltagsgebrauch (Riederer, J., 1981). Besondere Aufmerksamkeit beim Keramiksystem nach heutigem Stand der Forschung kommt der Materialanalytik und Gefügebeschreibung des mineralischen Bestandteils, sowie die Charakterisierung der Magerung zu (Hope, C. A., Blauer, H. M., Riedel, E., 1981; N., Riederer, J., 1992; Linderholm, J., 1994; Görres, M., Evangelakakis, Ch., Kroll, H., Kohl, V., 2000).

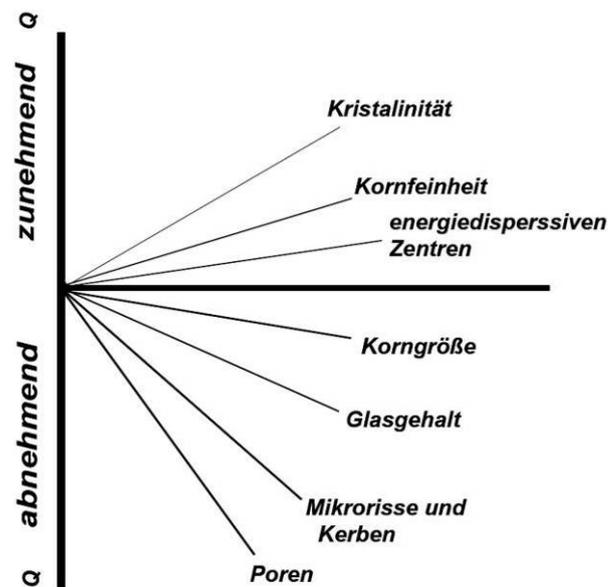
Der Töpfer hatte immer den Wunsch eine Oberfläche mit besonderem Dekor zu fertigen, dadurch ist die Entwicklung des Oberflächendekors, sowie die Herstellungstechniken bis zu einem gewissen Grad miteinander verknüpft. Methoden für glasierte Oberflächen (Bemalung, Kaltbemalung und Rauchung) sind übergreifende wissenschaftliche Forschungsgebiete der heutigen Technik. (Mommsen, H., 1986; Rice, P., 1987; Müller-Wiener, M., 1999; Molera, J., Vendrell-Saz, M., 2001; Kapmeyer, H., 2003; Monette, Y., Richer-La Fleche, M., Moussette, M., Dufournier, D., 2007).

Die Keramik stellt ein komplexes Kompositmaterial dar. Um sie mit all ihren Eigenschaften und der Gesamtheit zu definieren, könnte man folgende zusammenfassende Definition vorschlagen:

Die Tonkeramischen Massen bestehen – vor dem Brand – hauptsächlich aus silicatischen Tonmineralen und besitzen bei Zugabe von Wasser eine gute Formbarkeit. Die Tonkeramiken haben ein heterogenes Gefüge, das infolge des Sinterprozesses oft auch aus verglastem Material besteht und dementsprechend Poren enthält. Die Poren sind aufgrund

von im Gefüge enthaltener volatiler Bestandteile entstanden, die bei der Temperaturzunahme aus dem System entwichen sind.

Die mechanischen Verbesserungen der keramischen Gegenstände sind nach J. McColm, 1983 in der Abbildung 4-1 schematisch dargestellt worden. Die Eigenschaften werden durch die Verfahrenstechnik und die Rohstoffauswahl beeinflusst.



**Abbildung 4-1.** Abhängigkeit der Festigkeiten von den physikalisch-mechanische Parametern

Prozessschritte bei dem die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Keramik bei der Herstellung vom Rohstoff bis zum Endprodukt im Wesentlichen beeinflusst werden, sind in der Abbildung 4-2 dargestellt worden

Das plastische Verhalten von Rohstoffen ist abhängig von den – bei der Herstellung – verwandten Tonmineralen. Von besonderer Bedeutung für die Eigenschaften einer Keramik ist die Art und Menge, der darin enthaltenen Tonminerale. Das physikalisch-mechanische Verhalten von Tonmineralen resultiert aus den Kristallstrukturen (Tab. 4-1). Grundbausteine der silicatischen Tonminerale sind  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und  $[\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaeder. Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffionen zu Schichten verbunden (Jasmund, K., Lagaly, G., 1993). Die Tetraeder-Schicht ist an Oktaeder-Schicht gebunden, so dass die freien Spitzen der Tetraeder und Oktaeder in eine Richtungslinie zeigen. Solche Kristallstrukturen verursachen bestimmte Eigenschaften des Tones die im Folgenden tabellarisch dargestellt worden sind (Abb. 4-2).

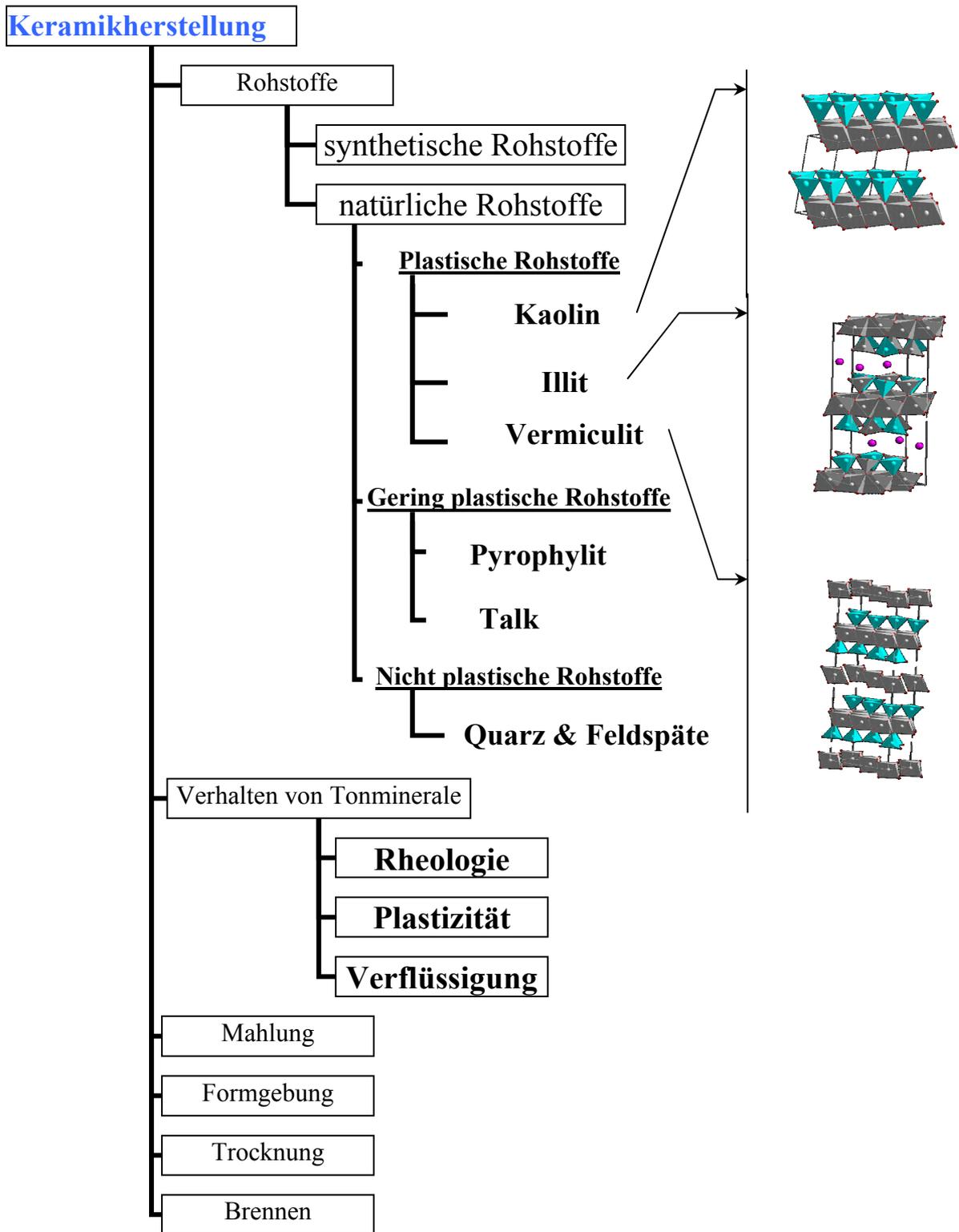


Abbildung 4-2. Die Schritte die Keramikherstellung von Rohstoff bis zum Endprodukt beeinflussen nach Jasmund, K., Lagaly, G., 1991

**Tabelle 4-1.** Die Hauptgruppen und die Kristallstrukturen von Tonminerale

<i>Hauptgruppen</i>	<i>Schichttyp</i> <sup>*</sup>	<i>Kristallstruktur</i>	<i>Untergruppen</i>
Kaolingruppe	1:1	Triklin o. Monoklin	Kaolinit Dickit Fireclay-Mineral Halloysit
Illitgruppe	2:1	Monoklin	illit Ledickit
Montmorillonitgruppe	2:1	Monoklin	Montmorillonit Nontronit saponit
Talkgruppe	2:1	Monoklin	Talk Pyrophyllit Vermiculit Chlorit Serpentin
Glimmergruppe	2:1	Monoklin	Muskovit u. Sericit Biotit Phlogopit Glaukonit
Aluminiumoxide und hydroxide	___	Monoklin	Gibbsit, Diaspor,
SiO <sub>2</sub> -Modifikationen	___	Orthorhombisch, Trigonal, Tetragonal	Quarz, Calcedon, Cristobalit, Opal
Feldspäte	___	Monoklin, Triklin	Orthoklas, Plagioklas
Salze	___		Chloride: Halit Sulfate: Gips
Carbonate	___	Trigonal	Calcit, Dolomit, Ankerit, Siderit, Magnesit

<sup>\*</sup>) 1:1 Zweischichtminerale, 2:1 Dreischichtminerale

**Tabelle 4-2.** Wichtige physikalisch-mechanische Eigenschaften bei keramischen Werkstoffen

<b>Ionenaustauschvermögen</b>	Kationenaustauschvermögen zwischen den Schichten
<b>Innerkristalliner Quellung</b>	In die Zwischenschichten können durch Luftfeuchte und Schichtladung unterschiedliche Mengen an Wasser eingelagert werden
<b>Dispersion</b>	Die starke Aggregation Tonmineralplättchen in Gegenwart 2-fach geladene Kationen verhindert die Bildung dünnflüssiger Schlicker
<b>Thixotropie</b>	Je länger man eine thixotrope Flüssigkeit umrührt desto dünnflüssiger wird sie.
<b>Plastizität</b>	Dadurch wird in der Keramik Verformung bzw. Formgebung verursacht. Die Tonmineralplättchen werden sich gegenseitig verschieben lassen
<b>Aggregation</b>	Der Zusammenhang von Tonmineralteilchen über Kanten, Ecken und Flächen
<b>Adsorption</b>	Das Adsorptionsverhalten von Tonminerale wird im Wesentlichen durch die geladenen Oberflächen geprägt.

## 4.2 Antike keramische Werkstoffe

Die Untersuchung der Eigenschaften der antiken Keramiken ist ein wichtiges Kriterium, da die Qualität des keramischen Körpers ebenso wichtig für das tägliche Verbrauch sowie maximale Haftungsvermögen der Glasuren auf der Oberfläche bei der Nachbehandlung gewesen ist. (Jennifer, A et al. 2006; Hein, A. et al. 2007).

Anhand solcher Funktionellen Absichten unterscheiden sich die antiken Keramiken auf Grund der mittlerweile zur Verfügung stehenden Rohstoffe und der Verfahrenstechnik vom heutigen Stand der Technik. Bei der Auswahl geeigneter Rohstoffe für die Herstellung der antiken Keramikerzeugnisse sollen hinsichtlich der Interpretation der Ergebnisse im Bezug zum Stand der damaligen Technik folgende archäologisch-historische Grundlagen berücksichtigt werden:

1. Im Paläolithikum bis Neolithikum waren prinzipielle Gründe für den Einsatz von Ton bekannt: Das Material ist plastisch verformbar, härtet durch Temperaturbehandlung aus und verändert seine Eigenschaften durch Zugabe von Additiven bzw. Zuschläge (Pollard, A. M., 2001).
2. Fast alle antiken Funde weisen eine hohe Inhomogenität bezüglich ihrer Gefügebestandteile auf. Demzufolge ändert sich die chemische Zusammensetzung der Proben je nach ihrer Herkunft der Ausgrabung oder der Art der Abfertigung des Fundgutes (Craddock, P. T., Hughes, M. G., 1985).
3. Die Zusammensetzung der keramischen Ausgangsstoffe beeinflusst direkt das mechanische Verhalten.
4. Ursprünglich waren alle Keramiken ohne Glasuren. In Hinblick auf die Verwendung und das Dekor des Materials handelt es sich naturgemäß vorwiegend um Kannen, Krüge oder Vasen die geritzt, geschnitten, gestempelt, gegossen oder aus einer Form gepresst worden waren. Als Beispiel dafür sind für das Neolithikum „Tappéh Sialk“, „Česchmeh-Ali“, „Tappéh Čogha-Misch“, „Yarim Tappéh“ zu nennen (Kantor, H., 2000).

Die Nutzbarkeit der Keramik hat sich in verschiedener Weise entwickelt. Keramik wurden nicht nur als Hauptmaterial zur Herstellung von Töpfen, Vasen oder künstlerisch-dekorativen Gefäße wie Rhytons (ein gewöhnliches Gefäß zum Ausgießen) genutzt, sondern auch als das Material für den Bau von Grabstätten oder sogar als Zeichen für Macht (Terrakotta Arme, „Qin“ Dynastie 221 – 207 v. Chr. in China) (Nissen, H. J., 1995). So blieb die Töpferei weitestgehend eine Volkskunst und wurde von den politischen

Ereignissen unmittelbar berührt. Es ist festzustellen, dass die Keramikherstellung seit dem Ende des Neolithikums im Schatten der Verhüttungsprozess steht (Blackman, M. J., 1981). Die ältesten Keramikscherben des südiranischen Plateaus wurden in „Tappéh Čogha Bonut“ (Nissen H. J., 1995) gefunden. Das anhand von organischen Aschen ermittelte Alter – dieser Keramikscherben – liegt bei 7250 v. Chr. (Alizadeh, A. 2007). Die Keramikscherben waren im Wesentlichen sehr porös, da wahrscheinlich die Temperaturen bei der Sinterung viel zu hoch waren.

Die Färbung von Keramikscherben kann zudem sehr unterschiedlich sein. Diese Unterschiede entstehen durch das unterschiedliche Rohmaterial, aber auch durch verschiedene angewandte Brennbedingungen. Die Objekte zeigen dadurch verschiedene Oberflächenstrukturen. Die Farbe ist im Wesentlichen Rot, Cyan und Grau, jedoch stammen die grauen Keramiken vom Übergang zur Eisen-Epoche.

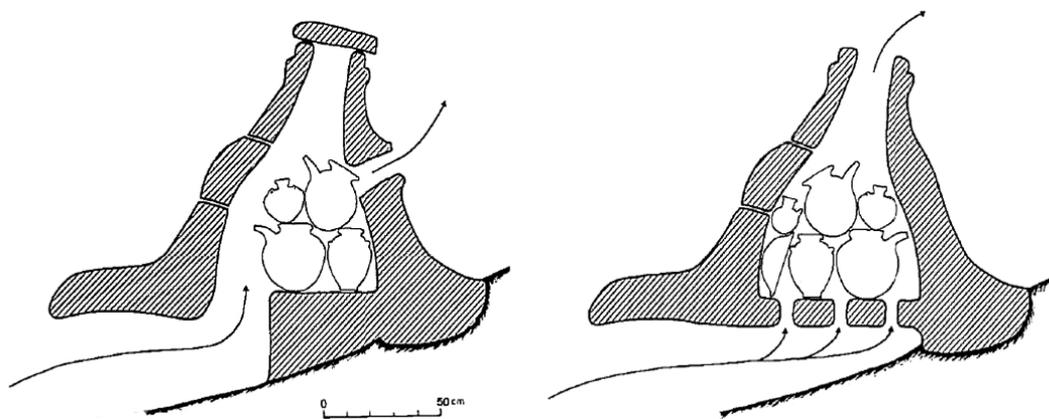
Eine Schwarzfärbung mittels Kohlenstoff lässt sich ebenfalls über die Boudouard-Reaktion erklären ( $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \quad \Delta H=172 \text{ kJ/mol}$ ). Kohlenstoffabscheidung auf der Keramikoberfläche ist durch die Technik des Räucherns möglich. Dies bedeutet, dass die dunkle Farbe durch Abkühlung – der gebrannten Keramiken in einer rauchigen Atmosphäre – entsteht. Solche Brennbedingungen sind ebenfalls in anderen Keramischen Systemen betrachtet worden (Heimann, R., 1979). Beim langsamen Abkühlraten scheidet sich unterhalb von  $700^\circ\text{C}$  – gemäß Boudouard-Reaktion – Kohlenstoff auf der Oberfläche und in den offenen Poren des keramischen Gefüges ab (Urukzeitliche Keramiken der Siedlung „Hasek Höyök“ in der Türkei, Hermans. G., 2000).

Ein wichtiges Gliederungsmerkmal für antike Keramik ist der Kalkgehalt. Mesopotamische Fundgute nach der Zuordnungskriterien von Noll, W., 1991 und Arnold, D., 2000 werden als so genannte kalkreiche Keramik und im Gegensatz dazu die zeitgleiche ägyptische Keramik, als kalkarme Keramik (aus Nilschlämmen) bezeichnet (Maggetti, M., Galetti, G., 1982; Tite, M., 1991). Bei den Keramiken aus Anatolien-Thessalien im neolithischen (9500-8500 v. Chr.) bis helladischen (3000-2100 v. Chr.) handelt es sich um die Verwendung sowohl kalkarmer, als auch kalkreicher Tone. In der Assyrischen Dynastie (1500 v. Chr.) wurde  $\text{CaO}$  + Holzasche zum Bau des Ishtar-Tor benutzt (Matson, F. R., 1971). Im Zagros-Gebirge (Iran, 8500 – 7500 v. Chr.) sind verschiedene keramische Gegenstände, sowie Figuren aus kalkreichem Ton angefertigt worden (Miller, N., Abdi, K., 2003). Die Charakterisierung des antiken keramischen Gefüges wird anhand verschiedener besonderer Kriterien durchgeführt, die in der Tabelle 4-3 dargestellt sind. Die charakteristische Veränderung des Phasenbestandes ist ein

geeignetes Kriterium zur Klassifizierung antiken Keramiken (Kingery, W. D., 1987; Elert, K. et al. 2002).

**Tabelle 4-3.** Wichtige Kriterien bei der Untersuchung antiken Keramiken

<i>Kriterien</i>	<i>Zweck der Erforschungen</i>
<b>Konsistenz des Gefüges</b>	dient zur Interpretation der mechanischen Eigenschaft des Tones (Pecchioni, E., 1995; Wong, H. S., Buenfeld, N. R., 2006)
<b>Art des Bindemittels</b>	ton-, kalk- und teerbasierend, (Connan, P. J., Deschesne, O., 1996)
<b>Art und Formgebung des Fundstückes</b>	Dies wird im Rahmen der typologischen Methode zur Bestimmung einer relativen Chronologie herangezogen (Maggetti, M., Galetti, G., 1982).
<b>Charakterisierung der mineralische Magerung</b>	Dadurch werden Art der Rohstoffe, Entwicklung des Verfahrens sowie effizienter Materialeinsatz (Quarz, Calcit, Ton, Feldspat, Bitumen) im Gefüge des Fundgutes identifiziert (Bartel, H. G. et al., 2000; Hein, A., 2007).
<b>Farbe der Rohstoffe</b>	hat direkten Einfluss auf die Erzeugnisse und das Dekor.
<b>Aufbau des Matrices</b>	Die Matrix wird je nach Fertigung und Nachbehandlung in feine, grobe und kolloidale Matrix eingeteilt (Koch, R., et al, 2005; Tiano, P. et al. 2006).
<b>Abschätzung der Temperatur</b>	Oxidierenden, reduzierenden Brand sowie die Rauchung der Sinter- und Brandtemperatur ist abhängig von den primitiven Ofenkonstruktionen der antiken Zeit (Abb. 4-3) (Hermans. G., 2000; Martineau, R. et al. 2007).



**Abbildung 4-3.** Ofenzeichnungen und der Beschickungsöffnungen in Hassak Hüyük, Türkei nach Hermans. G., 2000

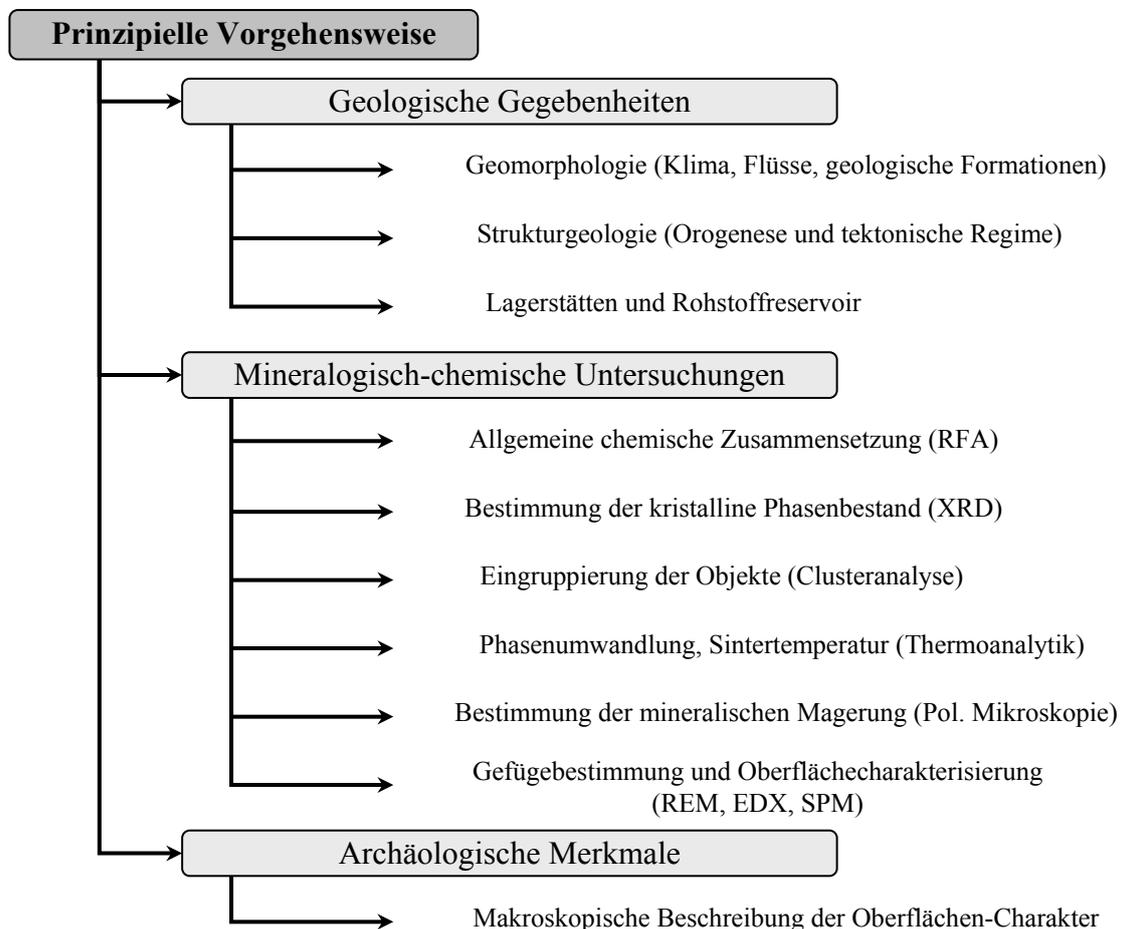


## 5 Mineralogisch-chemische Untersuchungen der Keramiken

### 5.1 Prinzipielle Vorgehensweise

Aus den Voruntersuchungen wird ersichtlich, dass bei der Keramikherstellung in den beiden Gebieten lokale Rohstoffe benutzt worden sind (anhand  $\text{Si}^{4+}/\text{Ca}^{2+}$  und Eisen Gehalt sowie die Ablagerungen neuzeitlicher Sedimentations-Formation). Deshalb ist es sinnvoll, die zur Verfügung stehende Lagerstätten bzw. Rohstoffressourcen zu studieren. Das ist einerseits wichtig zu wissen was für ein geeignetes Material qualitativ sowie quantitativ zum Einsatz gebracht wurde und andererseits eine vollständige Beschreibung der Phasenzusammensetzung des Probenmaterials zu erhalten. Für eine vollständige Beschreibung einzelner Keramiken ist die Bestimmung der allgemeinen chemischen Zusammensetzung und des Phasenbestandes und dessen Übereinstimmung zu den petrographischen Beobachtungen nötig. Tabelle 5-1 zeigt die schematische Darstellung der Vorgehensweise.

Tabelle 5-1. Schematische Darstellung der durchgreifenden Vorgehensweise



### 5.1.1 Geologische Gegebenheit des Gebietes

Geologische Untersuchung, als auch Geländekartierung, erzielen zusätzliche Informationen über den Aufbau der Böden und strukturellen Besonderheiten des Untersuchungsgebietes. Dazu gehören Erkenntnisse über großräumige Verteilungen bzw. das Vorkommen von Rohstoffen (Lagerstätten) in einem Gebiet. Eine struktur-geologische Betrachtung eines Gebietes gibt Rückschlüsse auf die vorherrschende Tektonik auf der Erdoberfläche und der entsprechenden Mineralparagenese. Demzufolge muss der Materialtransport mitberücksichtigt werden, da dieser Umstand ermöglicht eine genaue Betrachtung, der damalig wirkenden Einflüsse der Umgebung, welche sich durch entsprechende Untersuchungsmethoden im Gefüge nachweisen lassen.

Spurelemente vor allem Barium, Strontium und Caesium sind charakteristische Elemente in diesem Gebiet (siehe Kapitel 5.4.1.5), wobei geologisch gesehen Barium vorwiegend in humusreicher Erde neben Bitumen vorkommt. Die Lagerstätte ist eigentlich als hydrothermale Kupferlagerstätte bekannt, wodurch ebenfalls ein Vorkommen von Baryt nachweisbar ist. Baryt kann aufgrund des ähnlichen Ionenradiuses und der Ladung, als Sulfat gebunden oder durch Sr diadoch ersetzt werden.  $\text{Ca}^{2+}$  hat eine geringere Affinität zu Sulfat als  $\text{Ba}^{2+}$  und wird dementsprechend durch höhere Löslichkeit schneller aus dem System, als mobiler Bestandteil, entfernt werden, wobei dies unter Salzbildung erfolgt. Erhitzt man einen Ton oder tonhaltige Erde auf Sintertemperatur mit einer bestimmten Menge an kieselsäurehaltigen Flussmittel (Ba-reichen Ton oder Sandstein und Eisenoxid) unter reduzierenden Bedingungen, so erhält man dunkle Erzeugnisse mit angereicherten schwerlöslichen Ionen. Ähnliches wurde analog bei der antiken Keramikherstellung beobachtet, wo man die Keramiken bis zur Sintertemperatur erhitzte und sie dann abgekühlt hatte.

### 5.1.2 Mineralogisch-chemische Untersuchungen

#### ○ Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung ist mittels Röntgenfluoreszenz (RFA) durchgeführt worden (siehe Anhang III). Die Quantifizierung der Elemente in den untersuchten Keramiken ermöglicht eine bessere Klassifikation der Fundstücke in Bezug auf Haupt-, Neben- und Spurenelemente (Mitläufer). Aufgrund der Korrelation zwischen den Keramik-bildenden Komponenten kann die Variation der Haupt- und Nebenkompenten in verschiedenen Tetraeder-Diagrammen räumlich dargestellt werden.

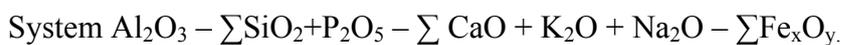
Tetraeder-Diagramme entsprechen einer Korrelation der Verteilung der koexistierenden Phasen in einem bestimmten thermodynamischen System. Bei komplexen Strukturen werden daher die Einzelbestandteile im Bezug zur Gesamtstruktur charakterisiert.

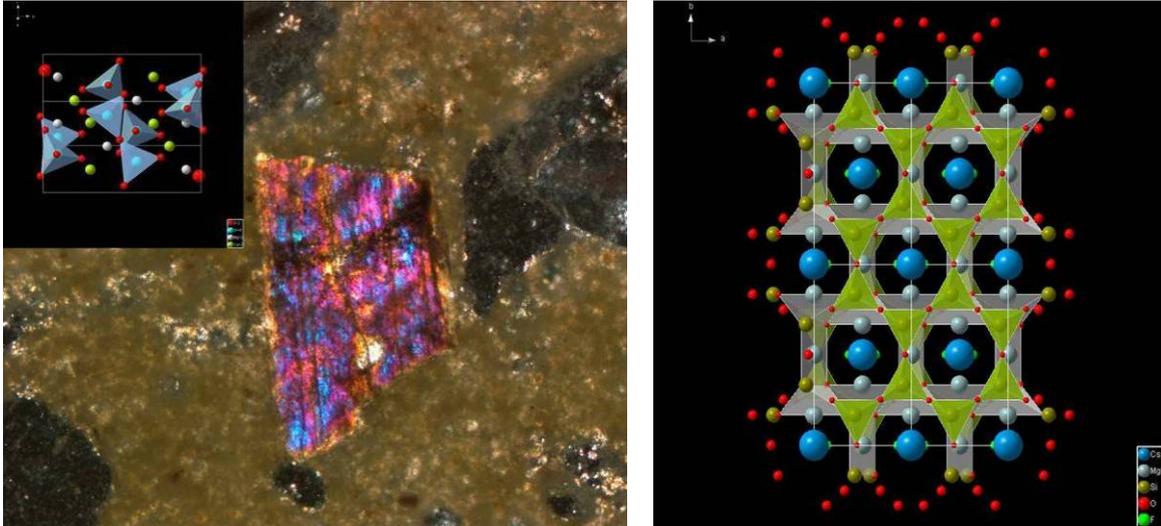
Die wichtigsten oxidischen Komponenten in den keramischen Erzeugnissen sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Plagioklase und Alkalifeldspäte weisen alkalimetallhaltige Phasen auf. Sie geben Hinweis auf Phasenneubildungen und die entsprechenden technologischen Eigenschaften.

Cr, Ni, Ba, Rb, Co, Y, Cs, Zr und Ce kommen normalerweise als Spurelemente vor und sind daher zur Gruppenunterscheidung geeignet. Cr und Ni können auf Grund ähnlicher Atomradien (Ni: 124,6 pm und Cr: 124,9 pm) in den Pyroxenstrukturen an Stelle von Ca und Mg eingebaut werden. Durch Austauschreaktionen in der Kristallstruktur zeigen Pyroxene – unter dem Polarisationsmikroskop – einen so genannten Zonarbau-Effekt, wobei die optischen Eigenschaften sich in Abhängigkeit der Konzentration an eingelagerten Fremdionen in dem Kristallgitter verändern (Abb. 5-1 Links). Cs kann dagegen in den Kristallstrukturen von Tonmineralen, wie Smektit, Illit oder Alkalifeldspäte, eine Ionenaustauschreaktion eingehen (Abb. 5-1 Rechts) (Dill, H. G. et al. 1997). S, Cl und P sind Elemente, die sich als Bodenablagerung anreichern. Salzreiche bzw. salzarme Materialien liefern durch eine RFA-Analyse einen direkten Hinweis auf die unterschiedlichen eingesetzten Rohstoffe. Spurelemente wie Pb, Nd, Sm, Sr geben Rückschlüsse auf die regionale Herkunft des untersuchten Materials.

Aufgrund der Korrelation zwischen den Keramik-bildenden Komponenten kann man die Hauptkomponenten auch mit anderen Anteilen addieren. In diesem Fall liegt folgende Korrelationen vor:  $\text{CaO} = \sum \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2 = \sum \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ .

Eisen in verschiedene Oxidationsstufen (abhängig von der Verfahrenstechnik) wird ebenso in diesem Diagramm berücksichtigt. Die wichtigsten tetraederbildenden Systeme sind:





**Abbildung 5-1.** L: Die Struktur von Augit (Ca-Mg-Pyroxene). R: Smektit mit eingelagerte Cs in zwischen Schichten.

### ○ Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung, der in dieser Arbeit untersuchten Fundstücke, müssen diese systematisch unter Berücksichtigung aller physikalischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften der Phasenbestandteile untersucht werden. Somit kann ein Überblick über die technologischen Entwicklungsstufen erarbeitet werden.

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie kann durch den zusätzlichen Einsatz des Rietveld-Verfahrens der quantitative Phasenbestand bestimmt werden. Als Methoden zur Charakterisierung des Phasenbestandes einer antiken Keramik kommt grundsätzlich die Röntgenbeugung in Frage.

Die Überlappungen von Reflexen verschiedener Phasen bzw. Minerale spielen bei der Auswertung eine wichtige Rolle. Mischkristalle weisen auf Grund der hohen Diadochie und interatomaren Ionenaustauschs zwischen Ionen in der Kristallstruktur, einen großen Überlappungsbereich in den Diffraktogrammen auf. Mischkristalle (Feldspäte, Pyroxene und Schichtsilikate) verursachen eine hohe Komplexität bei der quantitativen Berechnung. Solche Schwierigkeiten werden auf Grund bestimmter Vorzugsorientierung herbeigeführt. Eine Vorzugsorientierung weist eine bestimmte Intensität, Polarisationsfaktor und Skalierungsfaktor einzelner Phasen auf (Sack, R. O., Ghiorso, M. S., 1994).

---

### ○ Clusteranalysen

Die Clusteranalyse der untersuchten Proben ermöglicht eine Klassifikation verschiedener Proben auf Basis der Resultate aus der XRD und RFA Analysen. Die Homogenitätsgrade der Keramiken werden anhand herrschender hierarchischer Regeln, innerhalb des Phasenbestandes, bestimmt (Bolshakova, N., Azuaje, F., 2003).

Durch die Clusteranalyse zwischen verschiedenen Gruppen (in diesem Fall verschiedener Epochen) werden zwei Informationen erwartet. Erstens wird versucht die Unterwanderung bzw. Materialdiffusion zu berücksichtigen, wobei zweitens hierdurch eine bessere hierarchische Verteilung des Phasenbestandes abhängig von der betrachteten Epoche bewirkt werden soll.

Die Clusteranalyse wird über drei Strategien definiert und berechnet (siehe Anhang V) (Lance, G. N., Williams, W. T., 1966; Bolshakova, N., Azuaje, F., 2003):

- a) Zieldefinition (Wovon ist die Ähnlichkeit abhängig?).
- b) Berechnung des Abgrenzungskoeffizients
- c) Berechnung des Abgrenzungskoeffizients für  $n$  Analysen, wobei die Ähnlichkeitsfaktoren für verschiedenen Proben auf eine bestimmte Grundgesamtheit optimiert werden.

### ○ Thermische Methoden

Mittels thermoanalytischer Methoden lassen sich Aussagen über die Phasenzusammensetzung, Umwandlung und Neubildungen (qualitativ, sowie quantitativ) gewinnen (Tab. 5-2). Durch die Aufbereitung und die Sinterung werden physikalische Eigenschaften der Bestandteile bzw. Minerale oder der Reaktionsprodukte, je nach Wärmegrad bzw. Verfahrenstechnik, verändert. Die Bestimmung der Brenntemperatur bei der Herstellung der Keramik liefert einen besseren Überblick über die Verfahrenstechnik (Kenett, D. J., 2002). Die wichtigsten thermischen Eigenschaften bei Keramiken sind: Verdampfung von Absorptionswasser, Abspaltung von Konstitutionswasser, Zusammenbruch des Gitters und Rekristallisation. Bei der DSC-Methode wird die Differenz der Wärmeströme einer Messprobe zur Inertsubstanz als Funktion zu der Proben temperatur gemessen.

**Tabelle 5-2.** Die wichtigen thermischen Umwandlungen bei den tonkeramischen Werkstoffen

Thermische Umwandlungen	Temperatur
In diesem Bereich wird physikalisch gebundenes Wasser abgegeben.	28°C – 200°C
chemisch gebundenes Wasser wird abgegeben. Kaolinit wird langsam zu Metakaolinit umgewandelt, dabei stellt sich eine Volumenerhöhung ein und demzufolge wird die Porosität des Materials erhöht.	300°C – 600°C
Die Umwandlung von Tief-Quarz zu Hoch-Quarz findet statt. Diese Umwandlung verursacht ebenso eine Volumenerhöhung, die als Quarzsprung bezeichnet wird.	300°C – 570°C
In diesem Bereich werden alle Verunreinigungen, sowie organische bzw. leicht oxidierende Materialien oxidiert und scheiden sich aus dem System aus	600°C – 700°C
In diesem Bereich wird Metakaolinit zu Spinell umgewandelt, dadurch wird der Spinell zur Entmischung (Kristallisation). In dem Bereich kommt Illit nur unter reduzierenden Bedingungen vor (Noll, W., 1991). Pyroxen sind ebenso eine identifizierbare Phase in diesem Bereich.	700°C – 980°C
Eutektischer Punkt zwischen Feldspäten und Silikaten, demzufolge Entmischung von Quarz in Feldspat	985°C
Spinelle und Metakaolin werden zu Mullit umgewandelt. Das Kristallwachstum von Illit wird im Bereich von 1200°C sehr schnell sein. Genau zur gleichen Zeit beginnen Feldspäte zu schmelzen, wodurch das Resultat eine Glasbildung ist. Hierbei ist der Gehalt an Feldspat oder Alkalifeldspat sehr hoch.	1050°C – 1100°C
Im Bereich von über 1200°C erfolgt die Bildung von Cristobalit.	1100°C – 1250°C
In diesem Bereich kommen zwei Glasbildungen vor. Mullit-Silica-Glas, und Quarz-Cristobalit-Glas.	> 1250°C

Der Unterschied zwischen DTA und DSC besteht darin, dass bei der ersten Methode Temperaturunterschiede gemessen werden (Gl. 5-1) und bei der zweiten Wärmestromunterschiede (Gl. 5-2). Jedoch bleibt die Wärmebehandlung für beide Methoden ähnlich.

$$\frac{dT_s}{dt} = f(T_s) \quad (5-1)$$

$T_s$ , ist die Temperatur der Probensubstanz und  $t$  die Zeit.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad (5-2)$$

$Q$ , Wärme (J)

$C_p$ , Spezifische Wärme (J/K)

$\beta$ , Aufheizgeschwindigkeit (K/min)

$f(T, t)$ , totale Wärmestrom

Bei der DSC-Methode wird die Temperatur der Probe und des Referenzmaterials zusammen erhöht bzw. erniedrigt und dadurch die Differenzen der Wärmeströme in der Probe- und im Inertmaterial gemessen. Das Messprinzip, was zur Erzeugung des Thermogramms herangezogen wird, besteht darin ein Durchschnittstemperatursignal der Probe und des Referenzmaterials in Abhängigkeit von der Zeit zu vergleichen. Die wichtigsten Anwendungen dieser Methode für unsere Proben sind:

- 1.) Bestimmung von Schmelzwärme, spezifischer Wärme und der Phasenbestandteile.
- 2.) Messung der Glastemperaturen und Abschätzung des Kristallisationsgerades.
- 3.) Untersuchung der Kristallinitätsgrade des allgemeinen thermischen Verhaltens und Charakterisierung des vollständigen Kristallisationsverhaltens.

Die Proben werden bis zur Sintertemperatur erhitzt, damit eine Aufschmelzung in den Tiegeln nach der Temperaturzufuhr verhindert werden kann. In den Keramiken wird ein großer Austausch bzw. eine starke Diffusion zwischen den wichtigen Kationen zu erwarten sein. Eine solche Diffusion wird anhand der Isomorphie von verschiedenen Kationen, wie  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , vorkommen (Mecking, O., Lagaly, G., 2000).

#### ○ **Polarisations- und Rasterelektronenmikroskopie**

Die mineralogisch-chemischen Untersuchungen stützen sich in erster Linie auf polarisations-mikroskopische Verfahren (Auflicht-, Durchlicht- und Auflichtdunkelfeld-Mikroskopie) ab. Polarisations-mikroskopische Untersuchungen ergeben zum einen Hinweise basierend auf der Bestimmung prozentualer Anteile der mineralischen Magerung im Gefüge und dessen Korngrößen. Zum anderen ist es möglich den Mineralbestand und die Umwandlungsprodukte zu bestimmen (Anhang II). Ihrer Paragenese im Laufe oder nach dem Brennprozess, ermöglicht eine Abschätzung der Sintertemperatur. Für diesen Fall gilt, dass die Stabilitätsfelder der Minerale, aus denen das Gefüge besteht, genügend Auskünfte über die Umgebungsbedingungen in der die Keramiken angefertigt worden sind, geben. In diesem Zusammenhang werden bestimmte Eigenschaften eines Gefüges folgendermaßen betrachtet:

Matrix: Die Grundmasse der keramischen Scherben besteht meistens aus Ton oder Sandstein, wobei die Korngröße  $<1$  mm ist. Die Matrix weist Inhomogenitäten auf, welche auf lokale Unterschiede, die bei der Herstellung durch die verwendeten tonigen Rohstoffe, herbeigeführt wurde.

Mineralische Magerung: Unter Magerung sind natürliche im Ton erhaltene oder künstlich zugefügte Zuschläge bei der Keramikherstellung zu verstehen, welche Sand, Gesteinsfragmente oder Schamott (in heutigen Technik) sein können.

In vielen Paragenesebeschreibungen ist es erforderlich Objekte mit einer Genauigkeit von wenigen Mikrometern zu charakterisieren. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht durch die höhere Auflösung und die größere Schärfentiefe, die Untersuchung unterschiedlicher Fragstellungen bezüglich mineralischer Bestandteile und Oberflächenkriterien (Rauigkeit, Blasenbildung, Rissbildung). Hierbei dient das

Rasterelektronenmikroskop ebenso als ergänzende Methode der optischen Untersuchung für dünne Oberflächen, wobei abhängig von Vergrößerung und Objektstärke, Ortsauflösungen von unter 5µm erreicht werden können. Der hochenergetische Elektronenstrahl wird auf die Oberfläche der Probe fokussiert und rastert die zu untersuchende Oberfläche ab. Alle gemessenen bzw. abgerasteten Punkte werden zu einem Bild zusammengefügt (Sekundäre- sowie Rückstreuelektronenbilder). Bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen (Reimer, L., 1967).

1.) Materialkontrast, 2.) Topographiekontrast, 3.) Orientierungskontrast, 4.) magnetischer Kontrast und 5.) Potentialkontrast. Die Auswertung der Röntgenspektren durch EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie) ermöglicht die Identifizierung einzelner Elemente anhand ihrer charakteristischen Strahlung und dadurch deren Quantifizierung im keramischen Gefüge.

#### ○ **Rasterkraftmikroskopie**

Das übergeordnete Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Modellierung der Schädigung des keramischen Körpers im Mikro- und Nanobereich (siehe Anhang VI). Ergänzend zu dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde ebenso die Rasterkraftmikroskopie (AFM, Contact and non-Contact Mode) eingesetzt.

Die Charakterisierung der Oberfläche des Keramikstückes wird heutzutage als ein wichtiges Kriterium im künstlerischen- sowie industriellen Bereich angesehen, da die Reaktionen meistens auf der Oberfläche im Interface-Bereich ablaufen (Carter, C. B., Norton, M. G., 2007). Als Methoden kommen je nach Art der Oberfläche und der Fragestellung verschiedene Untersuchungsmethoden (Rasterkraft-, Rastersonde-, Konfokalmikroskopie und optisches Rasternahmikroskopie) zum Einsatz. Die Erweiterung der Untersuchungsmethoden durch den Einsatz von Rasterkraftmikroskopie ermöglicht mechanische Kräfte, Reibungskräfte, Viskoelastizität, Rissbildungen und Oberflächenstörungen einzelner Phasenbestandteile anhand ihrem Oberflächencharakter zu untersuchen. Durch die hohe Auflösung ist es möglich Oberflächenstrukturen bis zur atomaren Skala zu detektieren. Das AFM hat dabei (im Gegensatz zum STM) den Vorteil, dass auch elektrisch-nichtleitende Objekte (biologische Objekte) mit einer hohen Auflösung abgebildet werden können.

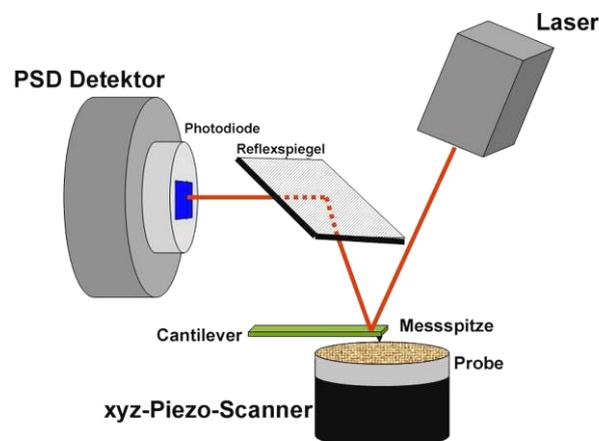
Oberflächenuntersuchungen durch AFM sind im Prinzip eine Art Kartierung der Topographie einer Oberfläche im Nanobereich, wobei dies mit Hilfe einer Messspitze so

genannter Cantilever erfolgt. Hierbei wird die Kraft zwischen Cantilever und Oberfläche nicht direkt gemessen, sondern nur die Auslenkung des Cantilevers (Abb. 5-2). Die Auflösung ist von der Messmethode sowie der zu untersuchenden Oberfläche abhängig und liegt im Idealfall bei etwa 0,01 nm. Eine solche Auflösung erfolgt durch eine seitliche Verschiebung des Cantileverarms mit Hilfe von Piezoscanner und erreicht hierbei eine Auflösungsvermögen von bis ca. <0,5 nm (Baselt, D., 1993). Auf Grund des Piezoeffektes zwischen Oberfläche und Cantilever wird der Cantilever angeregt und die dadurch erzeugte Schwingungsdauer dient zur Messung der Topographie der Oberfläche. Der topographische Zustand wird gemessen, indem eine geringe Verzögerung der erzeugten Amplitude durch den Cantilever an den Detektor übertragen wird (Extender Electronic Module), wobei mit Hilfe eines „PSD“ detektiert wird (Abb. 5-2).

Cantilever bestehen normalerweise aus Siliciumoxidnitrid, wobei auch andere Materialvarianten aus Quarz (Siliciumdioxid) oder Aluminium (Morris, V. J. et al. 1999) einsetzbar sind. Die Geometrie der Messspitze des Cantilevers entspricht einer „V“-Form, um seine Drehsteifigkeit zu erniedrigen. Der Cantilever ist meistens 100 nm dick und je nach Rauigkeit, der zu messende Oberfläche, ca. 10-30 µm lang (Wiesendanger, R., 1998). Die Messspitze ist ebenfalls aus Silizium, Aluminium, Wolfram oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Die Kraft  $F$  auf die Messspitze wird nach dem Hook'schen Gesetz ( $F = -kd$ ) bestimmt, hierbei  $k$  der Federkonstant ( $0,01-0,2 \text{ N/mm}^2$ ) und  $d$  der Auslenkung entspricht (Baselt, D., 1993). Die Bewegung der Probe erfolgt über einen piezoelektrischen xyz-Scanner.

Mit Hilfe dieser Methode kann nicht nur die topographische Eigenschaft einer Oberfläche begutachtet werden, sondern auch physikalisch-mechanische Eigenschaften, wie Oberflächenbeschaffenheit, Reibleistung und Viskoelastizität.



**Abbildung 5-2.** Schematische Darstellung von Cantilever, Laser und Detektor eines AFM Geräts.

### 5.1.3 Archäologische Merkmale

Keramiken, Mörtel und Restschmelze der Hüttenverfahren (Schlacken) sind prinzipiell die Zeugnisse der technologischen Entwicklungen die aus den Kulturen der Alten Welt noch erhalten geblieben sind. Bei der naturwissenschaftlichen Arbeit an archäologischen Keramiken ist zu berücksichtigen, dass die äußerliche Erscheinung der Keramiken im Laufe der Herstellung durch unterschiedliche Faktoren wie Mahlungsprozess, Formgebung, Trocknung und Brennen beeinflusst worden sind. Die Form und das Dekor der Keramikgefäße wurden im Rahmen der typologischen Methode oft zur Bestimmung einer relativen Chronologie herangezogen.

Rohstoffe haben direkten Einfluss auf die Erzeugnisse und das Dekor. In antiken Keramiken variiert die Farbe des Fundstückes (Handstücke) von schwarz über grau, braun, rot bis zu gelblich-weiß. Keramiken auf Basis kalkgebundener Bindemittel weisen eine weißliche Färbung auf, wogegen Keramiken auf Basis kiesel- und quarzgebundener Bindemittel dunkle oder rötliche Farben aufweisen. (Heimann, R. B., 1978, 1979; Fuchs, R., 1999). Die Bedingungen unter denen die keramischen Erzeugnisse gebrannt worden sind (oxidierend, reduzierend und Rauchung), steuern ebenso die Farbe des Stückes (Post, E. et al. 2001).

Die überwiegende Masse der Keramikstücke aus dem Bereich von Haft Tappeh und Čogā Zanbil besitzen so geringe Abmessungen, dass detaillierte Angaben, wie etwa der Höhen-Breiten-Index, nicht möglich sind. Solche Beobachtungen an Untersuchungsmaterialien können nur tendenzielle Formzuweisungen liefern.

Neben den reinen Formaspekten wurde eine Anzahl verschiedener Kriterien bei der Probennahme berücksichtigt:

1. Feinere und gröbere Keramikstücke
2. Von Hand gefertigt oder mit der Drehscheibe geglättet
3. Oberflächenvergütung (verstrichen, bemalt)
4. Klassifizierung der Magerung (mineralisch, biologisch, Schutt gemischt)

## 5.2 Geomorphologie und Geologie des Untersuchungsgebietes

### 5.2.1 Beschreibung der geomorphologischen Rahmenbedingungen

Etwa in der Mitte des großen weltumspannenden Trockengürtels, zwischen den Steppenregionen Zentralasiens und den Trockengebieten des nördlichen Afrikas, erhebt sich das Hochland des Irans. Schon diese Einordnung und Kennzeichnung des Hochlandes im Iran impliziert zwei natürliche Lageprinzipien, die sowohl die physisch-geographische Ausstattung des Landes, als auch seine kulturlandschaftliche Differenzierung immer wieder beeinflussten. Zum einen ist es die Zugehörigkeit zum großen eurasischen Faltengebirgssystem, eingespannt in die gewaltigen Gebirgsknoten des Hochlandes von Armenien/Azerbajjan im Westen und des Hindukuschs im Osten, erhebt sich im Norden der Gebirgswall des Alborz und der Khorassanketten bis 5670 m Höhe. Im Südwesten und Süden stellen das Sagrosgebirge und seine weniger markanten Fortsetzungen in den südostpersischen Küstenketten (Makrangebirge) das Kerngebiet des heutigen Staates, dar.

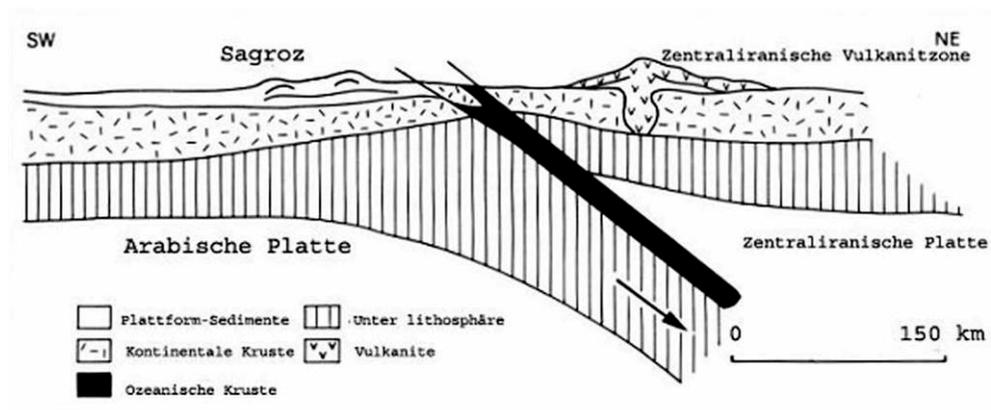
Das andere dominierende Lageprinzip ist die Zugehörigkeit zum altweltlichen Trockengürtel. Die Lage im Bereich des subtropischen Passatgürtels bedingt, in Verbindung mit anderen Faktoren, weithin den Wüsten- und Steppencharakter des Landes. Vor allem dort, wo es zu reliefbedingten Störungen der vorherrschenden Luftdruck- und Strömungsverhältnisse kommt, bewirken veränderte Temperatur- und Niederschlagsregime charakteristische, zum Teil regelhafte Wandlungen der ökologischen Landesnatur (Stoneley, R., 1981). Die geologisch-morphologische Gliederung der Region Khouzestan gehört zur Südseite der gewaltigen Gebirgzüge des Sagros. Die Subduktion bzw. das Abtauchen vom arabischen Plateau unter dem persischen Plateau ist der Grund für die Erhebung des Sagros-Gebirgszuges (Förster, H., 1978) (Abb. 5-3). Der Bereich verläuft in Richtung Nordwesten bis Südosten und fast senkrecht dazu im Süden, und Südwesten liegen die größeren Riftbildungen des roten Meeres die zur Ausdehnung der arabischen Platten beitragen. Diese Art der Krustenentwicklung verläuft über den Irak und Syrien bis zum Sinai in Jordanien.

Morphologische Regime im Südwesten des Irans wurden stark beeinflusst durch Störungen und auch vorkommenden von synclines und anticlines Strukturen. Solche Störungen sind dem zu Folge der Grund für das vorkommen von verschiedenen Rohstoffen, in verschiedenen Fazies.

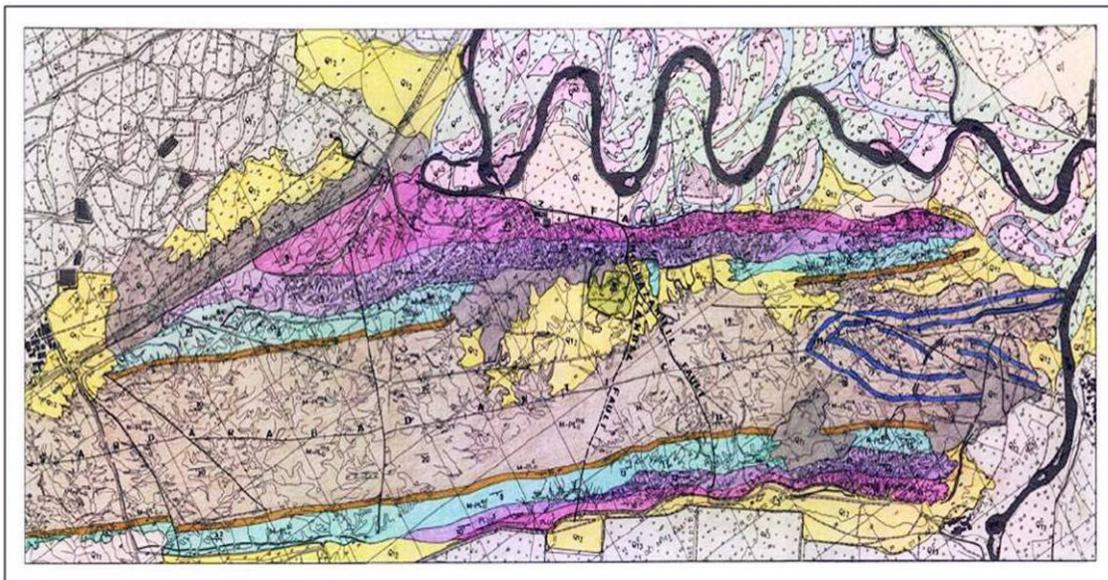
Die Erosion hat das Gebiet von Khouzestan in verschiedener Weise beeinflusst. Flüsse und ihre Überschwemmung, unterirdisches Wasser, und instabiler Grundwasserspiegel an der Grenze zu Oxidationszone, heißer und trockener Wind, Frost-Tau-Wechsel,

Salzlausscheidungen auf der Erdoberfläche sind die typische Erosionsverursacher in diesem Gebiet (Colman-Sadd, S. P., 1978; Alipour, K., Hushmandzadeh, A., 1997).

Eines der wichtigsten geologischen Merkmale im Untersuchungsgebiet ist der Fluss „Dez“. Der „Dez“ beginnt an der Südseite der Zagrosskette, durchbricht diese in einer Schlucht, fließt weiter durch Khouzestan und erreicht an der Grenze Iran und Irak den persischen Golf. Čogā Zanbil steht in etwa 7 km entfernt von einem der größten Mäander des „Dez“ (Abb. 5-4). Das beweist, dass die Erde im Allgemeinen auf der Seite zu Čogā Zanbil löslicher ist als an anderen Orten. Auf diese Weise kann die Entstehung von Salzdiapieren unter dem Bau von Čogā Zanbil erklärt werden. Diese Aufwölbung kommt durch den Teilweise hohen Gehalt an Salzen in diesem Gebiet zustande.



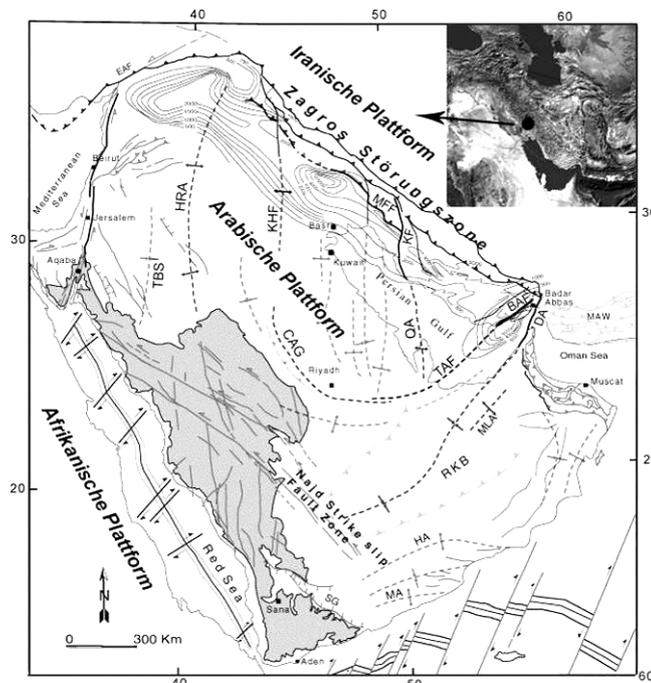
**Abbildung 5-3.** Abtauchen der arabischen Platte unter die persische Platte, nach Förster, H., 1978.



**Abbildung 5-4.** Allgemeiner geologischer Überblick der Khouzestan-Region und Verlauf des „Dez“ Flusses. Das Čogā Zanbil Areal ist in der Bildmitte in grün dargestellt worden.

## 5.2.2 Beschreibung der Geologie des Untersuchungsgebietes

Der Iran ist mit einer Fläche von etwa 1,6 Mio. km<sup>2</sup> ein Teil des großen alpin-mediterranen Orogengürtels. Der Zagros Gebirgszug der aus einer Serie ultramafischen, und mafischen Gesteinen besteht, und am Rande des Berges in der Wüste Khuzestan von Sedimente, und Kalkführende Formationen bedeckt worden ist, kann als Beispiel hierfür angeführt werden (Stöcklin, J., 1968). Nach Stöcklin setzt auf dem präkambrischen Grundgebirge die Bildung einer weitaus greifenden Plattform-Bedeckung ein, die als Fortsetzung des arabischen Schildes gedeutet wird. Während des Paläozoikums betrafen hauptsächlich epirogenetische Bewegungen die gestammte Region, die durch epikontinentale Sedimentation gekennzeichnet ist. Die Bildung kleiner Störungen erfolgt nach dem Auftauchen des arabischen Schildes. Hier schließen sich allochthone Gesteinskomplexe, die in der oberen Kreide auf die arabische Tafel verfrachtet wurden, an (Glennie K. W., et al. 1973; Colman-Sadd, S. P., 1978). Hierdurch kam es zur Bildung komplexer Massen von Melange Formationen (Colman-Sadd, S. P., 1978). A. Bahroudi und H. A. Koyi, 2004 behaupten, dass im ersten Stadium zwei Typen von Sedimentationsbecken durch kontinentale Kollision vorkommen, nämlich viskose Becken, und fraktionierte Becken (Abb. 5-5). Solche Sedimentationsvorgänge beanspruchen die vorkommenden Gesteinsformationen die im Laufe der Diagenese zustande gekommen sind.



**Abbildung 5-5.** Übersichtskarte der Lage der Zagros-Störungssysteme über die gesamte Iranische Plattform, und ihre Auswirkung auf die arabische und die afrikanische Plattform (Bahroudi, A. et al., 2004, Marine and Petroleum Geology).

Die Lage von Khouzestan gehört zum fraktionierten Becken, wobei womöglich Marine Evaporite vorkommen, die demzufolge eine Salzbildung verursachen können. Eine der wichtigen charakteristischen Eigenschaften bei solchen Formationen ist das Vorkommen von biochemischen Carbonatlagerstätten. Aufgrund der Zugehörigkeit der iranischen Plattform zum Urozean Tethys vor 2 Mio. Jahren, werden solche hohen biochemischen Carbonatlagerstätten durchaus erwartet. Erst ab der obersten Trias kommt es zur stratigraphisch nachweisbaren Zunahme epiorogener Aktivitäten, die als Beginn der alpidischen Orogenese gedeutet werden. Diese alpidische Orogenese ist im Iran zweiteilig. Diese Zweiteilung ist zugleich Ursache der geologisch–tektonischen Differenzierung des Landes in einen konsolidierten Zentraliran und einen labileren Rand des Irans. Sowohl an der Wende Jura/Kreide als auch zwischen Unter- und Oberkreide sind insbesondere im Raum Kerman–Bafgh–Yasd eindeutige Hinweise auf starke Intrusion von Graniten-Dioriten in damit verbundenen Faltungen nachweisbar. Diese jungen Faltungen bevorzugen die Isolierung des zentraliranischen Kerns, der allseits von Brüchen, Senken und Störungen begrenzt ist und damit deutlich gegen den Rand des Irans abgehoben wurde. Die alttertiäre Auffaltung der Randsäume, die zugleich die unbestritten stärkste Phase der Gebirgsbildung darstellt, erfasst aber weder den zentraliranischen Kern noch die Außenzone des Sagros und die nord- bzw. ostiranischen Ketten.

Die Kollision der arabischen und persischen Platten im oberen Miozän hat nicht nur zur Auffaltung des Sagros geführt, sondern ist auch für die zahlreichen Vulkanitmassiven des zentraliranischen Kontinents verantwortlich. Die bis heute anhaltende Unterschiebung der arabischen Plattform unter die persische Platte ist schließlich auch für den rezenten Vulkanismus verantwortlich (Bahroudi, A., Koyi, H. A., 2004).

#### **5.2.2.1. Stratigraphische Zonen, und Fazies des Gebietes**

Zur Beschreibung der geologisch-stratigraphischen Lage des Untersuchungsgebietes wurden im Jahr 2003 und 2005 zwei Kartierungsexpeditionen durchgeführt, die geologisch-stratigraphische Karte des Gebietes vervollständigten (1:25000, 1:2000) (Malek-Abbasi, A., 2003). Die geologisch-stratigraphischen Geländeuntersuchungen beweisen, dass die Untersuchungsgebiete auf einer Zone liegen die von den Sedimenten aus dem Zeitraum des Permian bis zum Miozän aufgedeckt worden sind. Die geologischen Formationen von Susa, und Haft Tappeh beweisen ihre Zugehörigkeiten zur Sagros-Hauptstörung, und bestehen hauptsächlich aus alluvialen sowie fluvialen Sedimenten. Die Stratigraphischen Bohrkerne geben Hinweise auf die Darstellung des vorkommenden Materials in jener Formation auf der Erdoberfläche. Die Störungen auf dem Gebiet geben

Hinweise auf zwei verschiedene Gesteinssysteme. Als Erstes das so genannte Ausgangsgesteine (engl.: Resource Rock), und als Zweites das undurchlässige Deckgestein (engl.: Cap Rock). Solche geologischen Strukturen im Süden und Südwesten des Irans sind der Grund für das Vorkommen des bedeutendsten Öl-Reservoirs in der Region. In dem Zusammenhang werden wir die wichtigsten vorkommenden Formationen auf den Untersuchungsgebieten näher betrachten, um ein allgemeines Bild von Rohstoffquellen auf den Gebieten vervollständigen zu können. Die Formationen werden je nach Alter und Materialinhalt klassifiziert und haben eine große Bedeutung im Bezug auf die geologisch-mineralogische Entwicklung im Laufe der Zeit.

#### 5.2.2.1.1 „Agha Jari“ Formation

Die „Agha Jari“-Formation im Südiran ist bekannt durch ihre Konglomeratbildungen die zu Pleo-Pleistozäne 1,81 Ma gehören (Gradstein, F. M. et al. IUGS 2004). Diese Formation beinhaltet bestimmte Fossilien, so genannte „Pecten Vesseli“ (Stoneley, R., 1981). „Agha jari“ besteht aus rotem und grauem Sandgestein. Die Farbe der Formation variiert sich je nach  $Fe^{3+}/Al^{3+}$ -Anreicherung im Sandgestein. Solche Mélange-Formationen erscheinen auf der Oberfläche als Folge der Subduktionserosion. In der „Agha Jari“-Formation kommt als neuere Ablagerungen, bzw. Aufschlussprofil Gips in Vergesellschaftung mit Mergel vor. Die Gesteine werden als Kalkstein, und Chertarenit bezeichnet. Die Sedimentationsablagerungen werden, je nach Alter, von älteren bis neuen Epochen wie folgt beschrieben, und untergeteilt (Abb. 5-6):

- i) Mergel und Sandstein (M-Pla<sup>ms</sup>)
- ii) Mittlere Konglomerate (M-Pla<sup>c</sup>)
- iii) Neuere Sandstein und Konglomerate (M-Pla<sup>sc</sup>)

Regionale Verteilung von M-Pla<sup>ms</sup>-Stadien zeigen ein ziemlich einheitliches Aufschlussprofil auf der Erdoberfläche. Gips ist in manchen Bereichen dieser Formation als sekundär gebildetes Material zu sehen. Sekundärer Gips füllte die Öffnungen durch Rekristallisation, und bildet sich in den Hohlräume zwischen den Ablagerungen. Sekundärer Gips verursachte selbst auf der Oberfläche eine starke chemische Verwitterung zwischen verschiedenen Schichten. Die Konglomerate in den M-Pla<sup>c</sup>-Stadien deren Formation eine typische Abrundung zeigt die durch Transport zum Sedimentations-Becken verursacht worden ist. In dieser Schicht befinden sich sogar Gesteinsfragmente die am meistens aus Kalkstein, vulkanischen Gesteinen und auch biologischen Sedimenten (Muscheln) bestehen.

### 5.2.2.1.2 „Lahbari“ Formation

Lithologische Untersuchungen beweisen, dass diese Formation hauptsächlich aus Kalkarenit Gestein (matrixarmem Kalkstein), Silt und feinkörnigem Sandgestein besteht. In den mittleren Schichten kommen auch die feinen Ablagerungen von Gips mit Mergel vor, die als Ergebnisse alluvialer Sedimentation zustande gekommen sind (Aharoni, Y., 1967). Kalksteine kommen in der Formation sehr häufig vor und sind in vielen Fällen sogar in Form von Aufschlüssen auf der Erdoberfläche zu sehen. Die Farbe von Sedimenten in der „Lahbari“-Formation ist bräunlich bis rot, die durch chemische Verwitterung auf der Oberfläche sowie der Einfluss von unterirdischen Wassern auf der Oxidationszone zustande gekommen sind. Eine der wichtigen Ablagerungen in der Formation ist das Vorkommen von Tonstein. Eisenhaltiger Ton verursacht die rote Farbe bei der Formation, weil durch Materialbestand der Schichten hauptsächlich Eisen und Magnesium auf der Erdoberfläche transportiert werden könnten. Die „Lahbari“-Formation wird je nach Alter und Materialbestand in verschiedene Stadien wie Folgt untergeteilt (Abb. 5-6):

- i) Untere „Lahbari“ (Pl<sup>1</sup><sub>la</sub>)
- ii) Obere „Lahbari“ (Pl<sup>2</sup><sub>la</sub>)

Lithologie, Schichtung und Sedimentstrukturen bei der Formation liefern wichtige Informationen über das Vorkommen von tonhaltigem Material in diesem Gebiet das vermutlich zur Herstellung keramische Gegenstände benutzt wurden.

In den unteren „Lahbari“-Stadien (Pl<sup>1</sup><sub>la</sub>) verläuft der Übergang von altem Sandgestein zu neueren Konglomeraten kontinuierlich. In der Formation können die meisten Sedimentströmungen, die durch effektive fluviale Erosionen zustande gekommen sind, beobachtet werden. In der oberen Schicht der „Lahbari“-Formation sind die Ablagerungen von größeren Sandgesteinen zu bemerken. Bei den Sandsteinen in der Schicht werden sich die Korngrößen von unten nach oben (ältere zu jüngere) vergrößern. Auf der obersten Schicht werden die Kiesfragmente einander in einer kalkhaltigen Matrix verkittet. Psephitische Kiese (Korngröße,  $\varnothing \approx 1 \text{ mm bis } 2 \text{ cm}$ ) geben Informationen über ihre Diagenese. Zum einen zeigen sich schwache metamorphose Bedingungen (anhand mikroskopische Untersuchungen an Quarzkörnern) und zum anderen ist die abgerundete Form der Körner ein Zeichen für den Transport zum Sedimentationsbecken.

### 5.2.2.1.3 Quartär Formation

Quarthärnere Formationen kommen auf den Arealen um den Tempel am meisten vor, die sich allerdings durch Verwitterung aufgeschlossen haben (Abb. 5-6). Die wichtigsten vorkommenden quartäreren Formationen sind anhand ihrer lithologischer Merkmale, der Schichtgeometrie und dem Kontaktbereich zwischen den Schichten kartiert, und dem zu Folge studiert.

- i) Ältere Trias ( $Q^{t1}$ )
- ii) Junge Trias ( $Q^{t2}$ )
- iii) Abgewaschene Kanalhänge ( $Q^5$ )
- iv) Jüngere Trias ( $Q^{t3}$ )
- v) Jüngste Alluviale Sedimente ( $Q^{t4}$  und  $Q^{al}$ )

Lithologische Daten beweisen das Vorkommen von Konglomeraten und grobkörnigem Sandgesteine die sich gegenseitig in einer feinen carbonatischen Matrix befestigt haben. Vertikalprofile der Schichten beweisen, dass die älteren Schichten auf die neueren abgelagert worden sind. Die Kiesaggregate sind wenig abgerundet, da sie dem zu Folge durch die Nähe zu den abgetragenen Quellen schlecht sortiert worden (Stöcklin, 1968). In der Gegend um den Tempel Čogā Zambil wird diese Schicht kaum beobachtet, weil sie witterungsanfällig ist ( $Q^{t1}$ , Abb. 5-6).

Die jungen Triassedimente sind hauptsächlich aus Silt, Sand, Mergel und Ton aufgebaut. Der Mineralbestand von ausgewählten Stellen ist in einer nicht festen Matrix gebunden. Die Korngröße bei den Schichten ist sehr variabel und eine einheitliche Korngröße kann nicht ermittelt werden. Die ungefähre Schichtdicke bei  $Q^{t2}$  beträgt 2 bis 3 m und in manchen Fällen wo diese Schicht auf die „Agha Jari“-Formation aufschießt, steigt die Schichtdicke auf etwa 9 m.

Einen guten Aufschluss der Formation ( $Q^5$ ) auf der Erdoberfläche liefern die Schichten, die die beiden Seiten der Straße zu Čogā Zambil bilden. Die lithologischen Eigenschaften bei der jüngeren Trias ( $Q^{t3}$ ) sind ziemlich ähnlich wie bei der älteren ( $Q^{t2}$ ). Die Korngrößen in der  $Q^{t3}$  Fazies sind kleiner als die in der  $Q^{t2}$ . Die Sedimentationsgeometrie bei der Formation  $Q^{t3}$  zeigt einen tieferen Level als der  $Q^{t2}$ , weil sich solche Strukturen hauptsächlich zwischen der ersten und zweiten Mauer um den Tempel und innerhalb der beiden Mauern befanden, sind dort am meisten Siedlungen gebaut worden. Die sedimentäre Abfolge ist dem entsprechend total zerstört worden. Jüngste alluviale

Sedimente sind am häufigsten am Rande aller drei Mauer um den Tempel zu sehen. Diese sind die neueste Sedimentationsfolge um das Gelände und sie werden noch produziert (Connan, P. J., et al. 1996). Genetisch gesehen besteht der Mineralbestand der Formation aus Silt, Sand und Tonmineralen. Die Sedimentationsabfolge ist am besten in den Wassergräben und am Rande der Stadtmauer zu vermessen. Die Formation wurde in  $Q^{t4}$  und  $Q^{al}$  untergeteilt, die zwar gleichen Alters sind, aber lithologisch-genetisch gesehen aus verschiedenem Sedimentbestand bestehen.

### 5.2.3 Tektonisches Regime

Für die Interpretation der Sedimentations- und Ablagerungsvorgänge sollten die Faltungen, Rutschungen und Deformationen auf dem Gelände vermessen werden. Wie oben beschreiben ist die Gegend von der Provinz „Ahvaz“ durch Subduktion von der persischen und der arabischen Platte und der daraus folgenden Aufhebung der Zagrosbergkette beeinflusst worden sind. Als Ergebnisse solche Bewegungen kommen zwei Gruppen von Störungen vor: Čogā Zanbil-Störung und „Dez“-Störung (Connan, P. J., et al. 1996).

Die letzte tektonische Bewegungen sowie der Vulkanismus gehen bis zum Ordovizium ( $478.6 \pm 1.7$  Ma) zurück. Die Gebirge verlaufen in Richtung Nordwest bis Südost, und die kleinen Faltungen folgen der Nord-Süd-Richtung. Die vorkommenden Faltungssysteme sind symmetrisch und bilden meistens die Form von Anticline. Die Fallenwinkel bei denen betragen mittelmäßig bei  $40^\circ$  Südosten Irans. Solche Faltungen verursachen Flussbecken die durch die leicht lösliche „Agha Jari“-Formation weiter auf den regionalen Bereich verlaufen. „Dez“ fließt nach dem genannten Konzept auf der Ostseite des Tempels (Abb. 5-4).

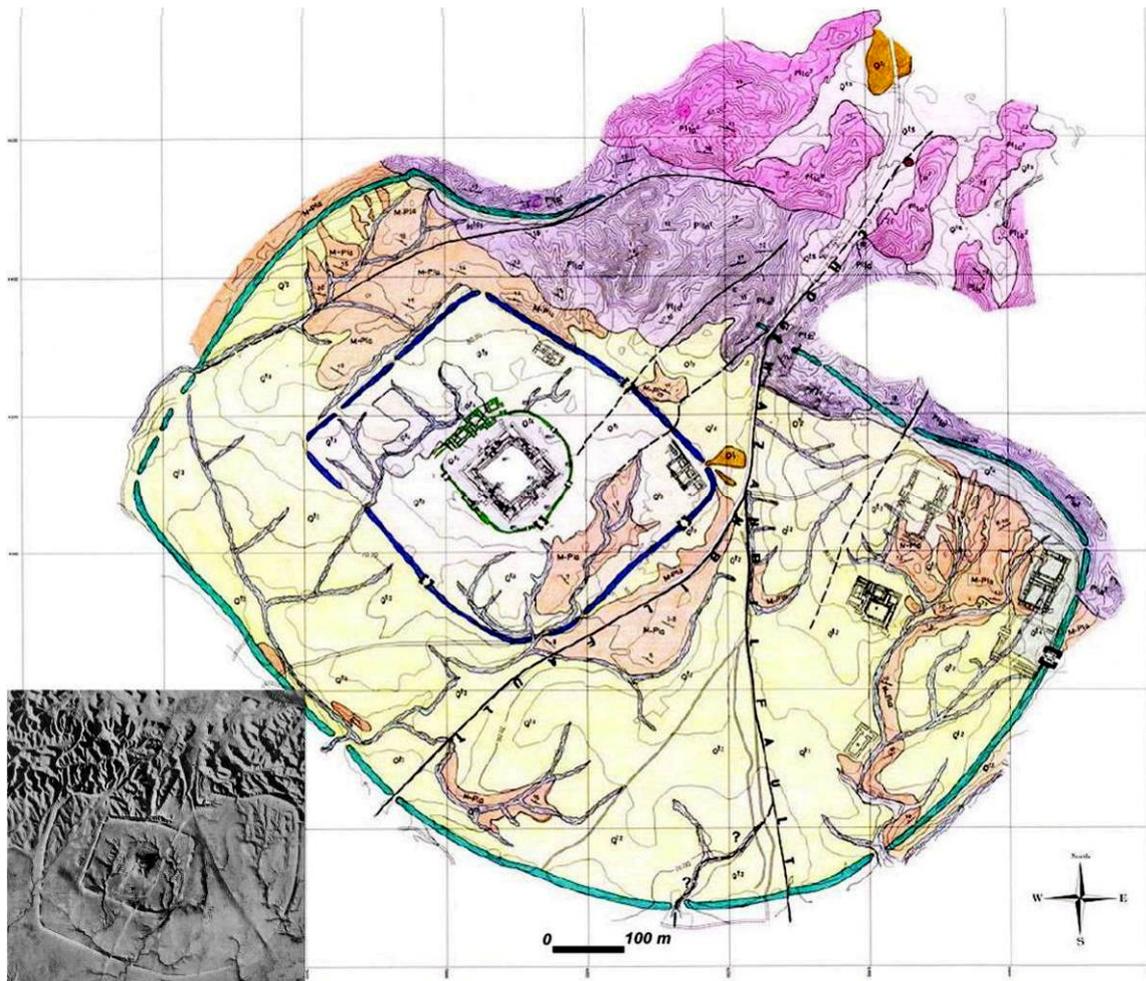
Durch Vermessungen im Laufe unsere Geländeuntersuchungen am Rande der zweiten Stadtmauer wurde eine Versetzung von ca. 1,5 m gemessen. Das solche Versetzungen auf Grund der tektonischen Bewegungen verursacht worden sind, ist noch eine Hypothese. Durch die Altersbestimmung von Sedimenten, kann man davon ausgehen, dass dort etwa 2500 v. Chr. ein Erdbeben messbar gewesen sein müsste. Ansonsten sind solche Bewegungen durch Rutschfalten interpretierbar. Rutschfalten bilden sich wenn die stark krümeligen Sedimente in Hanglage des Faltungssystems instabil werden und durch gravitative Eigenschaften des Sedimentsbestandes abgeglitten sind.

In solchen Fällen ist eine Korrektur von den tektonischen Störungen nötig. Dies wird durch die Messung von Faltenwinkel und Übereinstimmung über die Azimut-Richtung der Mauer verwirklicht. Die Stelle liegt auf der Südseite der zweiten Stadtmauer. Solche Rutschablagerungen sind auf der Nordseite des Tempels auch bemerkbar (Abb. 5-6).

#### 5.2.4 Marine Evaporite und Salzdiapiren

Um die Gegend von Čogā Zambil werden die Strukturen von Salzdiapiren bzw. Salzstöcken gesehen. Solche Strukturen geben Hinweise auf die marinen Evaporite, die durch die Beeinflussung der Metamorphose auf dem Gebiet verursacht worden sind. Solche Strukturen geben zusätzliche Informationen über Materialumwandlungsprozess auf dem Gebiet. Cl-Gehalt wird aus der Umgebung bedrängt. Chlorid-haltige Verbindungen wie  $MgCl_2$  sind in der Lösung und durch Transport durch die Spalten zustande gekommen und ebenso auf der Erde nachweisbar gewesen sein könnten.

Der voluminöse Gehalt an Alkali- und Erdalkali-Chloriden im Südwesten des Irans ist durch ausgetrocknetes Meereswasser aus dem Urozean Tethys am Ende von Cenomanian ( $99,6 \pm 0,9$  Ma) verursacht worden. Die sind dann im Laufe der geologischen Zeit durch die Verdunstung im Boden angereichert worden (R. Stoneley, 1981). Der hohe Gehalt an Carbonaten auf dem Gebiet ist auch durch Meereswasserverdunstung und der Carbonatausscheidung nachvollziehbar. Nach der Carbonatausscheidung und hohe Gehalt an Sulfaten in aridem (trockenem) Klima kann die Bildung von Gips erwartet werden. Als Folge solcher Ablagerungen wird eine dünne Schicht aus Anhydrit auf dem Gipsvorkommen gebildet, was in der Umgebung von Čogā Zambil nachweisbar ist.



Era und Epoch		Symbol	
QUARTÄR	HOLOCÄN		Neue Alluviale sedimente bestehen meistens aus Sand, Silt und Kies.
			Alluviale Anhäufung aus Sand, Silt, und Ton aus der Umgebung, und feines Korrosionmaterial von dem Bau.
			Akkumulationsbereich von neuen alluvialen Sedimenten die hauptsächlich aus feine Gesteinaggregate, Sand, und Gips bestehen.
			Sekundäre Sedimentation von alluviale Ablagerungen aus Gips, und Kies.
			Akkumulationsbereich von neueren Sedimenten in sehr kompaktes Gefüge aufweisen, und aus größeren gesteinsaggregaten bestehen.
			Ältere alluviale Sedimente aus Konglomeraten, und grob kornigen Sand.
TERTIÄR	NEOCÄN MIOPLIOZÄN		Verwitterungsneubildung aus Kies, Konglomerat, und Ton.
			Abwechslung zwischen Gipsablagerungen, und Kies.
			Ablagerung von den grauem Sand, und Ton mit alluvialem Gips.

Abbildung 5-6. Geologische Karte des Gebietes und die vorkommenden Formationen. Skala 1:100000

### 5.3 Archäologische Besonderheit der elamischen Keramik

Insgesamt wurden 147 Stücke von Keramiken, Scherben, Vasen zusammengetragen. Makroskopische Beobachtungen der mineralischen Magerungen beweisen dichte Gefüge und in manchen Fällen einen nicht rauen Oberflächencharakter. Die elamischen Keramikstücken sind von der Typologie her sehr unterschiedlich, und werden wie folgt klassifiziert;

- 1) Keramikscherben ohne Zeichnungen auf der Oberfläche mit einfacher Form. Die Farbe solcher Stücke ist grau, grün und gräulich-grün.
- 2) Keramikscherben mit grünlich-pinker Farbe, und Zeichnungen als diagonale Linien.
- 3) Keramikscherben mit einfacher Form. Die Zeichnungen zeigen ein Art Druckeinfluss auf der Oberfläche des Stückes. Keramikstücke bestehen aus Ton, Schlamm und Sand. Die Farbe variiert von gelbpink bis grün, grau.

Die Keramikscherben in Čogā Zanbil kommen in verschiedenen Formen (Krüge Kannen, Vasen etc) vor. Hauptsächlich ist die Farbe hell, die makroskopische Porosität in solchen Keramiken ist gering, und deswegen sind sie ziemlich fest. Die Keramiken wurden je nach der Verwendbarkeit zu verschiedene Formen verarbeitet. Das sind vor allem lange Scherben, Krüge, Kannen, und Vasen die eine gerundete Form haben, die im oberen Teil nach außen abgeformt, und im unteren Teil flach geformt sind. Unter dem archäologischen Fundgut dominieren Kannen, Krüge und Vasen. Diese Keramikscherben aus den beiden Gebieten von Čogā Zanbil und Haft Tappeh wurden je nach ihrer Funktionalitäten in der Tabelle 5-3 eingruppiert. Zur Beprobung wurden Keramikscherben aus allen Grabungsflächen sowie im Museum archivierte Objekte ausgewählt. Die Keramikscherben wurden anhand typologischer Merkmale und Farben klassifiziert und beschrieben. Die Farbe der Scherben ist mit Hilfe der Munsell'sche\* Farbtafel beschrieben worden. Zur Farbbestimmung wurde neben der Wandungsfarbe auch der Bruch hinzugezogen. Durch archäologische Datierung der Keramiken Anhand ihrer Typologie und Oberflächenfarbe können die Fundstücke der elamischen sowie mittel-elamischen Epoche (1300 – 1500 v. Chr.) zugeordnet werden.

- 1) Keramiken von 14. Jh. v. Chr.: Bei den Proben handelt es sich um die älteste Keramikstücke aus Haft Tappeh. Die Form bei solchen Funden bleibt gleich aber die Farbe variiert sehr stark von weiß (8/2), hellolivgrün (6/3), rötlichgelb (6/8), gelb (8/6) bis pink

---

\* Die Munsell'sche Farbtafel wurde nach dem Künstler Alfred H. Munsell benannt. Durch diese Methode (veröffentlicht 1898-1905) wird eine einheitliche Einteilung der Farben anhand von Farbton, Sättigung und Grauwert des Lichts ermöglicht.

(7/4). Auf der Oberfläche sind Spuren von Schamott erkennbar, und in manchen Handstücken sieht man schwarzen Flecken auf der Oberfläche die meistens eisenmagnesiumhaltige Aggregate sein könnte.

2) Keramiken von 11. bis 12. Jh. v. Chr.: Die Proben weist eine sehr poröse Oberfläche auf. Die Farbe variiert zwischen pink (7/3) und braun-gelb (6/6).

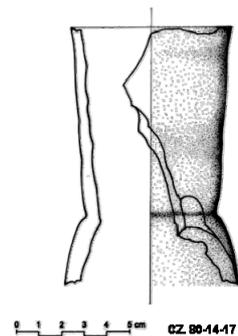
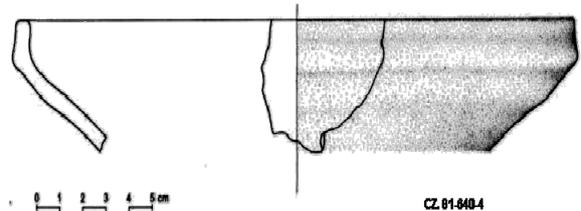
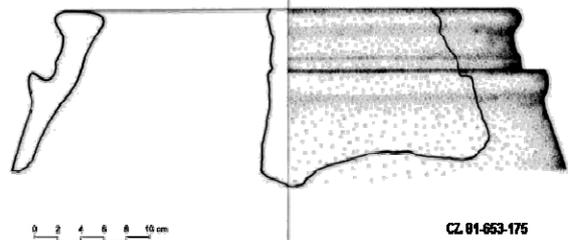
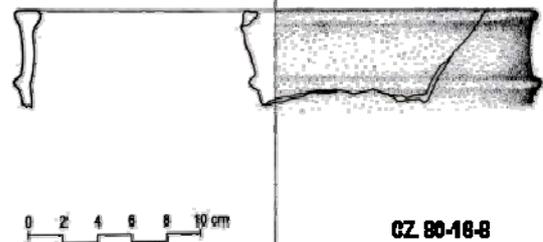
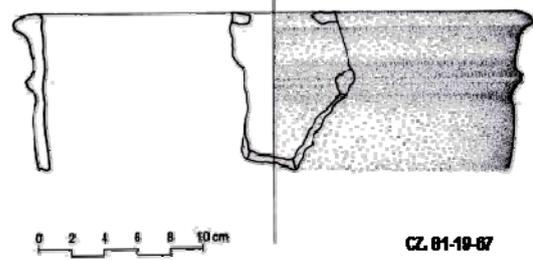
3) Die Keramiken von 7. bis 10. Jh. v. Chr.: Die Keramikscherben weisen sehr variable typologische Merkmale auf. Die Farbe variiert sich von hellgelb (7/3) bis gelb (8/1) und dunkelgelbbraun (6/6) bzw. pink (7/1) bis zu dunkelbraun (5/3). Die Oberflächen sind porös mit fein verteilten Mineralaggregaten. In manchen Stücken sind Spuren von sekundärer Salzbildung als weißen Flecken auf der Oberfläche erkennbar.

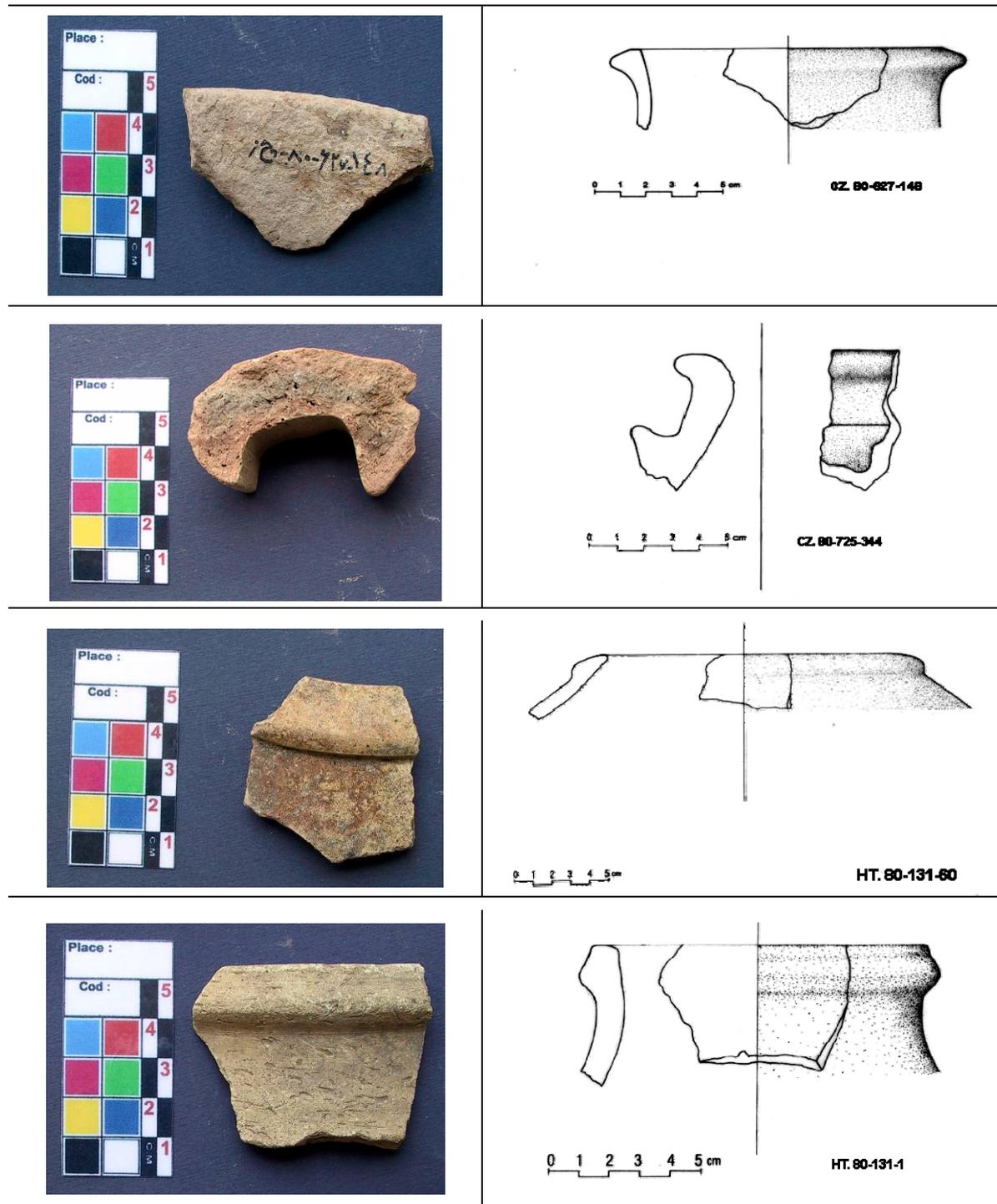
4) Keramiken von 7. bis 8. Jh. v. Chr.: Die Gefäße weisen einen einheitlich gebrannten Randbereich auf Scherben auf. Auf der Oberfläche ist meistens eine feine Schamottsicht zu erkennen, die eine gewisse Änderung der Farbe innerhalb der Bruchfläche verursachen. Die Änderung ist von innen nach außen von hell olivgrün (6/3) bis braun (5/3) im Kern, und bis zu pink gelblich (8/2) auf der Außenseite variabel. Die Keramiken haben allgemein keine Zeichnungen, einfache Formen, und raue Oberflächen.

5) Keramiken von 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr.; Diese Stücke gehören hauptsächlich zurzeit der die Parther in Čogā Zanbil besiedelten (B. Mofidi Nasrabadi, 2003). Die parthischen Keramiken sind im Unterschied zu den Restproben dick und wenig porös. Die Farbe variiert von pink-weiß (8/2) bis zu hellrot (8/3). Die Stücke zeigen in vielen Fällen eine feine Glasur. Die Oberflächen dieser Stücke wurden mit der Drehscheibe behandelt, und somit verbessert. Die Stücke mit mineralischer Magerung zeigen sogar makroskopisch verschiedene Korngrößen von Quarz und Granitbruchstücke auf der Oberfläche.

Einer Übersicht über die Art und Form von Keramikstücken aus dem Untersuchungsgebiet zeigt die Abbildung 5-7. Solche Zeichnungen geben Hinweise auf die Größe und Typologie des Stückes, und so wird letztlich eine allgemeine Darstellung der Keramikerzielt.

Für eine optimale makroskopische Bestimmung, sind die Untersuchungsmaterialien je nach Erhaltungsgrad, Bemalung, Form und Aufbau beachtet worden (siehe Anhang I-2). Die Auswahl ist nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Magerung, durchgeführt worden, sondern auch die Merkmale der Oberflächenbehandlung, des abgenutzten Rohstoffs und die Brenntemperatur wurden berücksichtigt. Die Keramikstücke stellen sich nach tabellarischer Darstellung (Tab. 5-3) als Lippe, Rand, Fuß und Bauch eines großen offenen Gefäßes, Schüssel, Flasche, Vorratsgefäß, Schale und Krug dar.





**Abbildung 5-7.** Darstellung einiger der zu untersuchenden Keramikscherben aus Čogā Zanbil und Haft Tappeh.

**Tabelle 5-3.** Probenverzeichnis, gegliedert nach archäologischer, chronologisch funktioneller Gruppierung, Warengruppe, Scherbenart und Kodierung.

<b>Funktionaler Kriterien</b>	<b>Anzahl</b>	<b>Kodierung</b>	<b>Archäologische Datierung</b>
<b>1. Haft Tappeh</b>			
1.1. Große Flasche	9	H.T. 80-131-1 H.T. 80-131-6 H.T. 80-131-8 H.T. 80-131-10 H.T. 80-131-21 H.T. 80-131-23 H.T. 80-131-37 H.T. 80-131-63 H.T. 80-131-69	14. Jahrhundert v. Chr. 14. Jahrhundert v. Chr.
1.2. Töpfe	2	H.T. 80-131-60 H.T. 80-131-75	14. Jahrhundert v. Chr. 14. Jahrhundert v. Chr.
1.3. Großes offenes Gefäß	13	H.T. 80-131-50 H.T. 80-131-59 H.T. 80-131-81 H.T. 80-131-82 H.T. 80-131-91 H.T. 80-131-97 H.T. 80-131-160 H.T. 80-131-202 H.T. 78-1,12 H.T. 78-1,1 H.T. 78-1,2 H.T. 78-1,25 H.T. 78-1,34	14. Jahrhundert v. Chr. 14. Jahrhundert v. Chr. 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr.
1.4. Vorratsgefäß	5	H.T. 78-1,5 H.T. 78-1,17 H.T. 78-1,18 H.T. 78-1,24 H.T. 78-1,7	2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr.
<b>2. Čogā Zambil</b>			
2.1. Schüssel	4	C.Z. 81-15-2-7 C.Z. 81-588c-325 C.Z. 80-652-80 C.Z. 81-19-67	11. bis 12. Jahrhundert v. Chr. 11. bis 12. Jahrhundert v. Chr. 9. bis 10. Jahrhundert v. Chr. 9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
2.2. Große Flaschen	1	C.Z. 80-16-6	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
2.3. Großes offenes Gefäß	11	C.Z. 81-14-12 C.Z. 81-588c-338 C.Z. 81-720-161 C.Z. 80-14-35 C.Z. 80-14-42 C.Z. 80-14-44 C.Z. 80-16-8 C.Z. 81-19-66 C.Z. 81-588c-349 C.Z. 81-19-85 C.Z. 81-653-175	11. bis 12. Jahrhundert v. Chr. 11. bis 12. Jahrhundert v. Chr. 9. bis 10. Jahrhundert v. Chr. 7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.

<b>Funktionaler Kriterien</b>	<b>Anzahl</b>	<b>Kodierung</b>	<b>Archäologische Datierung</b>
2.4. Vorratsgefäß	11	C.Z. 80-14-36	11. bis 12. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 80-16-17	11. bis 12. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 80-725-437	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 80-628-2	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-588c-510	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 80-628-48	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-588c-382	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-588c-306	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 80-725-344	7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-652-131	7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-724-61	7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.
2.5. Becher	3	C.Z. 80-14-17	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-14-6	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 80-627-34	9. bis 10. Jahrhundert v. Chr.
2.6. Schale	2	C.Z. 81-640-4	7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.
		C.Z. 81-640-56	7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.
2.7. Krüge	1	C.Z. 80-627-148	7. bis 8. Jahrhundert v. Chr.

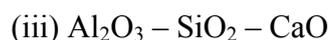
## 5.4 Elementanalytische Untersuchungen

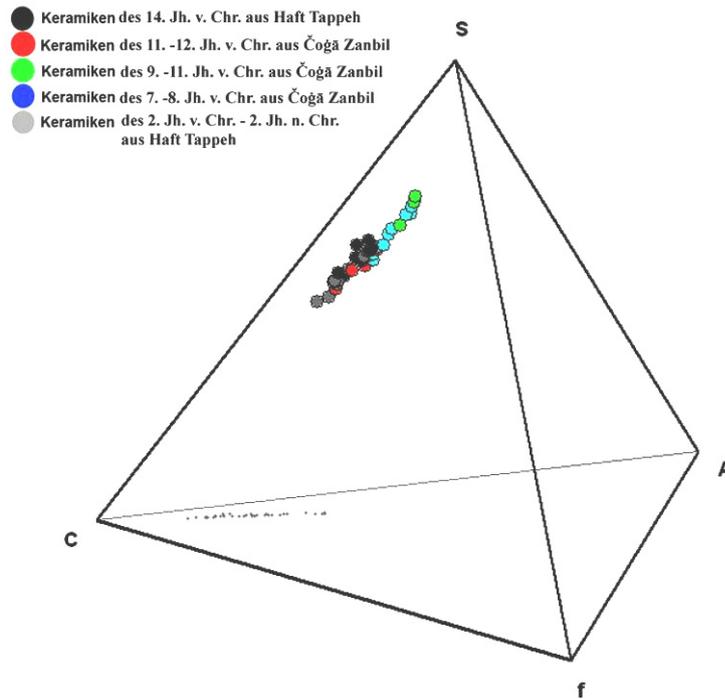
### 5.4.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

#### 5.4.1.1 Allgemeine chemische Zusammensetzung (System SCAf)

Die Verteilung der Elemente in den Keramiken weisen je nach Ort der Herstellung bestimmte typische örtliche Merkmale auf. Bestimmte Rohstoffe wie Sand bzw. kieselensäurehaltige Bestandteile, Tonerde und Calcium-/Magnesiumcarbonate sind bei der Keramikherstellung im Laufe des Brennprozesses an festkörperchemischen Reaktionen beteiligt. CaO kann in der keramischen Matrix im Laufe des Brennprozesses durch Neubildung angereichert werden (Peters, T. J., Jenni, I. P., 1973). Solche Neubildungen sind abhängig vom Herstellungsprozess und insbesondere den Rohstoffressourcen. Daher wird resultierend aus der Rohstoffzusammensetzung die Gruppierung der keramische Fundgute im Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{MgO})$  erfolgen.

Eine wichtige Komponente im keramischen System ist  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Eisen liegt mit beiden Oxidationsstufen abhängig von der Verfahrenstechnik vor. Eisen(III)-Verbindungen werden als kolloidale feindisperse Anhäufung bei reduzierenden Bedingungen aus oxidischen Phasen zum Beispiel Hämatit oder Spinell (Magnetit) gebildet. Eisen(II) kann im Laufe des Brandes in den Strukturen von Calcium-Magnesiumsilikate eingebaut werden. Auf diesem Grund wird Eisen nicht mit der Summe CaO und MgO berechnet, was letztendlich den Fehler bei den Berechnungen der chemischen Zusammensetzung der Keramik vermindert. Damit die Rolle des Eisen(II/III) nicht unberücksichtigt bleibt, wird die allgemeine chemische Zusammensetzung im Tetraederdiagramm dargestellt (Keesmann, I., Hauptmann, A., Bachmann, G., 1984). Die Tetraederflächen zur Beschreibung der quaternären Verteilung der auf die Molzahl normierten Hauptoxidgehalte sind wie folgt definiert (Abb. 5-8):





**Abbildung 5-8.** Allgemeine Chemische Zusammensetzung der Keramikscherben. Die chemische Zusammensetzung ist in Anbetracht allgemeine Variation der beteiligten Oxide ins Gefüge als Molzahlen berechnet.

$$A = \text{Al}_2\text{O}_3, S = \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5, C = \sum \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \text{ und } f = \sum \text{Fe}_x\text{O}_y.$$

$$\text{Molzahl} = \frac{m_A (\text{W}\%) / M_A (\%)}{\sum_D^A m_{A-D} (\text{W}\%) / M_{A-D} (\%)} \times 1000$$

Die Variation der chemischen Zusammensetzung ist im Wesentlichen von der Menge an  $\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$  abhängig. Der  $\text{CaO}$ -Gehalt nimmt mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ab (Abb. 5-8). Auf der anderen Seite kann man beobachten, dass der  $\text{FeO}$ -Gehalt sehr stark vom  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt abhängig ist und mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt abnimmt. Das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{CaO}$  gibt Hinweis auf den Gesamtkalkgehalt einer Probe.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anreicherung ist in den Proben abhängig von dem benutzten Tonmaterial für die Scherben. Spurelemente wie  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}$  und  $\text{Pb}$  kommen sehr selten im Untersuchungsmaterial vor. Diese zeigen keinen großen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Keramikscherben, da diese in der Kristallstruktur von Silicate (Pyroxene) sowie Tonmineralen (Smektit) gebunden sind. Als wichtige Begleitelemente kann man  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  im Gefüge erwähnen. Diese Alkali-elemente werden überwiegend durch Plagioklase und Kalifeldspäte eingebracht. Die chemische Zusammensetzung der Feldspäte ist von dem Ausgangsmaterial ihres Tonreservoirs bzw. gesteinsbildenden Magerungen abhängig.

### 5.4.1.2 System CaO – MgO – (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>+MnO)

Die unterschiedliche Zusammensetzungen der Keramikproben ist in der Abbildung 6-2 in einer anderen einfacheren Form darstellen (System CaO – MgO – (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>+MnO)). In diesem Zusammenhang spielen die in der Matrix vorkommenden Pyroxene eine wichtige Rolle. Die geben Hinweise über das verwendete Rohstoffreservoir. Die Pyroxene sind auf Grund ihrer hohen Temperaturstabilität die am besten erhaltenen kristallinen Phasen. Dies liefert einen weiteren Hinweis zur Rekonstruktion der Technik. Die Pyroxene sind neben Plagioklasen und Alkali-Feldspäten als so genannte „Thermometer“ im Keramiksystem anzusehen (Gasparik, T., 1990). Die chemische Zusammensetzung dieser Minerale variieren je nach Temperatur und dem Stabilitätsbereich der Phasen (abhängig von  $f\text{CO}_2$  oder  $f\text{O}_2$ ). Daher werden grundsätzlich zwei bestimmte Gruppen beobachtet (Abb. 5-9).

Pyroxene kommen häufig durch Rohstoffe bzw. Magerungsmaterial in der Matrix vor und zeigen keinen guten Aggregataufbau auf Grund des Sinterungsprozesses. Die chemische Zusammensetzung variiert hauptsächlich je nach CaO-, MgO-Gehalt. Nach der Sinterung weisen sie zumeist ein xenomorphes Erscheinungsbild auf und zeigen starke Anisotropie. Dies führt zugleich zu starken Interferenzfarben in den Schnittlagen parallel zur (100)-Fläche bei den augitischen- und parallel zu (100), (110), (010) bei den diopsidischen Zusammensetzung (Abb. 5-9).

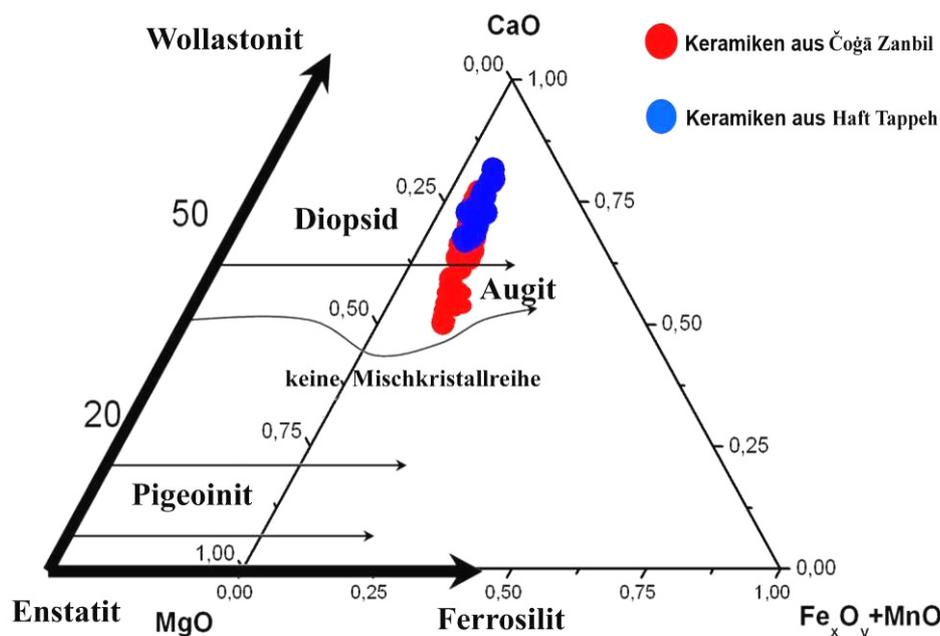


Abbildung 5-9. Chemischer Zusammensetzung der Pyroxene in Abhängigkeit des CaO-, MgO- und FeO+MnO-Gehalts. Angaben in Mol.

#### **5.4.1.2.1 Pyroxene der Gruppe I.**

Zu dieser Gruppe gehören die Pyroxene mit höherem CaO- und niedrigerem FeO-Gehalt. Diese Gruppe ist den diopsidischen Pyroxenen zuzuordnen. Die Pyroxene zeigen selten hohe MgO-Gehalte jedoch an manchen Stellen deutlichen Zonarbau, der durch Ionendiffusion im Laufe des Sinterprozesses zu Stande gekommen ist. Der zunehmende Gehalt von SiO<sub>2</sub> zu Metalloxiden (MgO, FeO, CaO) in der Matrix deutet an, dass die Pyroxene im Glas kristallisiert worden sind oder durch die mangelhafte Sinterung zustande gekommen sind (Abb. 5-10).

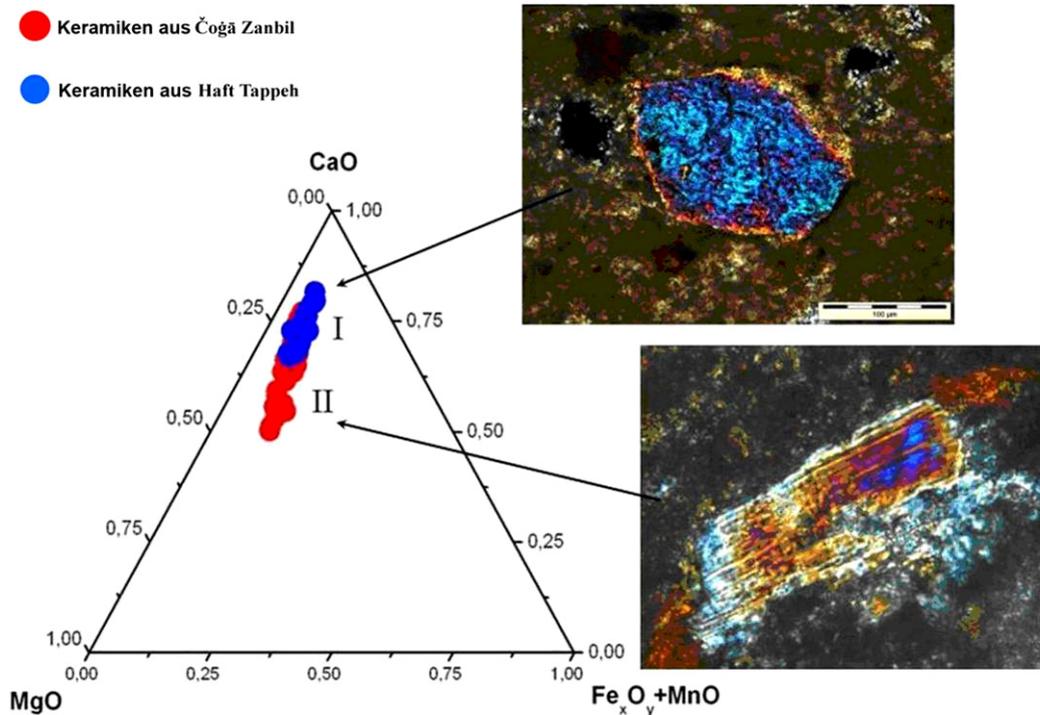
#### **5.4.1.2.2 Pyroxene der Gruppe II.**

Zur Gruppe II gehören die Pyroxene die höhere Variation zwischen den Hauptkomponenten zeigen. Der MgO-Gehalt der Gruppe II ist so hoch, dass nicht die diopsidische Zusammensetzung sondern die augitische Zusammensetzung vorliegt (Abb. 5-9). Aus der chemischen Zusammensetzung der Matrix geht hervor, dass es sich dagegen bei der Gruppe II nahezu um eine Diopsid-Hedenbergit-Augit Mischkristallreihe handelt (Abb. 5-10).

#### **5.4.1.2.3 Melilithe**

Melilithe in natürlich vorkommenden Gesteinen werden in allgemeinen als Minerale der Mischkristallreihe zwischen Åkermanit Ca<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) und Gehlenit Ca<sub>2</sub>Al(SiAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) betrachtet. Melilithe bilden sich in der Regel in CaO-reiche Matrix, die aber auch genügend SiO<sub>2</sub> während dem Sinterprozess enthalten. In den kalkhaltigen Keramikscherben ist der CaO-Gehalt nach der Sinterung zu hoch, und auf der anderen Seite ist der SiO<sub>2</sub>-Gehalt zu niedrig, um stabile Bedingungen für die Bildung der Pyroxene zu erhalten. Die Melilithe hätten sich in den meisten Fällen neben den Pyroxen bilden können, wobei die allgemeinen Voraussetzungen dafür reduzierende Bedingungen sind, die wiederum in den vorliegenden Systemen nur ein sehr kleines Stabilitätsfeld für die Bildung von Melilithe aufweisen. Das Vorkommen von Melilithe zeigt, dass die überwiegende Anzahl der untersuchenden Proben nach der Sinterung in der Offenatmosphäre bei hoher  $f_{CO_2}$  verblieben sind.

Melilithe sind nur röntgenographisch nachweisbar gewesen, da ein Nachweis mittels Polarisationsmikroskop auf Grund der sehr feinkörnigen Aggregate oder Umwandlung zu sekundärem Calcit nicht möglich war.



**Abbildung 5-10.** Diopsidisch sowie diopsid-augitische Zusammensetzung der Pyroxene. Bei den Pyroxene der Gruppe I sieht man deutlichen Zonarbau auf Grund der Substitution von  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ . Bei Gruppe II handelt es sich um augitische Zusammensetzung. Solche Paragenese ist ein Hinweis dafür, dass die Sintertemperatur nur geringfügig unterschritten war. Gruppe I, Keramikscherben aus Haft Tappeh und die Gruppe II, Keramikscherben aus Čogā Zanbil

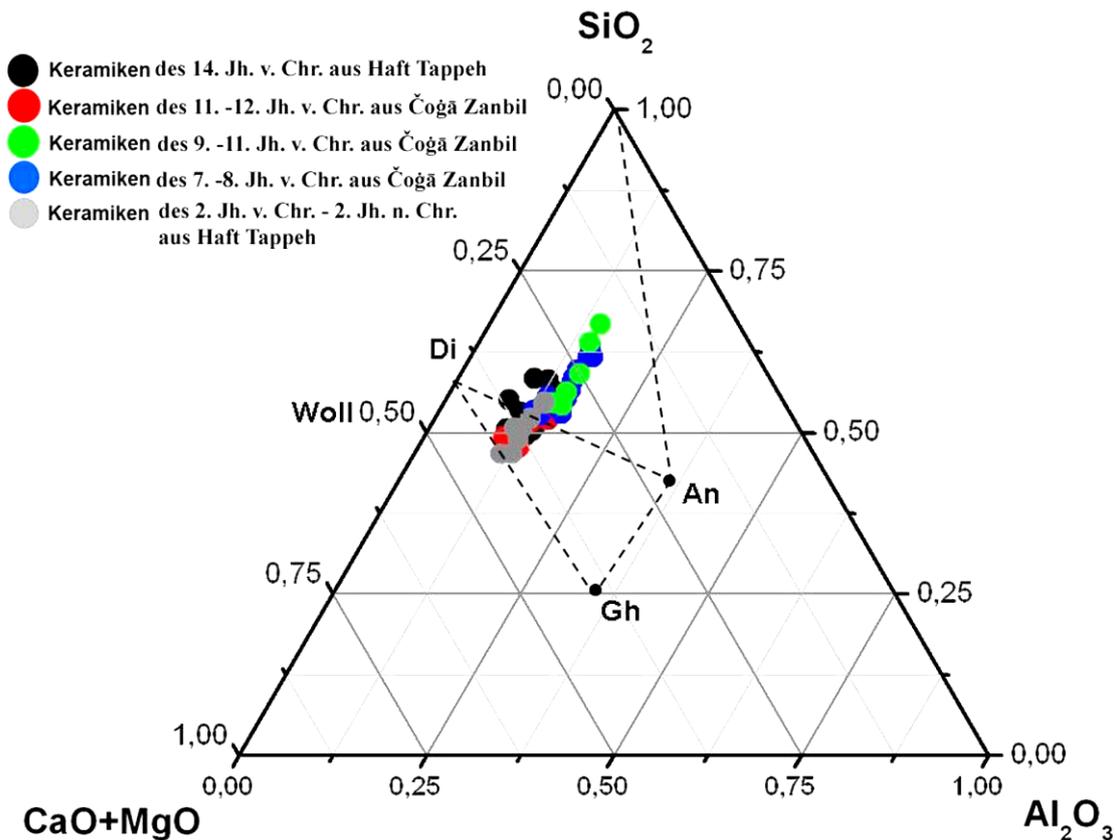
#### 5.4.1.3 Das System $SiO_2 - Al_2O_3 - (CaO+MgO)$

Die Keramikfunde aus dem Untersuchungsgebiet werden analog zu petrologischen Beobachtungen je nach archäologischer Altersbestimmung in einem Dreiecksdiagramm  $SiO_2 - Al_2O_3 - (CaO+MgO)$  zur Beschreibung kalkreicher sowie kalkarmer Keramikproben betrachtet. Die Scherbenzusammensetzung wie aus der Abbildung 5-11 zu sehen ist, liegt im Bereich kalkreicher bis sehr kalkreicher Keramik. Als Kriterium zur Klassifikation für die Proben ist der Bereich der Quarz–Diopsid–Anorthit im System SCA die Trennlinie. Per Definition finden sich auf der linken Seite dieses Mischungsknotens die kalkreichkalkreichen Keramiken und auf der rechten Seite die kalkarmen Keramiken. Die Streuung der chemischen Zusammensetzung zeigt, dass die Änderung des Kalkgehalts der Rohstoffe ein wichtiges Kriterium ist. Im Laufe der Zeit wurden in allen Epochen Scherben mit unterschiedlichem Kalkgehalt hergestellt. Dadurch sind kalkhaltige Keramiken aus diesem Gebiet vergleichbar mit den Proben aus anderen Orten in Mesopotamien (Noll, W., 1991). Kalkreiche Keramik wurde normalerweise für dekorative Zwecke benutzt, da diese weißer sind und somit ästhetischer aussehen. Darüber hinaus

weisen kalkreiche Keramikfunde eine bessere Haftung für Glasuren auf als kalkarme Keramiken (Mönke-Blankenburg, et al. 2000, Blunk, B. et al. 1988). Diese zeigt, dass der im Neolithikum in Mesopotamien eingesetzte Rohstoff sehr kalkreich gewesen ist. Dies lässt sich auch heute noch nachvollziehen, da ein großer Bereich des südiranischen Plateaus in der Region Susa aus fluvialen Lagerstätten besteht. Diese gehören zu kalkreichen Formationen, die zur damaligen Zeit soweit durch Verwitterung offen lagen, dass sie als Rohstofflagerstätte in Betracht kommen.

Der Verlauf der Kalkanteile parallel zur Gerade  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO})$  beweist, dass ein Hauptbestandteil der Keramik bei der Herstellung konstant gehalten wurde während die Rezepturen mit den übrigen Bestandteilen systematisch verändert wurden.

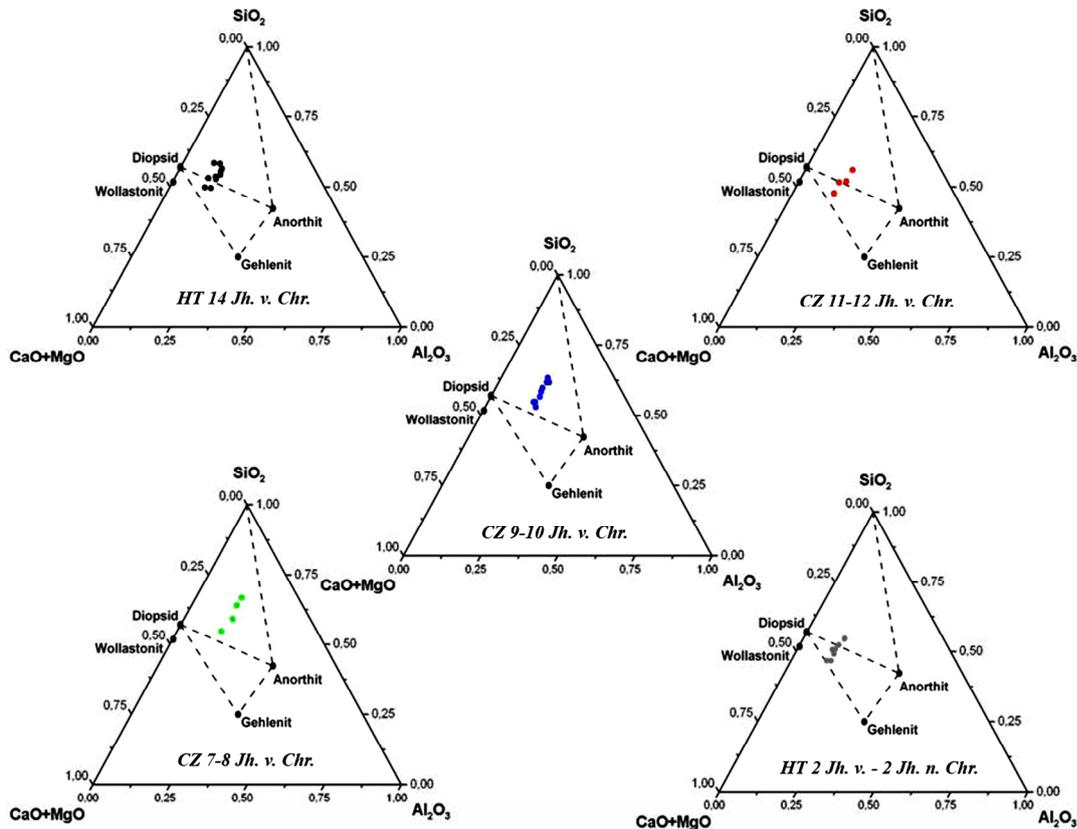
In der Abbildung 5-11 ist zu erkennen, dass die Keramiken aus dem 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh eine charakteristische kalkreiche Zusammensetzung aufweist. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte die Keramikherstellung in einer Art Massenbetrieb. Der Rohstoff sowie die Verfahrenstechnik scheinen vom 12. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. eine gewisse Änderung hinsichtlich der Gesamtzusammensetzung zu erfahren. Dies wird anschaulich durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Keramiken aus 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappeh deutlich (kalkreich). Bei der täglichen Verbrauchsware wurde dagegen kalkarmer Scherben verwendet, weil das Dekor keine Rolle im Zusammenhang zur Nutzung dargestellt hat (siehe Abbildungen in Anhang I-2). Insbesondere wertvollere Keramik für zeremonielle Zwecke (Anhand archäologische Interpretationen) ist immer kalkreicher Rohstoff eingesetzt worden. Auf Grund der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Keramikscherben mit der Zeit, kann auch die These angebracht werden, dass man sich mit den übrigen Rohstoffen im Laufe der Zeit an das vor Ort vorzufindende kalkreiche Material angepasst hat.



**Abbildung 5-11.** Chemische Zusammensetzung der Fundstücke in Abhängigkeit des Kalkgehalts; elamische Epoche 14. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. Darstellung von verschiedenen Keramikphasen (Angaben in G %).

In diesem Zusammenhang ist aus archäologischer Sicht zu berücksichtigen, dass in einer Stadt wie Haft Tappeh - einem besiedelten und heiligen Ort - ausschließlich kalkreiche bis sehr kalkreiche Keramiken verwendet wurde. Aus archäologischer Sicht war Haft Tappeh im Zeitraum vom 14. bis 10. Jh. v. Chr. ein wichtiges Zentrum des elamischen Reichs gewesen und ebenso der Sitz des elamischen Königs (1500-1400 v. Chr.) gewesen ist (Girshman, R., 1966; Kantor, H., 2000). Aus diesem Grund ist die Qualität der zu dieser Zeit hergestellten Keramikscherben sehr hoch.

Die chemische Zusammensetzung der Proben aus Haft Tappeh beweist, dass die Verfahrenstechnik im Laufe der 200 Jahre einheitlich geblieben ist, da der Materialeinsatz sich nicht wesentlich geändert hat. Die Variation der chemischen Zusammensetzung der Proben aus Čogā Zanbil beweist eine ziemlich kontinuierliche Änderung im Bezug zum Materialeinsatz über 500 Jahre (Abb. 5-12). In diesem Zeitraum hat sich dieser Bezirk ebenso von einem heiligen Ort für den König zu einer Klosterperipherie entwickelt (Reiner, F., 1973; Nicolas, I. M., 1990).



**Abbildung 5-12.** Variation der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Proben in Abhängigkeit vom Kalkgehalt und ihrer Epoche (Angaben in Molzahl).

#### 5.4.1.4 Das System (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) – SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – (CaO+MgO)

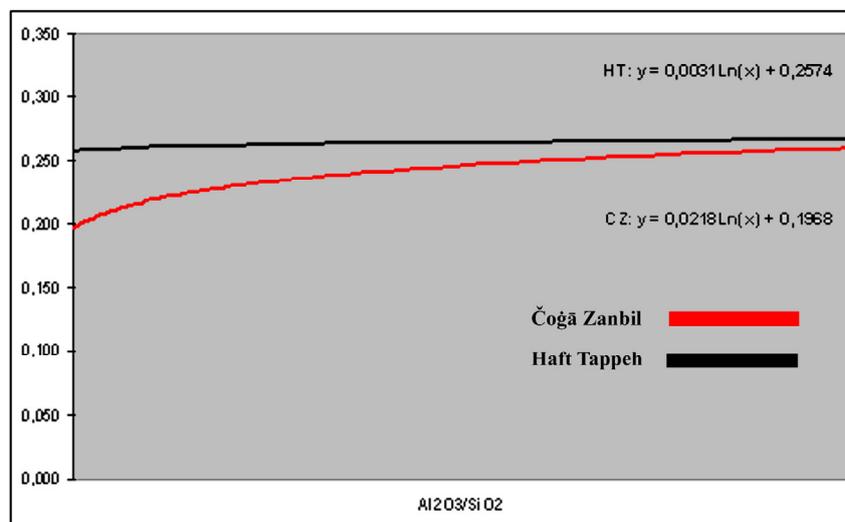
Mit Hilfe dieses Systems kann die Variation der chemischen Zusammensetzung von Plagioklase und von Feldspäten am besten dargestellt werden und dadurch eine allgemeine Aussage über die Paragenese vorgenommen werden.

Plagioklase und Kali-Feldspäte in den alten Keramiken sind hauptsächlich als Flussmittel benutzt worden. Sie leisten darüber hinaus einen großen Beitrag zur Viskosität bei der Bearbeitung und Verformung. Das Molverhältnis K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein Indikator für das viskose Verhalten und chemische Beständigkeit einer Keramik (Moreau, R. et al. 2007). In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Keramikproben liegt das Verhältnis K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei  $0,1 < x < 0,3$ . Die besten Ergebnisse bezüglich Bearbeitbarkeit und Viskosität der Keramikrohmasse werden dann erreicht, wenn das Verhältnis  $K_2O/Al_2O_3 < 1$  ist (Hermans, G., 1992).

Der Na-Gehalt in diesem System ergibt eine wichtige Information über die Glasbildung bzw. Glasstruktur bei höherer Aufheizung und schneller Abkühlung. Der Na-Gehalt wird durch die chemische Zusammensetzung der verwendeten Erde bestimmt. Bei höhere

Aufheizung und langsamerem Abkühlen bilden sich Salze durch kapillaren Transport auf den Oberflächen von Hohlräumen. Bei antiken Keramiken ist nur auf der äußeren Seite des Scherbens eine erhöhte Na-Konzentration zu beobachten, im Kerngefüge (engl. Ceramic's Body) dagegen kein bzw. eindeutig geringerer Na-Anteil.

Die pauschal-chemische Zusammensetzung der Keramiken nach dem Sinterprozess aus beiden Gebieten ist durch hohe Anteile an  $\text{SiO}_2$  und niedrige Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gekennzeichnet. Abbildung 5-13 stellt das konstante Korrelationsverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  verschiedenen Keramikscherben dar.



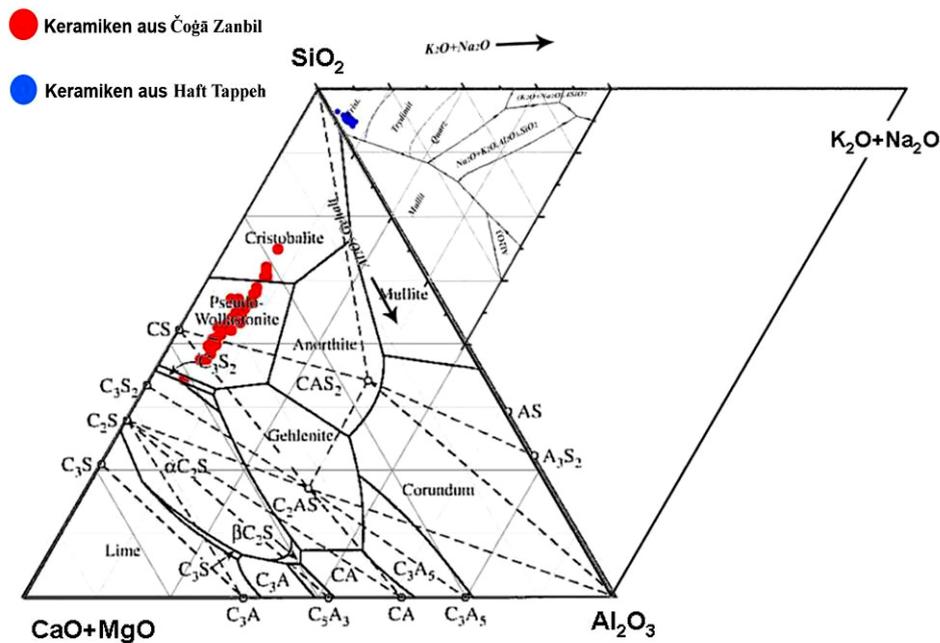
**Abbildung 5-13.** Darstellung der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Verhältnisse in den Keramiken aus Haft Tappeh und Çoğā Zambil.

Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt zeigt nur eine geringfügige Änderung in den untersuchten Proben. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist abhängig von Ton- bzw. Schichtsilikaten (illitisches- sowie kaolinitisches Material) und auch Gerüstsilikaten wie Plagioklase sowie Alkali-Feldspäten. Die Änderung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts wird durch eine Sericitisierung oder Kaolinitisierung bei den Feldspäten sowie Opalisierung verursacht (Hein, A. et al. 2007). Der  $\text{CaO}+\text{MgO}$ -Gehalt der Rohstoffe geben Informationen über die Fertigungstechnik und der  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt (durch Feldspäte und Kali-Feldspäte) geben Auskunft über den Sinterprozess.

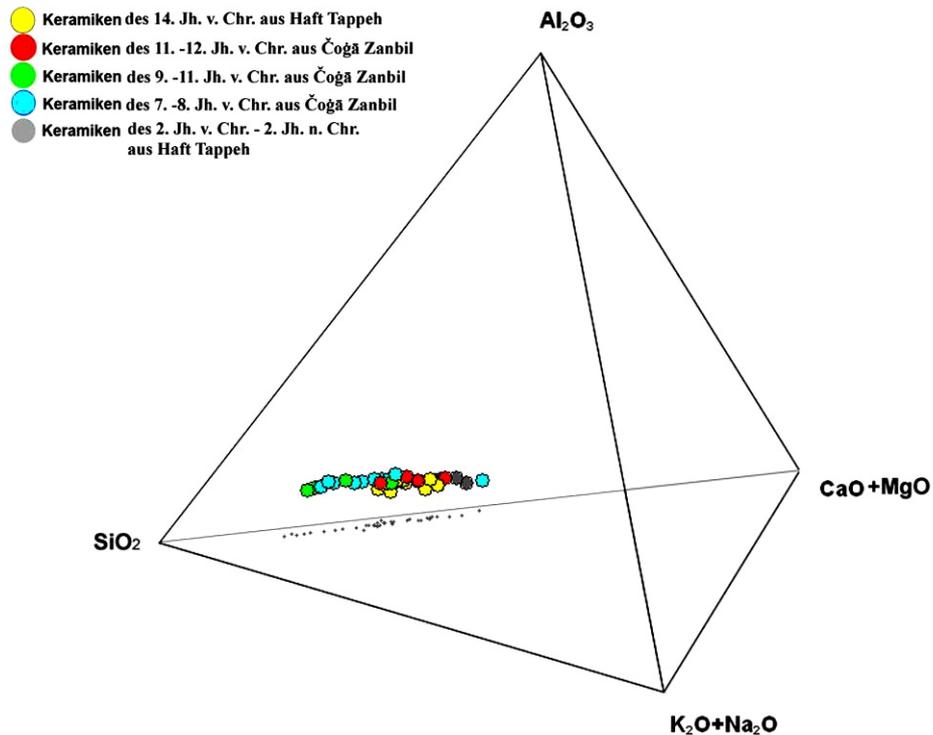
Die Projektionspunkte in der Abbildung 5-14a zeigen eine größere Änderung, die zwei Gründe hat. Zum einen zeigen die Änderungen im  $\text{MgO}+\text{CaO}$ -Gehalt, dass Rohstoffschwankungen vorlagen. Plagioklase und Alkali-Feldspäte zeigen eine fast invariable Zusammensetzung und das deutet auf die Nutzung desselben Magerungsmaterials bzw. Fließmittels über viele Jahrhunderte hin. Die Variation von  $\text{CaO}$  zu  $\text{MgO}$  ist ungefähr übereinstimmt mit dem  $\text{CaO}-\text{MgO}$  Pfad (Abb. 5-14a). Die

Anordnung der Projektionspunkte stimmt ungefähr überein mit der kotektischen Zusammensetzungen im System  $(\text{CaO}+\text{MgO}) - (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  in der Tetraederdarstellung; Abbildung 5-14b. Die Keramiken mit höherem Gehalt an  $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$  werden als feuerfestes Material bezeichnet. Diese sind anhand der vorkommenden Phasen wie Pyroxenen und Spinellen sowie auf Grund der polymorphen Wechselwirkung im Bereich Spinell-Mullit charakterisiert (Abbildung 5-14a).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bewirkt in dem System keine große Änderung in der gesamten chemischen Zusammensetzung. Eisen ist im System im Laufe der Prozess nicht an den Reaktionen beteiligt gewesen und hat bei den Phasenneubildungen (Diopsid, Augit und Hämatit) Rolle gespielt hatte.

Die inhomogene Entmischung im Bereich  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  führt zur Bildung von Spinell neben Hämatit auf Grund von reduzierenden Bedingungen während des Brandes im Ofen (Abb. 5-15 Links). Beschleunigt wird diese Reaktion im Ofen durch eine erhöhte  $f\text{CO}_2$  und damit verbundener die Ausscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche. Dieser Prozess wird gemäß der Boudouard-Reaktion ( $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) verlaufen.

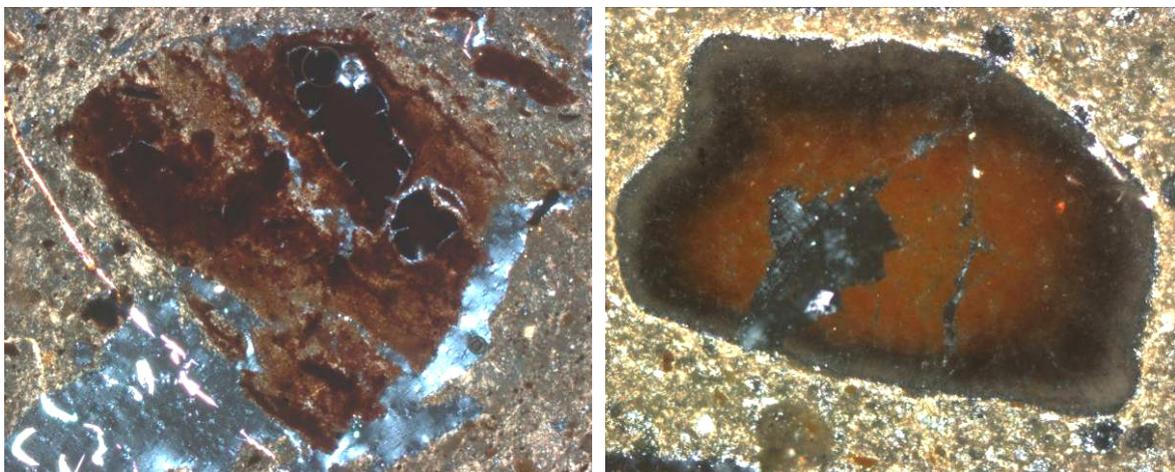


**Abbildung 5-14a.** System  $(\text{CaO}+\text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ . Das Dreistoffsystem zeigt eine erhebliche Änderung der  $\text{CaO}+\text{MgO}$ -Gehalte im Vergleich zu den  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ -Gehalten für komplette Keramikscherben aus Haft Tappeh und Čogã Zanbil. Der Hintergrunddiagram ist nach Pownceby, M. I., Clout, M. F., 2000.



**Abbildung 5-14b.** Das System  $(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  zeigt die Übereinstimmung der kotektischen Phasen in der Tetraederdarstellung.

Es werden ebenso Unterschiede zwischen Kohlenstoffausscheidung um Hämatit herum und Spinellebildung (Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) beobachtet (Abb. 5-15 Rechts). Bei den Proben mit hohem Mg-Gehalt geht der temperaturabhängige Stabilitätsbereich über den der Spinelle hinaus und es bilden sich feuerfeste Keramiken mit hohem Mullit Gehalt. Die Temperaturbereiche bei der antiken Keramikherstellung waren nicht so hoch, dass sich Cordierit in der Schmelze bilden konnte.

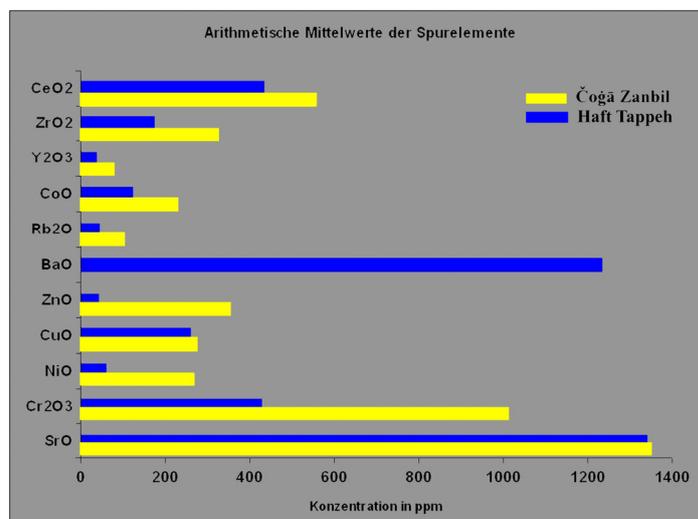


**Abbildung 5-15.** L; Spinelle als opake schwarze Neubildung neben dem Hämatit in einem Keramikstück von 200. v. Chr.. R; Kohlenstoffausscheidung am Rande von Hämatit in einem Keramikstücke aus dem 14. Jh. v. Chr.. Die Vergrößerung ist in beiden Bildern x10 mit gekreuzten Polarisatoren.

### 5.4.1.5 Arithmetische Verteilung der Spurenelemente

Die Verteilung der Spurelemente in den untersuchten Keramikscherben gibt direkte Hinweise auf die möglichen Unterschiede zwischen den Proben. Abbildung 5-16 stellt die arithmetische Verteilung der Spurelemente in Anbetracht ihrer Streuung dar. Von den berechneten Gehalten an Spurelementen in den Keramiken ist ersichtlich, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Gebieten hauptsächlich die Elemente Cr, Ni, Zr und Ba betreffen. Die Abhängigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}$  (Gew.%) zu Ba (ppm) und dadurch Gruppierung des Materials im tonhaltigen Rohstoff, wird anhand Martineau, R. et al., 2007 in anderen Systeme auch beobachtet. Diese Elemente sind auch gut geeignet um die Informationen über die örtliche Zuordnungen der Proben zu ermitteln. Offen bleibt jedoch die Herkunft der hohen Bariumgehalte in diesen Proben. Diese könnten durch sekundäres Barium gebunden in Kalkstein, Tonstein und Sandstein erfolgt sein (Okrusch, M., Matthes, S., 2005).

Strontium ist eine wichtige Spürelement in den zu untersuchenden Keramikscherben. Strontium wird hauptsächlich in der Struktur des Tonminerale und Plagioklase gebunden. Dadurch Plagioklase zeigen deutliche radialstrahlige Anisotropie bei ihrer Erscheinungen. Sein niedriger Gehalt geht auf das  $\text{SiO}_2$ -Übersättigte Sedimentreservoir zurück. Strontium und Barium sind in den Strukturen der Plagioklase und Alkali-Feldspäte vergesellschaftet. Verwitterung von Feldspäte hervorruft der höheren Strontium Gehalt, da das Strontium sich mobiler als Barium verhält (Dill, H. G. et al. 1997). Demzufolge ist zu klären, ob mit einem höheren Gehalt an Strontium zu Barium, das Vorkommen von Alkali-Feldspäte ebenfalls höher ist, als bei Plagioklasen.



**Abbildung 5-16.** Arithmetische Mittelwerte der Spurenelementgehalte. Besonders zu beachten ist der Gehalt an Ba, Ni und Zn. Angaben in ppm

### 5.4.2 Gefügeuntersuchungen von Keramiken mittels REM

Mechanische Schädigungen der Keramiken werden durch Risse und Brüche verursacht, die oftmals zu Schäden des Werkstoffs führen und vermutlich im Laufe der Aufheizung sowie Abkühlung entstanden sind. Die Ursachen für eine Werkstoffschädigung können in der Wahl des Rohstoffs, seiner Behandlung oder der Verfahrenstechnik liegen.

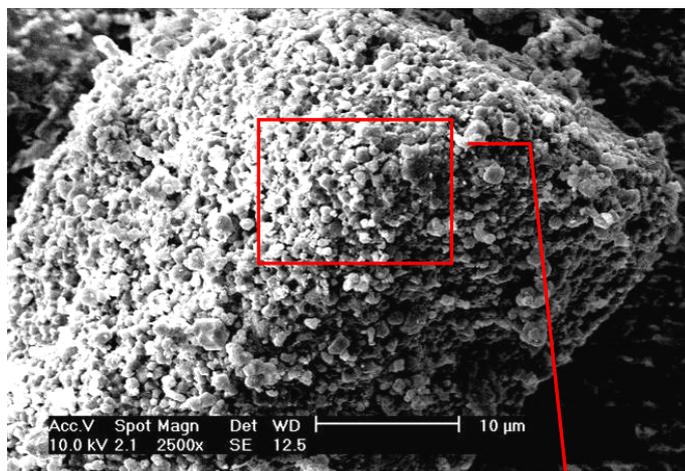
In der Abbildung 5-17 ist die Struktur eines sekundären Calcits zu sehen, welcher mit Gehlenit reagiert hat und überdeckt worden ist. Solche Strukturen bei Calcit deuten darauf hin, dass ein sekundärer Calcit in den kalkreichkalkreichen Keramiken auf Kosten von Gehlenit vorkommt. Dieser Vorgang läuft im Verlauf von Jahrhunderten ab (Noll, W., 1991). Die Untersuchung solcher Paragenese ist mittels Polarisationsmikroskopie nicht möglich, da die Kristalle sehr feinkörnig sind. In diesem Beispiel besteht die Matrix hauptsächlich aus kalk- bzw. tonhaltigem Material.

Relikte von Schlacken mit typischen muscheligen Bruchstrukturen durch die Glasstruktur sind Beispiele für Magerungsmaterial in der Matrix (Abb. 5-18). Schlackenreste und auch die Stücke von Keramiken sind auf Grund metallurgischer Verfahren im Gefüge mancher Scherben erkennbar. Im unteren Teil des Bildes zeigen sich leicht gesinterte Strukturen, die ziemlich kalkreich ist.

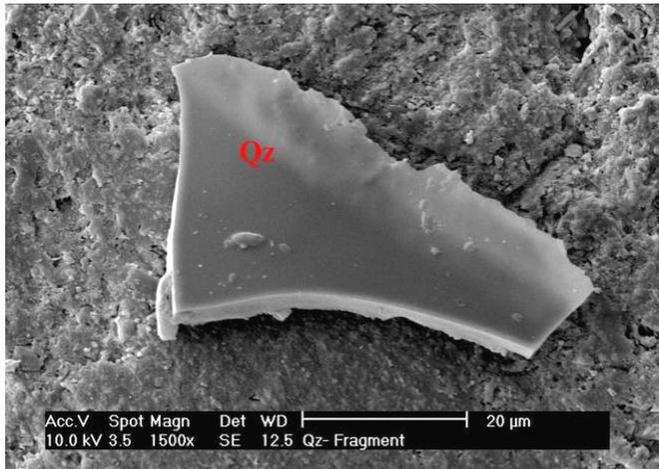
Kalifeldspates (hauptsächlich Mikroklin) mit ihren typischen morphologischen Eigenschaften nämlich Spaltbarkeit und polysynthetische Verzwilligung treten fast in allen Proben, auf deren Sintertemperatur kleiner  $980^{\circ}\text{C}$  waren. Siehe Abb. 5-19. Diese liegen ebenso in einer quarzreichen Matrix vor. Die Matrix ist wesentlich kalkreicher und es wurde eine Na-Salzbildung durch einen hohen Na-Gehalt festgestellt. Alkalifeldspäte beweisen plastisches Verhalten (keine Rissbildung oder Öffnungen) im Gefüge der Keramiken. Der plastifizierende Effekt wird durch die steigende Viskosität mit zunehmendem K-Gehalt verstärkt (Salmang, H., Scholze, H., 1983). Auf der Oberfläche der Feldspäte kann die Sericitisierung bzw. Anreicherung von Sericit beobachtet werden (Abb. 5-20). Das Gefüge solcher Scherben zeigt feinverteilte Holräume, die durch flüchtige Bestandteile in den Keramiken hervorgerufen wurden (Abb. 5-21). Diese wurden auf Grund eines hohen Anteils an organischen Bestandteilen im Ausgangsgemisch durch den Sinterprozess erzeugt. Solche Hohlräume können erhöhte Konzentrationen an  $\text{P}_2\text{O}_5$  (aus Knochen bzw. Knorpel von Lebewesen) aufweisen (Abb. 5-21). Da die Risse die Hohlräume durchschneiden kann davon ausgegangen werden, dass die Hohlräume vor den Rissen entstanden sind.

In der Keramikstruktur gibt es eine Reihe von Vergesellschaftungen von Mineralen, die sich meist neben Silikaten oder Carbonaten befinden und einen Rückschluss auf mögliche Reaktionen in der Matrix zulassen. Die Beobachtung des Keramikgefüges lässt Aussagen über den Zustand und über Fehler im Innern einer Matrix zu. So können die sekundären Kristallbildungen von Salzen oder Sulfaten nachgewiesen werden (Abb. 5-22). Wie in der Abbildung 5-23 zu sehen ist, sind die Scherben aus dem 14. Jh. v. Chr. in der Matrix sind sehr kalkreichkalkreich und vollständig gesintert.

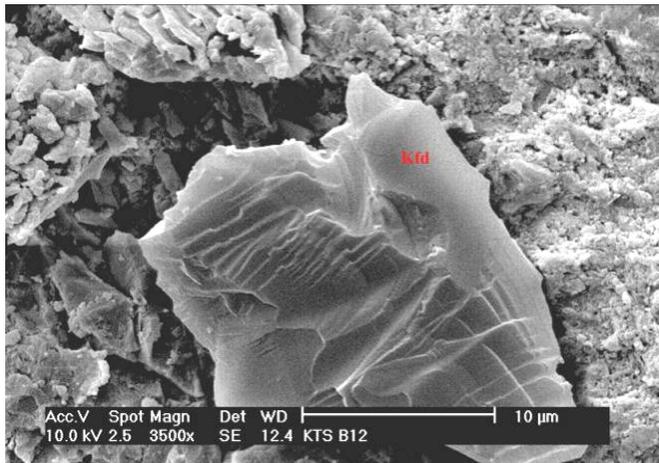
Die hohen Anteile an  $\text{SiO}_2$  durch Sand und Mergel in der Matrix ergeben ein hoch viskoses Verhalten bei der Sinterung. In dem Zusammenhang spielt der Gehalt an Alkali- und Erdalkalianteil im Gefüge eine wichtige Rolle. In dieser Keramik kann von einer vollständigen Sinterung und der Bildung von Mullit ausgegangen werden. Bei einer unvollständigen Sinterung dieses Materials sind noch kristalline Quarzkörner in der Matrix zu erkennen (Abb. 5-24). Dies beweist einen ziemlich zähflüssigen Zustand der Matrix in der Anfangsphase der Sinterung, die auf den hohen Anteil an Alkali- und Erdmetalle (Na, K, Mg, Ca) im Ausgangsmaterial zurück zu führen ist. Die Anreicherung an Na und Ca lässt sich am äußeren Rand beobachten (Ionen Transport durch kapillare Wasserlösung).



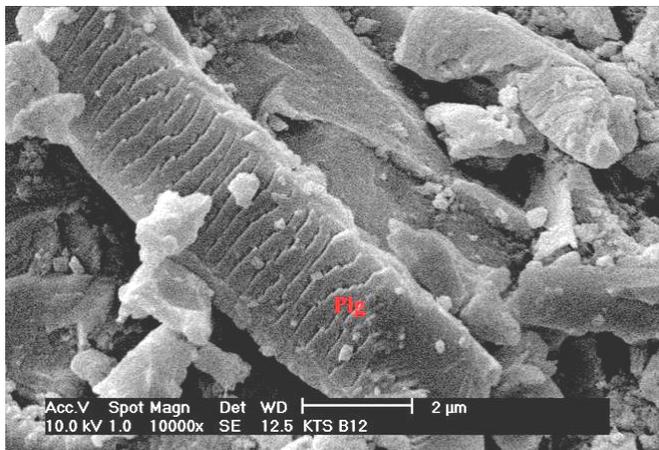
**Abbildung 5-17.** Sekundäre Kristallisation von Calcit um Gehlenit.



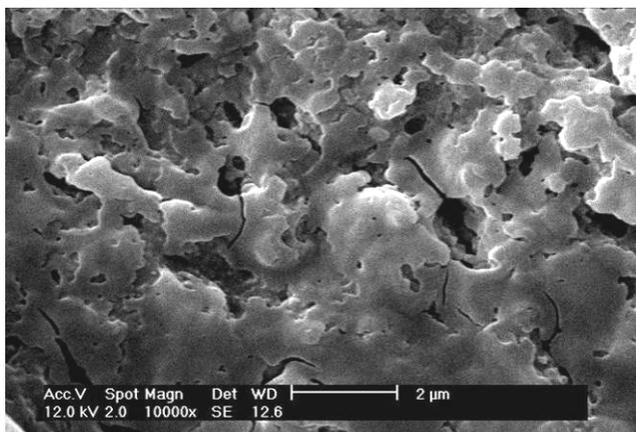
**Abbildung 5-18.** Schlackenrelikte in einer leicht gesinterten kalkhaltigen Matrix.



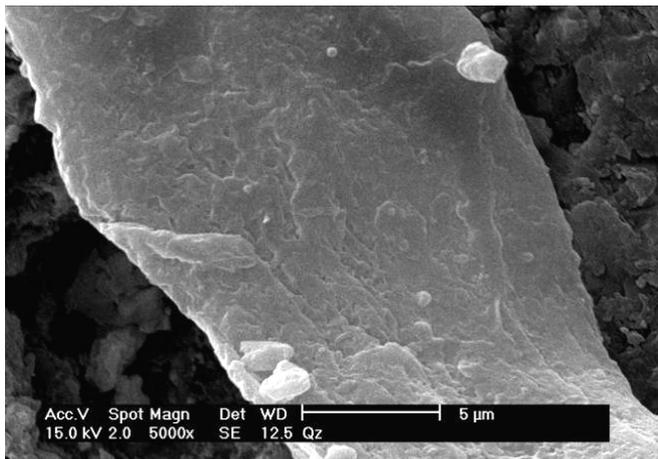
**Abbildung 5-19.** Alkali-Feldspat mit Zwillingsbildung in einer kalkreichen Matrix bei der geringen Sinterung.



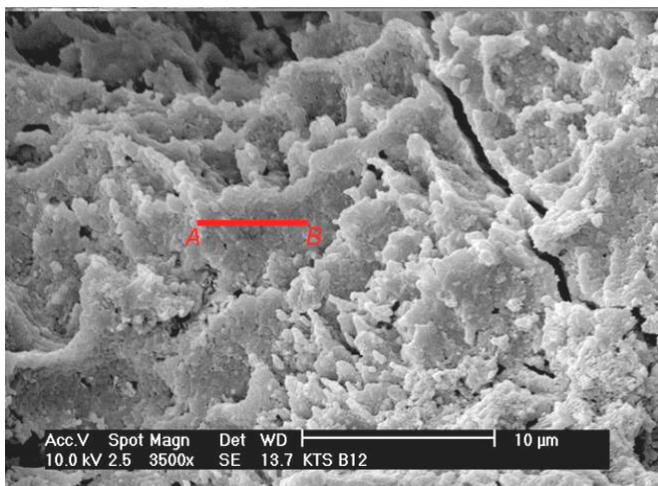
**Abbildung 5-20.** Plagioklase mit Sericitbildung auf der Oberfläche als weiße Relikte.



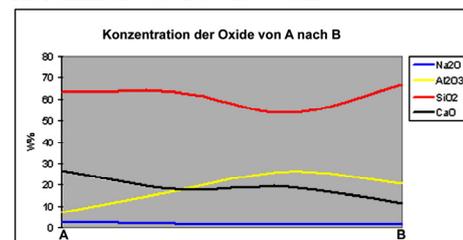
**Abbildung 5-21.** Sinterstruktur in einer Keramik Probe aus dem 11. Jh. v. Chr. aus Čogã Zambil. Die Poren sind durch  $P_2O_5$  entstanden.



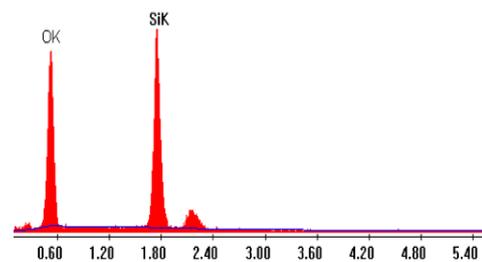
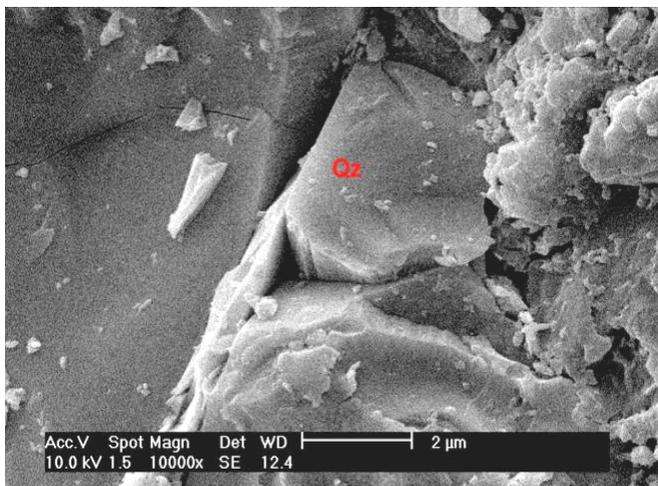
**Abbildung 5-22.** Sekundäre Salzbildung auf Quarz der eine feine Sinterstruktur auf der Oberfläche zeigt.



**Abbildung 5-23.** Kalkreiche Matrix mit nicht vollständigem Sintern in den Keramiken aus 14. Jh. v. Chr.



**Abbildung 5-24.** Quarzkorn auf der Oberfläche in einer silikatreicher Keramikscherben aus 7.-8. Jh. v. Chr.



#### 5.4.2.1 Untersuchung von Schädigungsmechanismen in Keramiken mittels REM

Versetzungen oder Rissbildungen sind im Wesentlichen im Gefüge des Scherbens sichtbar. Abbildung 5-25 zeigt die Störstrukturen in einer kalkreichen Keramik. Diese Abbildung stellt ein Riss dar, der sich durch ein Quarzkorn fortsetzt. Dies ist ein Beispiel für die Temperaturerhöhung bei der Herstellung. Quarz hat ein breites, thermodynamisches Stabilitätsfeld, in welchem er sich viermal umwandelt, bis der Schmelzpunkt erreicht wird. Diese Umwandlungen sind bei 550°C, 870°C, 1470°C und 1780°C. Die Umwandlung von Quarz- $\alpha$  (Tiefquarz) zu Quarz- $\beta$  (Hochquarz) verursacht eine 5%ige Volumenzunahme des Quarzes, und dadurch kommt es in den meisten Fällen zum so genannten Quarzprung (Salmang, H., Scholze, H., 1983). Weil dieser Vorgang in einer sehr kurzen Zeitspanne erfolgt, sind solche Risse dann im Korn ziemlich symmetrisch, wobei sie sich jedoch in der Matrix häufen (Abb. 5-25). In den Rissen finden sich nach den hier vorliegenden Untersuchungen keine weiteren sekundären Kristallisationen. In dem Falle sollte man besser auf die kristallchemischen Veränderungen bzw. Umwandlungen achten. Quarzprung und demzufolge Hohlraumbildung in der Matrix kann chemische Reaktionen und Korrosionen durch die Risse verursachen. Die Rissbildungen haben normalerweise Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Ein weiterer wichtiger Faktor, der oftmals die Bildung von Rissen oder Öffnungen verursachen kann, ist Wasserstoffversprödung. Dadurch werden zahlreiche Aufweitungen oder Auflösungsstrukturen (Abb. 5-26) im Gefüge erkennbar. Dieser Effekt kommt bei der Keramikherstellung öfter vor. Vermutlich hat man das Material vorher mit dem Wasser bearbeitet, da man das Tonmaterial zuerst nassen sollte, um eine bessere Verformbarkeit zu erzeugen, um es anschließend durch das Brennen verfestigen zu können (Letsch, J., Noll, W., 1983; Kempeyer, H., 2003). Wasserstoffversprödung findet dann statt, wenn die Keramik mit einem sauren Wasser behandelt wurde oder in einer solchen Umgebung aufbewahrt worden ist. Ein typisches Resultat solcher Reaktionen sind die sehr kleinen Poren bzw. Hohlräume, die auf der Oberfläche einer Phase auftreten (Abb. 5-26). Der Effekt kann ebenso als Umwandlungen im Verlauf der Verfahren angedeutet werden. In diesem Fall beschleunigt eine alkali- und erdalkalireiche Umgebung die Reaktionen auf der Oberfläche einer Phase. Je höher der Alkali-Gehalt der auf der Oberfläche des Kornes ansteigt desto höher ist die Auflösung. Eine andere häufig vorkommende Struktur sind Poren. Der Phosphorgehalt spielt eine wichtige Rolle bei den Porenbildungen. Phosphor (als  $P_2O_5$ ) mit mehr als 1% verursacht kleine Blasenbildungen (Abb. 5-27). Die Blasen kommen als Folge des Zerfalls von

Pentoxid zu Trioxid im Laufe der Sinterprozess zustande. Der Phosphorgehalt von mehr als 1% deutet auf die Nutzung von Knochenasche bei der Herstellung hin (Hermans, G., 1992).

Freigesetztes  $H_2O$  und  $CO_2$  durch Entwässerungs- sowie Decarbonatisierungsreaktion werden zu einer retrograden Mineralbildung führen, da die Reaktionen im Ofen fast wie in einem geschlossenen System ablaufen.

Läuft die Reaktion unter hoher Luftzufuhr wird  $fCO_2$  im System ansteigen und dadurch löst sich mehr Calcit ( $K_{Ca^{2+}} = 4,5 \times 10^{-9}$ ) als Magnesit ( $K_{Mg^{2+}} = 3,2 \times 10^{-8}$ ) im Gefüge. Dadurch wird  $Mg^{2+}$  oxidierenden reagieren. Dies verursacht eine Überdeckung von Periklas ( $MgO$ ) um den Calcit herum (solche paragenese wird im Kapitel 5.7 ausführliche beschreiben). Der Reaktionssaum wandelt sich durch die Hydratation von Periklas zu Brucit um (Gleichung 5-1).



Die mineralogische Paragenese wird daher wie folgt beschrieben:

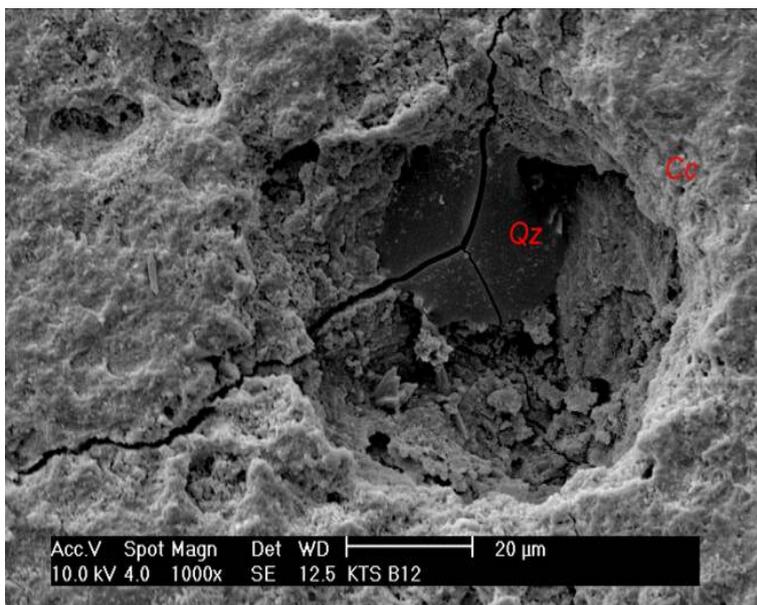
(i) Bei höherem  $fCO_2$ , (P) und niedrigerem (T),  $fO_2$

Dolomit – Calcit – Periklas – Brucit

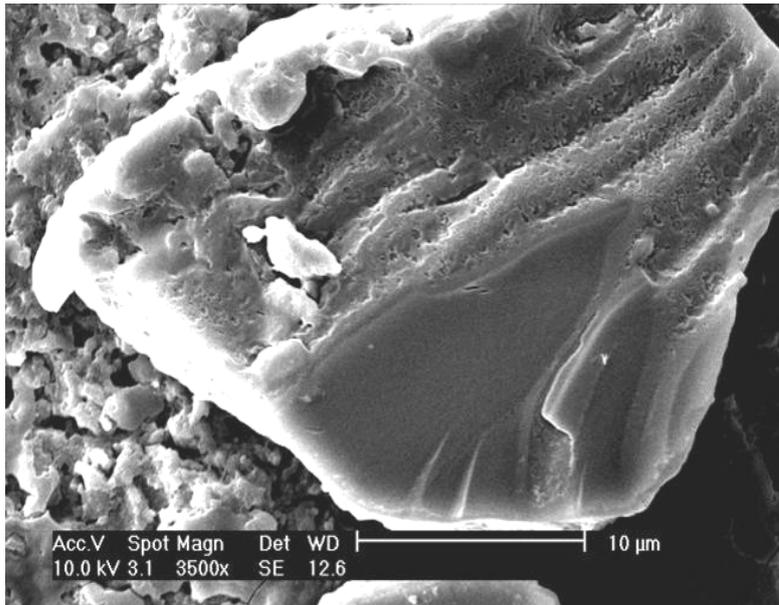
(ii) bei niedrigem  $fCO_2$ , (P) und hohem (T),  $fO_2$  und Alkali Gehalt

Dolomit – Magnesit – Periklas

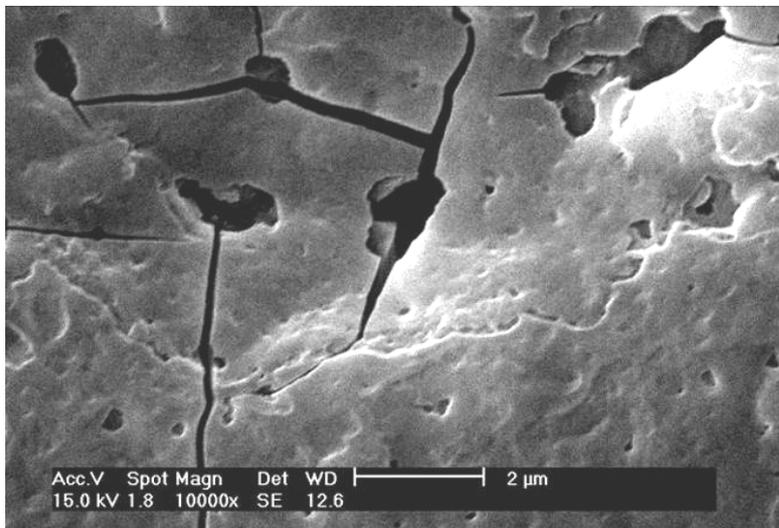
Die Bildung von Periklas bei Temperaturen von ca. 1100-1200°C (thermodynamisches Stabilitätsfeld von Mullit) unter oxidierenden Bedingungen erfolgt unter Volumenzunahme und dem entsprechenden Rissbildungen oberflächennah im Korn.



**Abbildung 5-25.** Rissbildung auf der Quarzoberfläche in einer kalkreicher Keramikscherben aus dem 14. Jh. v. Chr.



**Abbildung 5-26.**  
Umwandlungs- bzw. Auflösungs-Reaktionen auf der Oberfläche eines Quarzes in einer kalkreichen Keramikscherbe.



**Abbildung 5-27.**  
Umwandlungs- bzw. Auflösungs-Strukturen zeigen typische Sinterstrukturen. EDX-Analysen beweisen einen hohen Gehalt an Alkali- und Erdalkali Bestandteile. Poren sind das Resultat eines hohen CO<sub>2</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gehaltenes.

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
Na2O	2.20	2.32	0.0106	0.9723	0.6680	1.0023
MgO	1.19	1.94	0.0056	0.9935	0.7795	1.0048
Al2O3	2.61	1.68	0.0115	0.9606	0.8606	1.0093
SiO2	67.80	74.01	0.2849	0.9856	0.9114	1.0008
K2O	2.24	1.56	0.0169	0.9256	0.9724	1.0099

## 5.5 Phasenanalytik

### 5.5.1 Qualitative und quantitative Auswertung

Die vorkommenden Phasen werden als Haupt- und sekundäre Phasen dargestellt. Hauptphasen sind Phasen die in allen Keramiken als Hauptbestandteile vorhanden sind (Quarz, Feldspäte und Calcit). Hauptphasen sind nicht vom technischen Verfahren abhängig und werden in den meisten Keramiken als Rohstoff eingesetzt. Sekundäre Phasen sind Neubildungen die im Verlauf des Herstellungsprozesses abhängig von der Umgebung und Ofenatmosphäre gebildet worden sind (Siehe Anhang IV).

Quarz, Calcit und Pyroxene sind die am häufigsten vorkommenden Minerale im Gefüge. Plagioklase und Alkali-Feldspäte kommen als Nebenbestandteile im mineralischen Gefüge vor. Schichtsilikate wie Glimmer oder Tone kommen in verschiedenen Modifikationen in geringen Mengen vor. Minerale wie Analcim und Nephelin gehören zu den Neubildungen (Umwandlungsprodukte) des keramischen Gefüges. Quarz kommt normalerweise als typische trigonal-rhomboedrische Kristallstruktur vor und seiner Hauptreflex liegt bei  $2\theta = 29.09^\circ$ . In manchen Fällen zeigen Qz + Mus oder Qz + Ana eine Überlappung bei  $2\theta = 26.64^\circ$ . In solchen Fällen es ist besser durch die Rietveld-Verfeinerung des gemessenen Peaks der Mus-Ana Struktur zu Verfeinern als den Quarz allein, weil der Quarz keine Vorzugsorientierung zeigt. Ein bemerkenswertes Problem taucht bei der Struktur von Dolomiten auf. Falls der Ursprung des keramischen Rohstoffes ein Illitreicher Ton gewesen war, gibt es eine große Störung bei der Bestimmung der beiden Minerale (Illit und Dolomit). Der Grund dafür sind breite Überlappungsbereiche die durch ähnliche Netzebenenabstände der beiden Minerale hervorgerufen werden ( $2\theta = 34,7^\circ$  und  $d[\text{\AA}] = 2,58$  (021) von Illit, nahe der Dolomit Peaks bei  $2\theta = 35,8^\circ$  und  $d[\text{\AA}] = 2,50$  (011)). Eine weitere wichtige vorkommende Phase bei den Proben sind die Pyroxene. Diese kommen in verschiedenen Modifikationen in den Proben vor.

Die wichtigsten vorkommenden Pyroxen-Entglieder sind Diopsid, Augit und Hedenbergit. Man kann den Unterschied anhand verschiedener Kationen in den Kristallstrukturen vorstellen. Die Mischbarkeit der Pyroxene miteinander sind abhängig von der Temperatur und daher kommen in den zu untersuchenden Proben in verschiedene Modifikationen vor.

Eine weitere wichtige Phase in den Keramikgefügen ist die Melilith-Gruppe. Diese kommen meistens in zwei Modifikationen, Åkermanit und Gehlenit vor. Als Produkte der Umwandlung treten Calcit und diopsidische Pyroxene auf. Diese Phasen brauchen eine Austauschmöglichkeit verschiedener Elemente:  $\text{MgSi}_2 \leftrightarrow \text{Al}$ ,  $\text{Al-Si}$  zu  $\text{MgSi}_2 \leftrightarrow \text{Si}$ ,  $\text{Al-Al}$ . Die nächsten zu berücksichtigenden Mineralgruppen sind die Plagioklase und Alkali-

Feldspäte. Die wichtigsten berechneten Alkali-Feldspäte sind Oligoklas, Sanidin und Mikroklin. Bei den Plagioklasen sind ebenfalls albitische und anorthitische Zusammensetzungen wichtig. Das deutet auf variierende Verhältnisse zwischen K–Na und Na–Ca hin.

Tonminerale sowie Schichtsilikate wie Biotit und Muskovit kommen in sehr variabler Menge vor. Der Grund dafür ist, dass das Vorkommen solcher Minerale abhängig vom Verwitterungsgrade oder Änderung der chemischen Zusammensetzung unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen ist. Muskovit besitzt aufgrund der Kristallstruktur eine sehr gute Diadochie zwischen Kationen wie Na, Ba, Cs und Ca und ist ebenfalls eine Quelle für  $\text{Na}^+$ - bzw.  $\text{Ba}^{2+}$ - Ionen für das Gefüge der Keramiken (Abb. 5-28). Muskovite stammen in den Proben aus einem Al-reichen Ton. Der Beweis dafür ist folgende Paragenese:

1) Muskovit – Quarz in einer quarzreichen, sauren Umgebung (Abb. 5-29). Das Vorkommen von Muskovit neben Quarz deutet auf ein granitführendes Gestein hin, das in einer engen Zeitspane um etwa 7. Jh. v. Chr. in dem Gebiet von Čogā Zambil benutzt worden ist. Der Grund der Nutzung solcher Gesteine als Magerungsmaterial ist der hohe Anteil an Kali-Feldspäten und Plagioklas in einem sauren Milieu.

2) Muskovit (Sericit) – Albit in einer Niedrigtemperaturen Umgebung. In solchen Umgebungen kann sich Muskovit durch den Gehalt an Kalium mit Feldspäten vergesellschaften (Abb. 5-30).

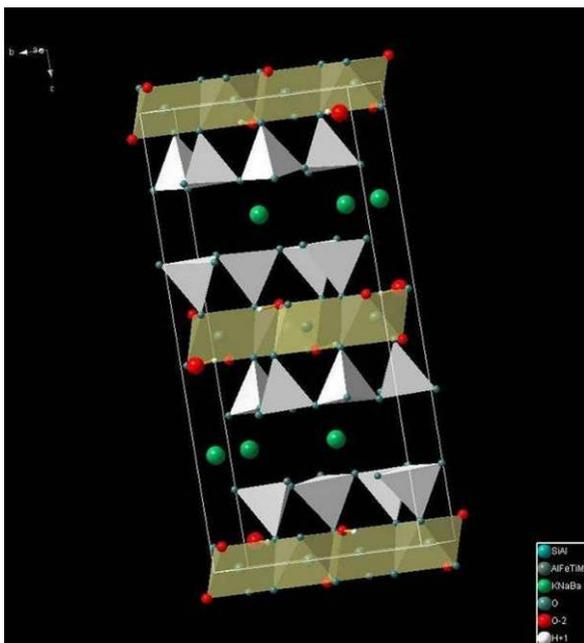


Abbildung 5-28. Struktur von Muskovit 202263 ICSD

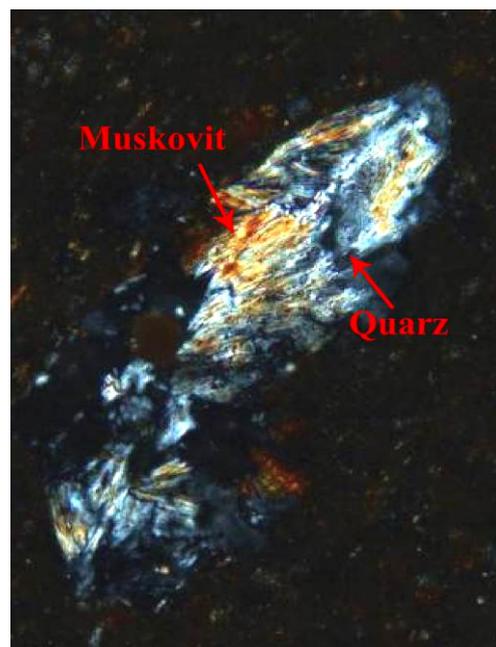
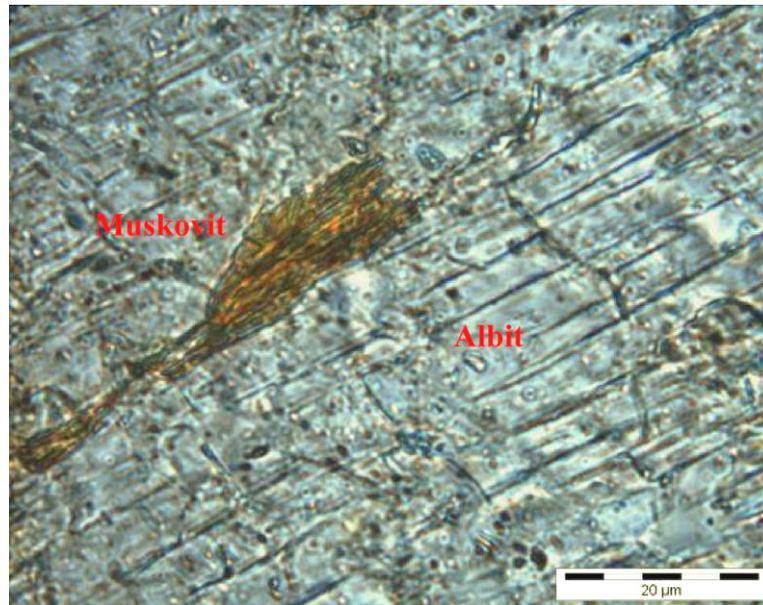


Abbildung 5-29. Paragenese Muskovit – Quarz in einer Granitführende Magerungsmittel.

Das Stabilitätsfeld von Muskovit + Quarz liegt bei der 700°C und ca. 1500 atm. In diesem Bereich überschneiden sich die Stabilitätsfelder von Muskovit mit dem Schmelzpunkt granitischer Rohstoffe (700°C). Unterhalb dieser Temperatur wird Muskovit als koexistierende Phase in der Matrix vorkommen.



**Abbildung 5-30.** Paragenese Muskovit – Albit in einer K-Na-reiche Keramikmatrix. Muskovite bilden sich mit ihrer Basisflächen parallel zur Spaltbarkeit des Albits.

### 5.5.1.1 Keramiken aus Haft Tappeh (14. Jh. v. Chr.)

Phasenanalytische Untersuchungen der Proben des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh zeigen exemplarisch die in den Keramiken vorkommenden Phasen (Abb. 5-31). Hauptbestandteil ist Quarz der als grobkristalliner Bestandteil (durch Mikroskopische Beobachtungen) betrachtet wird. Calcit ist eine wichtige Phase, die entweder als Flussmittel in den Proben benutzt worden ist oder durch sekundäre Kristallisation nach der Sinterung gebildet wurde. Die Feldspäte kommen meist als Alkalifeldspäte vor und beweisen die Nutzung eines K-reichen Materials. Gehlenit und Pyroxene sind hauptsächlich Reaktionsprodukte der Tonhaltigen Bestandteile. Diopsid kommt in einer Mg-reichen Matrix, die hoher Temperatur ausgesetzt worden ist, vor. Diese deuten auf einen Mg-reichen Rohstoff wie Marmor oder Dolomit hin. Für jedes Endglied der Mischkristallreihe wurden die Atomparameter und Asymmetrieparameter verfeinert, da die zu untersuchenden Proben ein heterogenes Material darstellen. Analcim kommt in den Proben als sehr feinkörnigen trigonal-rhomboedrische Kristalle neben Quarz vor. Das Vorkommen von trigonalem Analcim ist durch die Verwendung sedimentärer oder zeolithführende Rohstoffe begründet (Abb. 5-32).

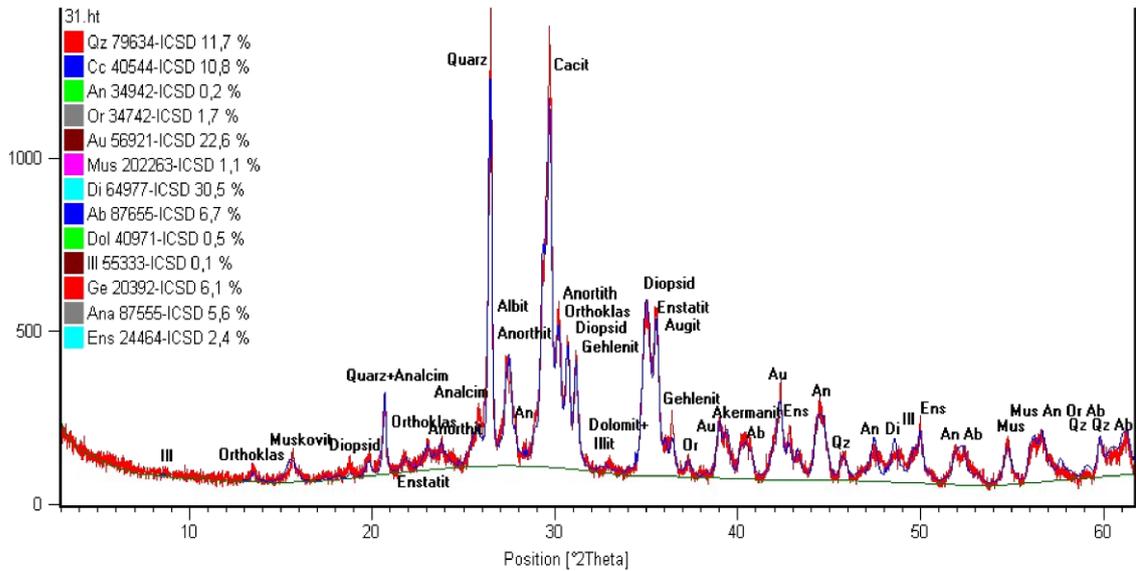


Abbildung 5-31. Röntgendiagramm einer der Keramikscherven aus 14. Jh. v. Chr. als Beispiel für die Rietveld-Verfeinerung

Die quantitative Phasenanalyse der Keramiken dieser Epoche ergibt 1.4 M.-% Muskovit, welches mit der Intensität des (025)-Reflexes übereinstimmt. Wie in dem Röntgendiagramm zu sehen ist, werden Reflexe von Muskovit zum Teil durch hohe Reflexe des Quarz und Diopsid überlagert. Eine andere sehr wichtige Paragenese in den Keramiken ist durch Calcium- und Magnesiumführende Minerale betrachtet. Calcit, Augit, Diopsid und Gehlenit spielen eine entscheidende Rolle. Diese Minerale sind typisch für die Scherven aus Haft Tappeh (Abb. 5-33). Das Vorkommen solche Phasen sind zwar durch Sinterungs- sowie Abkühlungsprozess durch die Temperaturschwankung im Ofen beeinflusst worden, aber die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop dennoch ihre typischen optischen Merkmale. Plagioklase und Alkali-Feldspäte sind ein Maß für die Sinterung.

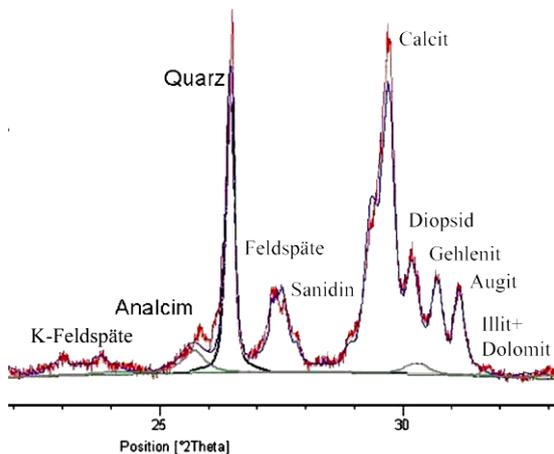


Abbildung 5-32. Abschnitt bei  $2\theta = 22-33^{\circ}$  und die Überlappung von Quarz und Analcim.

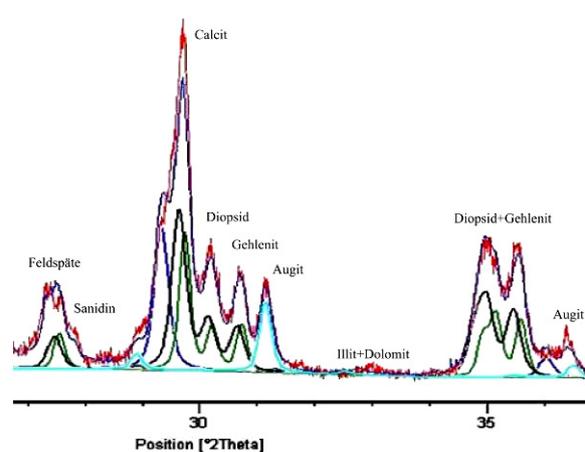


Abbildung 5-33. Abschnitt bei  $2\theta = 25,5-37^{\circ}$  Überlappung von Calcit, Diopsid, Augit und Gehlenit.

Im Allgemeinen unterscheiden sich die Keramiken in Anbetracht des Vorkommens von Ca/Mg-Silikaten der Pyroxenfamilie. Calcit und Quarz sind Hauptbestandteile die auf Grund ihrer grobkörnigen Kristalle mikroskopisch zu sehen sind. Feldspäte variieren je nach eingesetzten Rohstoffen. Die Proben weisen ca. 4.5 M.-% Anorthit auf. Die Unterschiede im Verhältnis von Gehlenit zu Pyroxen sind zwischen den Proben sehr stark ausgeprägt und sind von der Zusammensetzung des Bodens in der die Scherben gefunden wurden, abhängig (Abb. 5-34). Das hauptsächlich vorkommende Tonmineral in dieser Epoche ist Illit (1.7 M.%). Der niedrige Anteil an Illit in der Matrix dieser Keramiken deutet auf eine hohe Brenntemperatur hin. Quantitative Phasenanalyse der Gruppe ist in der Tabelle 5-4 dargestellt.

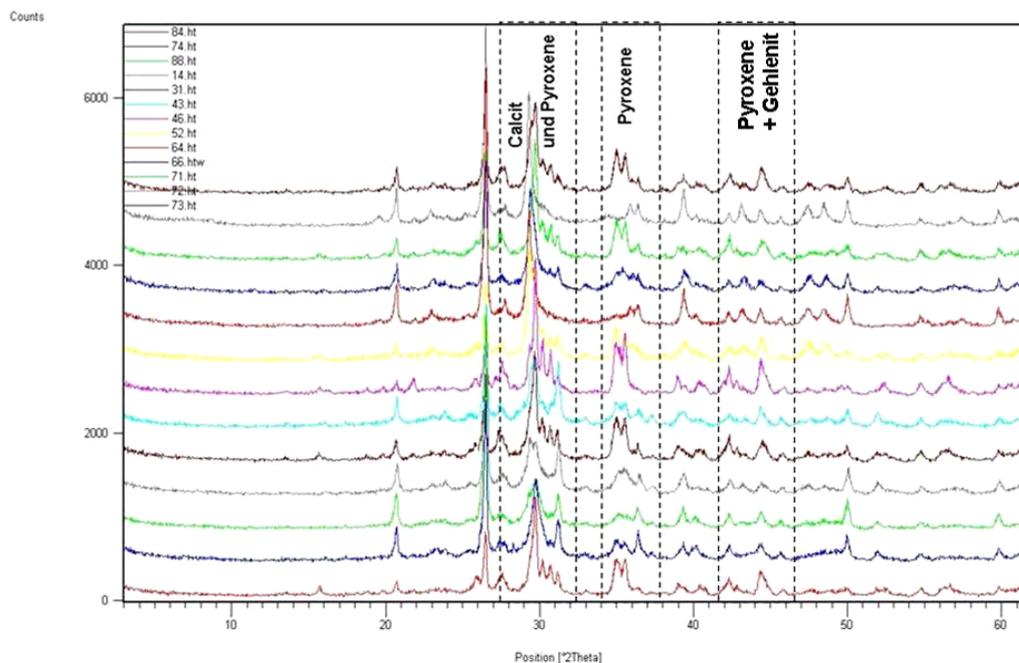


Abbildung 5-34. Allgemeine zu Untersuchende Proben aus 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh.

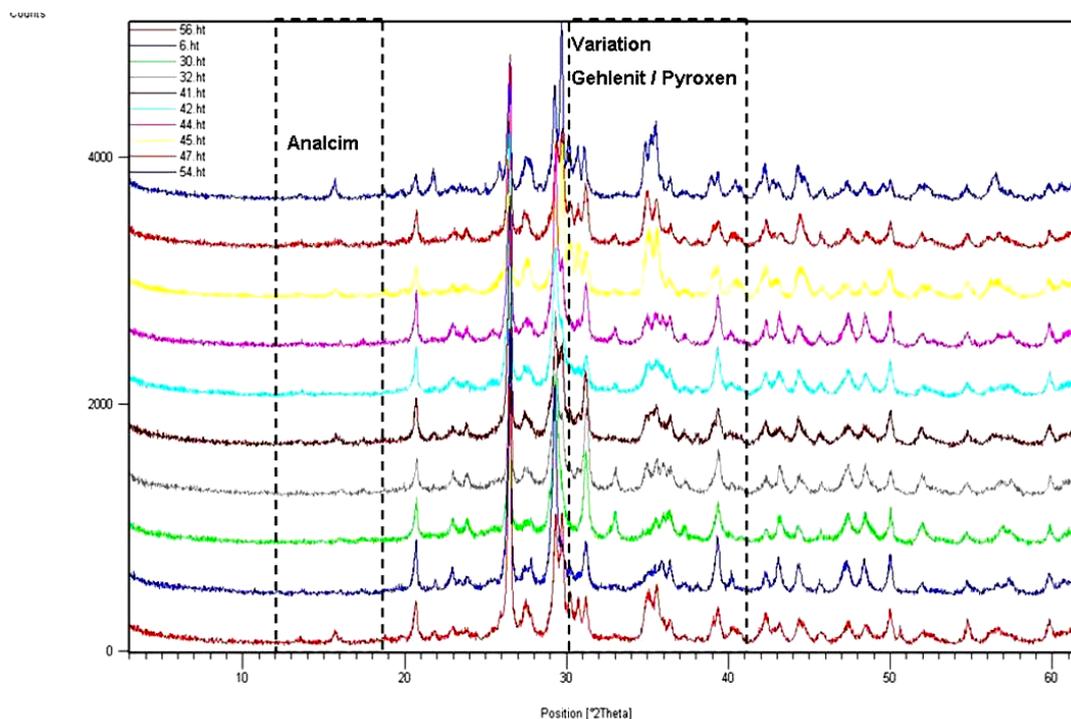
Tabelle 5-4. Qualitativer Phasenbestand der Proben des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh

	Qz	Cc	Dol	Ab	An	Or	Di	Au	Mus	Ill	Geh	Ana	Ens
84ht	9	7,9	0	4	4,8	1,2	13,8	43,7	2	1,8	6,1	5,7	0
47ht	15,3	15,1	0	0,9	4,7	3,2	0	45	1,9	0	11,5	2,4	0
88ht	48,7	8,9	0,6	0	4,7	0,3	18,4	0,9	1,1	2,3	13,3	0,2	0,5
14ht	24,2	14,3	0,8	1,2	6,4	3,5	11,7	12,3	4,2	1,6	15,5	0,6	3,6
31ht	11,9	12,6	1,1	0,2	7,3	3,3	18,8	28,6	2,9	0,9	8	4,3	0
43ht	16,6	11,8	0	2,2	4,7	2,7	9	27,2	0,5	2,8	21,3	1,3	0
46ht	6,7	7	0	1,5	5,8	5,2	3	62	0,5	0	3,3	3,6	1,3
52ht	10,5	30,5	0,3	3,8	3,5	2	17,3	17,2	1,4	1,9	7,4	4,2	0
64ht	36,5	28,3	0	3,7	6	3,2	6,8	6,1	2,4	2,2	0,1	0,7	2,1
66ht	18,8	26,6	0,9	3,4	4,9	1,1	8,5	25,6	^0,5	2,1	6,3	0,6	0,7
71ht	15,7	9,6	0,1	5,7	5	0,2	12,2	41,3	0	0	6,4	3,9	0
72ht	29,9	34,3	2,2	5,5	6,5	0	8	0	5,9	4,7	0	1,1	1,8
73ht	18	15,8	0,7	2,3	4,3	3	20,2	25,8	0,8	0	3,3	2	3,8

### 5.5.1.2 Keramiken aus Haft Tappeh (2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr.)

In dieser Epoche sind zwei verschiedene Keramikgruppen zu bemerken (Abb. 5-35). Die Proben HT45, 47, 54 und 56 weisen sehr hohe Pyroxen-Gehalt auf, während die Proben HT6, 30, 32, 41, 42 und 44 hohe Gehalte an Gehlenit aufweisen. Gehlenit kommt unter zwei bestimmten Umgebungsbedingungen vor. In der Natur kommen diese in einem quarzarmen Milieu vor, was in den Keramiken der Fall ist. Gehlenit ist ein Feldspatvertreter, der in einem kalkhaltigen Milieu mit hohen Ca-Gehalten mit Anorthit vorkommt. Unterhalb 600°C ist Gehlenit instabil und wandelt sich zu Anorthit um. Muskovit zeigt auf Grund einer schnellen Entwässerungsreaktion einen typischen Peak bei ca.  $2\theta = 16^\circ$ . Dieser Peak weist in den untersuchten Proben nur sehr kleine Intensitäten auf. Die anderen Hauptreflexe überlagern sich im Bereich  $2\theta = 30-35^\circ$  mit den Pyroxenen, Calcit und Gehlenit.

Anhand der zur Verfügung stehenden Scherben lässt sich feststellen, dass die Keramiktechnologie im Laufe der 1200 Jahre in Haft Tappeh große Vorschnitte gemacht hatte. Der Unterschied gegenüber den Proben aus 14. Jh. v. Chr. wird Anhand der Nutzung erhöhter Mengen an Flussmitteln (hauptsächlich Anorthit) sowie fast überall vorkommenden Ca/Mg-Pyroxenen deutlich. Die quantitative Phasenanalyse ist in der Tabelle 5-5 dargestellt.



**Abbildung 5-35.** Übersicht der Untersuchten Proben aus dem 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappeh

**Tabelle 5-5.** Qualitative Phasenbestand der Proben des 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappeh

	Qz	Cc	Dol	Ab	An	Or	Sa*	Di	Au	Mus	Ill	Geh	Ana	Ens
<b>56ht</b>	22,3	16,4	0,5	0	8,3	0,6	-	14,1	17,6	3,3	3	7	4,5	2,3
<b>6ht</b>	27,1	33,3	0,1	0,3	7,2	1,6	-	^5,7	6	1,8	3,6	10,5	0	2,9
<b>30</b>	19,5	29,9	0	1,3	3,1	0,1	-	5,1	3,8	0	8,5	4,1	0	3
<b>32</b>	15,7	29,4	0,5	1,9	0	3,4	-	11,1	7,8	0,9	5,1	17,3	1,1	5,6
<b>41</b>	21	19,1	0,2	0	3,3	5	-	12,8	14,5	0	2,2	18,2	1,7	2
<b>42</b>	22,8	24,5	0	1,8	0,8	4,1	-	6,6	26,7	0	0,1	8,3	0	4,2
<b>44</b>	24,3	26,4	0	5,7	0	0,8	-	17,9	5,5	0,4	4,5	11,3	0	1,2
<b>45</b>	16	11,8	0,6	0,8	5,5	0,3	-	19,8	30,2	1,5	0	7,6	3,4	2,5
<b>47</b>	15,2	14,1	0,2	0	5,5	4,6	-	0,4	44,1	0,6	0,4	13	1	0,6
<b>54</b>	10,1	14	0,6	0,8	15,9	0,9	1,7	27,9	13,4	1,4	0	4,9	0,2	8,3

\*) Sa: Sanidin

### 5.5.1.3 Keramiken aus Čoĝā Zanbil (11. bis 12. Jh. v. Chr.)

Anhand der Analyse ist zu erkennen, dass die Proben die hohe Anorthit- bzw. Diopsid-Gehalte darstellen (CZ33 und 34 im Bereich  $2\theta = 47-49^\circ$ ), geringere Gehlenit-Gehalte aufweisen. Analysen originaler Erdeproben aus diesem Gebiet weisen einen hohen Kaolin-Gehalt im Ton auf. Wie das bei CaO-armen Keramik (CZ17 und 53) zu sehen ist, treten hier starke Reflexe von Quarz, Diopsid und Alkali-Feldspäten auf (Abb. 5-36). Die Feldspäte sind hier als Flussmittel eingesetzt worden. Die Feldspäte in den Materialien aus dieser Epoche treten in fast allen Modifikationen auf. Muskovit zeigt druckbelastete Strukturen, da kein Kristallwasser thermodynamisch mehr nachweisbar ist. Muskovit ist der Haupt  $K^+$ -Träger in diesen Proben. Die Entmischungsreihe der Mikroklin-Sanidin-Orthoklas deuten auf einen hohen Anteil an  $K^+$  im Gefüge. Kaolinit ist wegen der Umwandlung zu Metakaolinit im Laufe des Sinterprozesses in allen untersuchten Proben röntgenographisch nicht nachweisbar gewesen. Gehlenit in den Proben kommt aus dem Boden ins Gefüge der Keramiken und sekundäre Calcit entsteht nach der Umwandlung von Gehlenit in der Matrix (Abb. 5-37).

Die Diffraktogramme zeigen, dass es in dieser Epoche gewisse Unterschiede gibt. Diese Proben bestehen hauptsächlich aus Quarz und Calcit. In manchen Proben konnten sogar Bytownit und Labradorit nachgewiesen werden. Dies weist auf einen hohen Ca-Gehalt der Scherben hin (Abb. 5-36). Diese sind im Gehalt von Anorthit, Diopsid und Gehlenit zu finden. Ein besonderes Merkmal bei den Keramiken aus dieser Epoche ist der sehr hohe Anteil an Ca/Mg-Pyroxenen sowie Anorthit (Abb. 5-37). Diese Gruppe enthält hauptsächlich diopsidische Pyroxene in ihrem Gefüge. Dies ist ebenso auf Illit im Gefüge zurückzuführen. Die quantitative Phasenanalyse der Gruppe ist in der Tabelle 5-6 dargestellt.

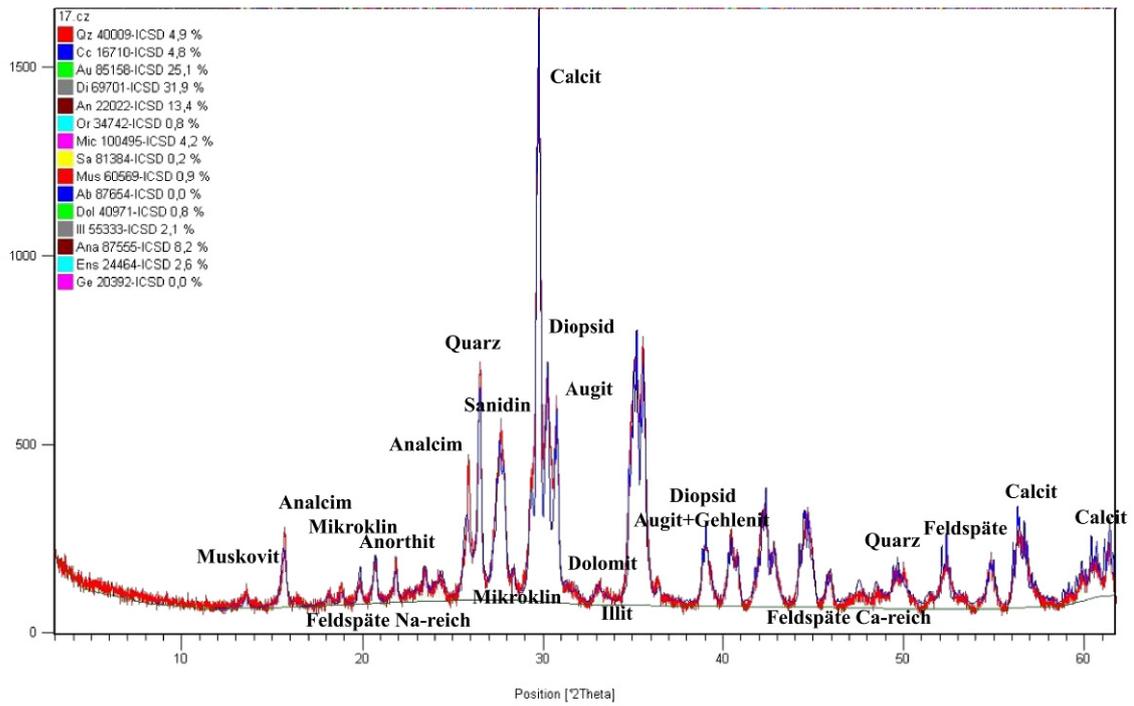


Abbildung 5-36. Röntgendiagramm einer Keramikscherbe aus Čoĝā Zambil als Musterbeispiel des Berechneten und gemessenen Phasenbestandes.

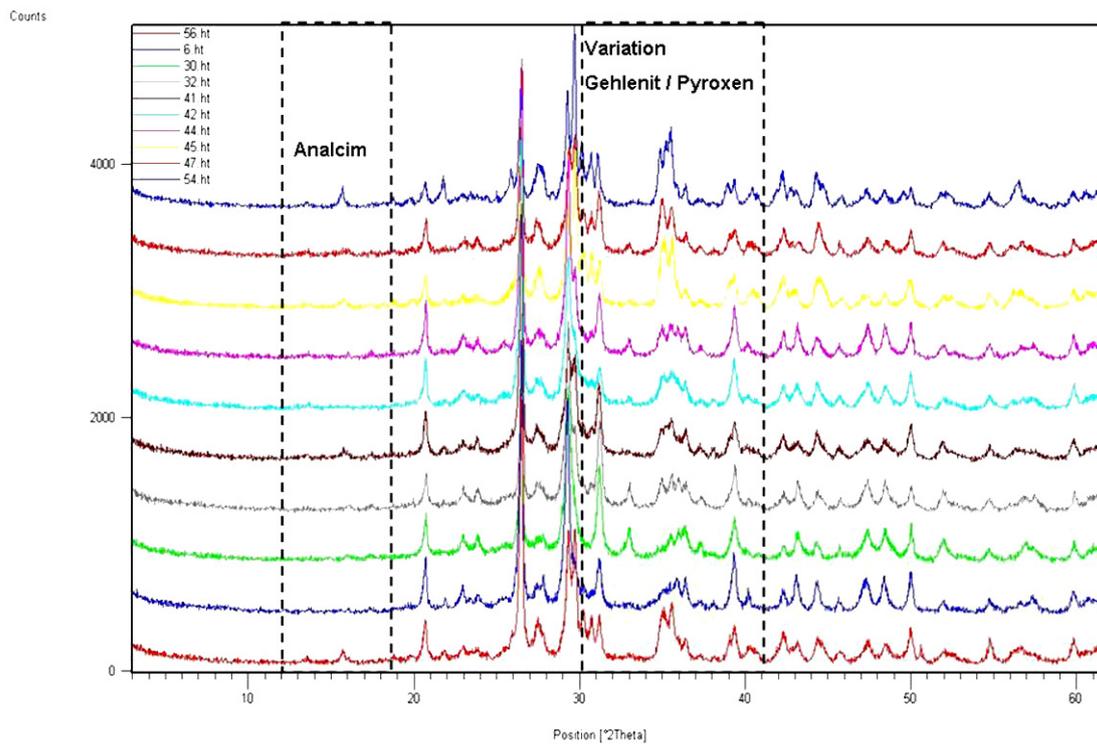


Abbildung 5-37. Übersicht der zu Untersuchende Proben aus 11.-12. Jh. v. Chr. aus Čoĝā Zambil.

Tabelle 5-6. Qualitative Phasenbestand der Proben des 11.-12. Jh. v. Chr. aus Čoĝā Zambil

	Qz	Cc	Dol	Ab	An	Or	Sa	Mic*	Di	Au	Mus	Ill	Geh	Ana	Ens
34cz	4,9	4,8	0,8	0	13,4	0,6	0,2	0,9	31,9	25,1	0,9	2,1	0	8,2	2,6
17cz	8	7,9	2,2	1,3	14,2	4	-	-	30,5	28	-	-	-	-	-
33cz	27,1	30	0	0	9	0,6	4,3	22,2	1,2	1,6	22,2	1,9	0	0	2,1
53cz	8,2	5,5	0	0	7	2,1	2,6	0	64,5	1,4	0	0	3,5	4	1,2

\*) Mic: Microklin

### 5.5.1.4 Keramiken aus Čogā Zambil (9. bis 10. Jh. v. Chr.)

Quarz und Calcit sind nach wie vor deutlich in den Diffraktogrammen erkennbar (Abb. 5-38). Die Korrelation zwischen Gehlenit und Ca/Mg-Pyroxenen deutet sogar auf eine einheitliche Verfahrenstechnik in dieser Epoche hin.

Röntgenanalysen zur Bestimmung des Phasenbestands von Keramiken aus dem 9.-10. Jh. v. Chr. zeigen, dass die Keramikherstellung in dieser Epoche ein einheitliches Verfahren hinsichtlich der Rohstoffe nutzte. Dies führt zum Schluss, dass unter den resultierenden Bedingungen Kalk selbst als effektives Fließmittel in der Matrix benutzt worden ist. Eine Verwendung von Kalk als Fließmittel wurde bis heute nur in Keramikscherben aus Mesopotamien nachgewiesen (Maniatis, Y., 1981). Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 5-7 dargestellt.

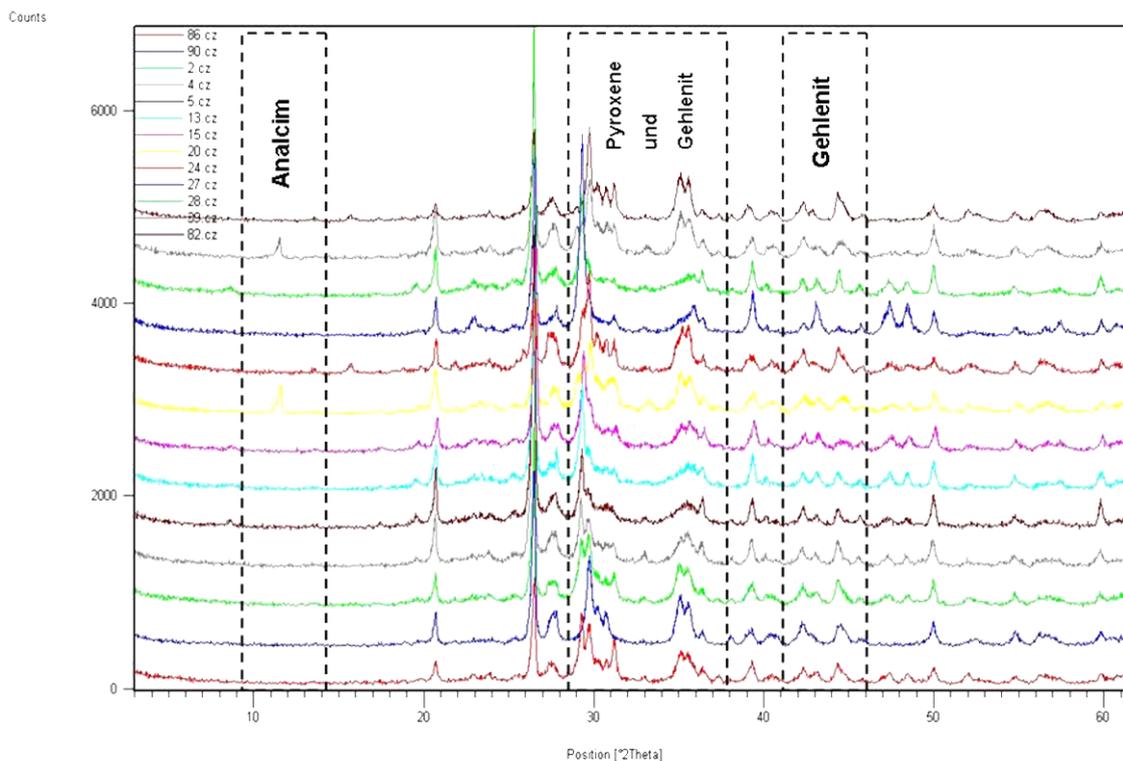


Abbildung 5-38. XRD Ergebnisse der Proben aus dem 9.-10. Jh. v. Chr. aus Čogā Zambil.

Tabelle 5-7. Qualitative Phasenbestand der Proben des 9.-10. Jh. v. Chr. aus Čogā Zambil

	Qz	Cc	Ab	An	Sa	Mic	Or	Di	Au	Mus	Geh	Ana	Ens
86cz	16,3	16,4	0	6	1,1	2,1	2	39,6	3,1	0	13,6	0,3	0,5
90cz	23,3	0	0	11,4	2,6	0	0,4	55,9	4,3	0	0	0	0
2cz	19	13,2	0	14	0	0	5,1	43,4	0	0	0	0	0
4cz	32,4	12,1	0	10	4,8	0	7	9,7	11,3	4	4,1	0	3,9
5cz	34,2	13,3	0,8	13	0,4	11	0	5,3	6,3	8,4	1,8	0,4	4,8
13cz	33,4	21,4	0	7,8	0	0	0,9	18,8	6,6*	11,1	0	0	0
15cz	26,1	22,9	3,7	11,1	0	0	0	0	26,6	9,8	0	0	0
20cz	17,1	11,2	0	0	4	7,1	4,2	10,7	33,9	1,6	2,4	0,1	4,3
24cz	12,4	5,2	0	17,8	6,1	1	4,6	21,8	17,5	0,6	7,5	3,7	1,8
27cz	21,7	45	0	6,4	5,2	3,8	2,6	4	10,3	1	0	0	0
28cz	34,8	22,1	4,5	9,5	6,8	1,5	0,2	6,2	5,2	9,2	0	0	0
29cz	32,7	12	2,1	5,4	7	1,3	4,5	14,6	16,3	4,2	0	0	0
82cz	12,1	1,2	0	3,5	0,9	2,5	1,4	59,7	2,6	0,4	11,1	2,9	0,6

### 5.5.1.5 Keramiken aus Čoĝā Zambil (7. bis 8. Jh. v. Chr.)

Der einzige deutliche Unterschied sind die starken Reflexe von Analcim (CZ48) mit den Hauptreflexen bei  $d = 6.87\text{\AA}$  (-111) und bei  $d = 6.87\text{\AA}$  (-120). Analcim kommt in einer Si-untersättigten Matrix vor. Wie aus den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 5-39) zu erkennen ist, gibt es gelegentlich schwache Reflexe von Quarz, die aus einer schlecht kristallisierten Körnung in der Matrix resultieren ( $\varnothing = 0.02\text{ mm}$ ). Solche Kristallaggregate nehmen an der Aufschmelzung bzw. Sinterung teil und auf Grund ihrer kleineren Oberfläche reagieren sie oberflächlich während der Sinterung mit der Schmelze. In diesem Fall werden sie nicht vollständig aufgeschmolzen und daher werden schlecht kristallisierte Quarze in der Matrix zu bevorzugen. Plagioklase in diesen Proben sind hauptsächlich Na-reicher Anorthoklas. In dieser Epoche gibt es wesentliche Unterschiede bei den Rohstoffen zur Keramikherstellung, welche sich im CaO-Gehalt widerspiegeln. Die Keramiken sind CaO-arm ( $\sim 5.72\text{ M.-%}$ ). Durch den niedrigen Gehalt an CaO zeigen sich hohe Intensitäten von Anorthit und Orthoklas. Der Gehalt an K-reichem Orthoklas bleibt bei der Keramikherstellungstechnologie in Čoĝā Zambil erhalten (Tabelle 5-8).

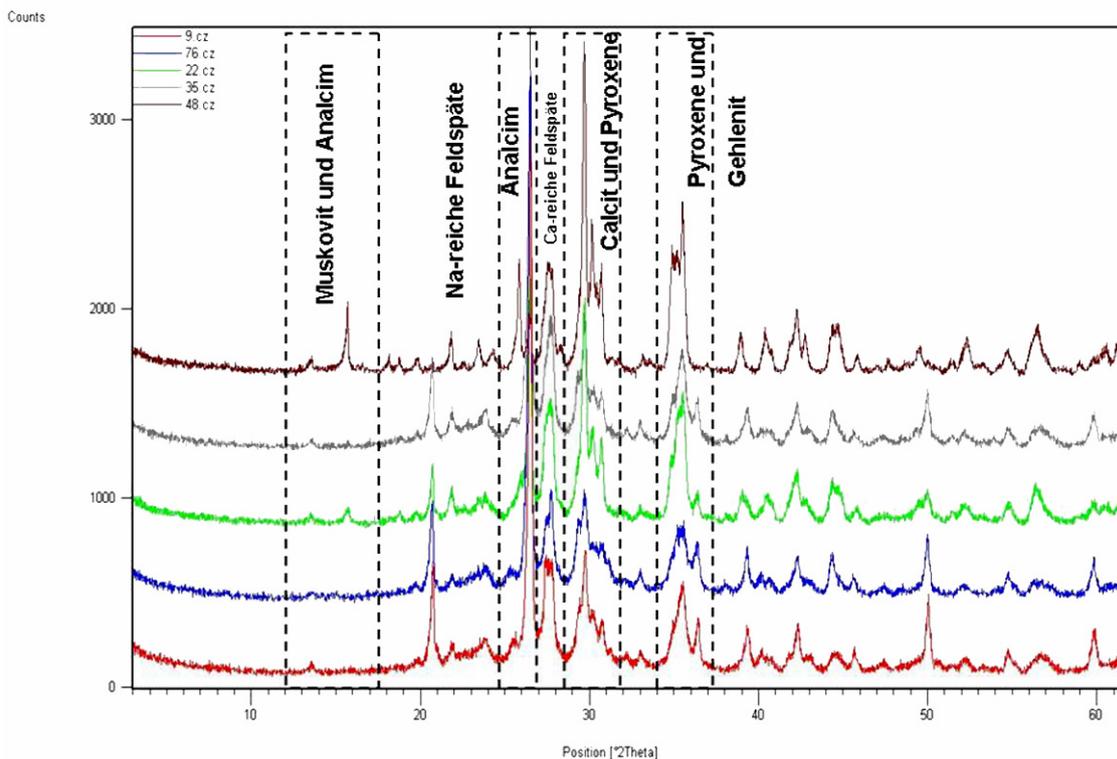


Abbildung 5-39. Ausgewählte Diffraktogramm der Proben aus 7.-8. Jh. v. Chr. aus Čoĝā Zambil

Tabelle 5-8. Qualitativer Phasenbestand der Proben des 7.-8. Jh. v. Chr. aus Čoĝā Zambil

	Qz	Cc	Dol	An	Sa	Mic	Or	Di	Au	Mus	Ill	Geh	Ana	Ens
9cz	33,1	5,1	0,1	16,3	3	1,2	13,3	21	3,8	0	0	0,6	0,5	1,9
76cz	31,7	2,4	0	16,8	5,9	0,3	3,7	17	12,1	1,1	0	2,2	0,6	5,9
22cz	9	1,7	0,7	11,2	6	9,7	11	19	24,2	0,4	0	0	3,1	5,1
35cz	23,3	18	3,7	17	2,9	2,9	9,6	10,1	6,7	0,9	0	0	0,1	4,4
48cz	0,3	1,4	0	23	2	0	1,2	30,4	24,9	1,2	2,3	0	10,4	2,9

## 5.5.2 Clusteranalyse der Keramiken

Bei den zu untersuchten Proben wurden folgende Schritte bei der Clusteranalyse durchgeführt

- I. Gegenüberstellung und Abgleich von  $n$  Diffraktogrammen
- II. Optimierung der Übereinstimmungsqualität der Peaks
- III. Bestimmung der Zuordnung bzw. der Korrelationsmatrix
- IV. Clusterstrategie aus dem Programm auswählen

Hierbei wird Punkt I von der Software gesteuert. Bei diesem Vorgang werden die Diffraktogramme je nach ihre Grundgesamtheit und Ähnlichkeit automatisch verglichen. Ein wichtiges Kriterium bei der Clusteranalyse ist die Wahl bestimmter Algorithmen. In diesem Zusammenhang wird die Cluster Anhand der berechnete Intensität und jeweiligen  $2\theta$  jeden verfeinerten Phasen mit den gesamten Daten aus den Bezugsquellen verglichen (punkt II und III). Für eine bessere Korrelation der vorkommenden Phasen in den verschiedenen Diffraktogrammen wird der minimale Abstand zwischen jeder Phase als so genannte „Euclidean“ Abstand gemessen (siehe Anhang V). Für den letzten Schritt der Clusteranalyse werden alle abgestimmten Parameter miteinander verglichen. Die geeignetsten Methoden sind die Mittelwertsbestimmungen (Average-Linkage) und die Ward's-Methode. In diesem Fall geben uns die Mittelwertsverbindungen bessere Vergleiche, da alle unsere Probe mit denselben Parametereinstellungen durch die Rietveld-Methode verfeinert worden sind (Gene Abdrückfähigkeiten) (Bolshakova, N., Azuaje, F., 2003).

### 5.5.2.1 Clusteranalyse in Beziehung zu $\text{SiO}_2$ -gesättigten System

#### $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$

Die Ergebnisse der Clusteranalysen zeigen, dass innerhalb jeder Gruppe der Keramiken eine gewisse Streuung möglich ist. Die Ähnlichkeiten sowie die Unähnlichkeiten der Fundstücke über das gesamte Gebiet sind häufig von den Rohstoffen sowie der Verfahrenstechnik abhängig. Daher sind die wesentlichen Kriterien zur Trennung und Gruppierung der keramischen Fundstücke, zum einen der Quarzgehalt und zum anderen die Menge des eingesetzten Flussmittels bei der Herstellung. Ein anderer entscheidender Faktor bei der Eingruppierung der untersuchten Materialien ist die Sintertemperatur. Diese ist wiederum von dem Flussmittel im keramischen Gefüge abhängig.

Wie aus den mikroskopischen Untersuchungen zu erkennen ist (Kapitel 5.7), weisen Keramiken einer bestimmten Epoche verschiedene Magerungstypen auf. Solche

Gefügemerkmale können im Wesentlichen andeuten, dass entweder die Keramiken in einer bestimmten Epoche rezepturbedingt hergestellt worden sind, oder durch die Änderung der Brandbedingungen, Phasenneubildungen zu Stande gekommen sind.

Auf Grund der optischen sowie röntgenographischen Untersuchungen kann festgestellt werden, dass die Keramikstücke überwiegend aus Quarz, Calcit, Kalifeldspäten sowie Pyroxene bestehen. Damit können die Sinterbedingungen der Keramiken hauptsächlich aus der Zusammensetzung der Kali-Feldspäte sowie Pyroxene abgeleitet werden. Dies wurde auch durch naturwissenschaftliche Untersuchungen an andere Fundstücke festgestellt. (Pingel, V., 1971; Monnin, Y. et al. 2006). Die Aufschmelzung (Sinterung) der Gefügebestandteile wird eine Maß für die Änderung der Verfahrenstechnik sein da die Keramikscherben unter verschiedenen Bedingungen im Laufe des Brandes gesintert worden sind. In solchen Systemen tauchen die Kali-Feldspäte nur unterhalb 1000°C auf, da sie oberhalb dieser Temperatur aufschmelzen werden.

#### 5.5.2.1.1 Clusteranalyse der Keramiken aus Haft Tappéh

Die Gruppierung der Keramiken aus Haft Tappéh in zwei Epochen mit einer Verweilzeit von 1200 Jahre beweist eine Änderung im Kalifeldspat-Gehalt der Keramiken. Dem zu Folge, wie in der Abb. 5-40 zu sehen ist, lassen sich die Proben in zwei Clustergruppen, innerhalb des Dendrogramm, unterteilen. Optische sowie röntgenographische Untersuchungen der Proben aus der Zeit des 14. Jh. v. Chr. zeigen eine erhebliche Abweichung zu den Proben des 2. Jh. v. Chr. (Abb. 5-41).

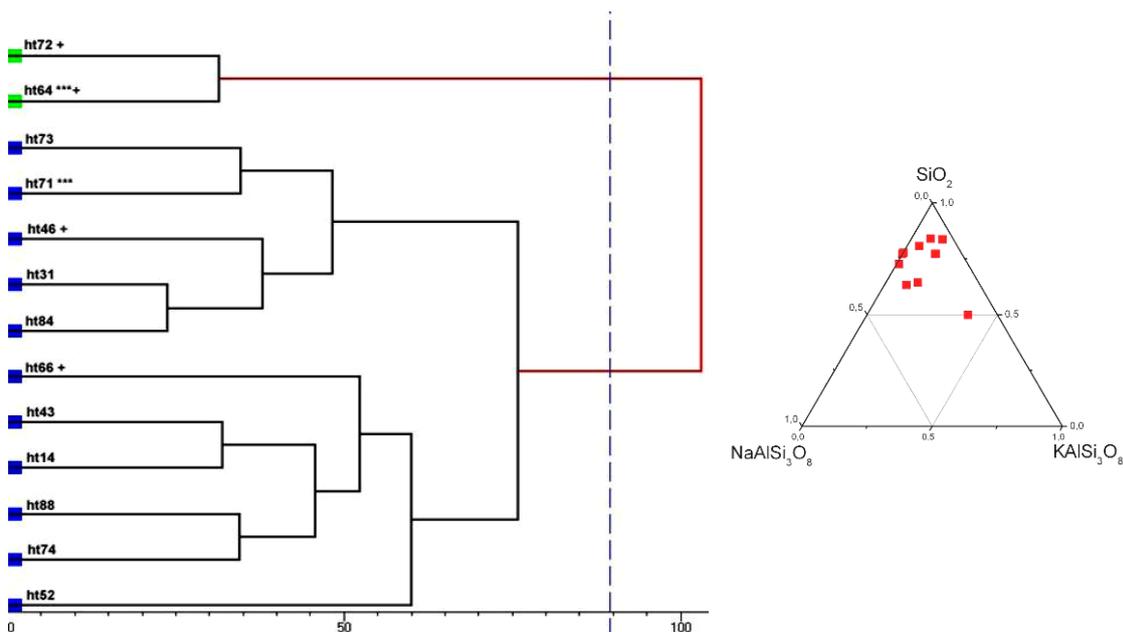
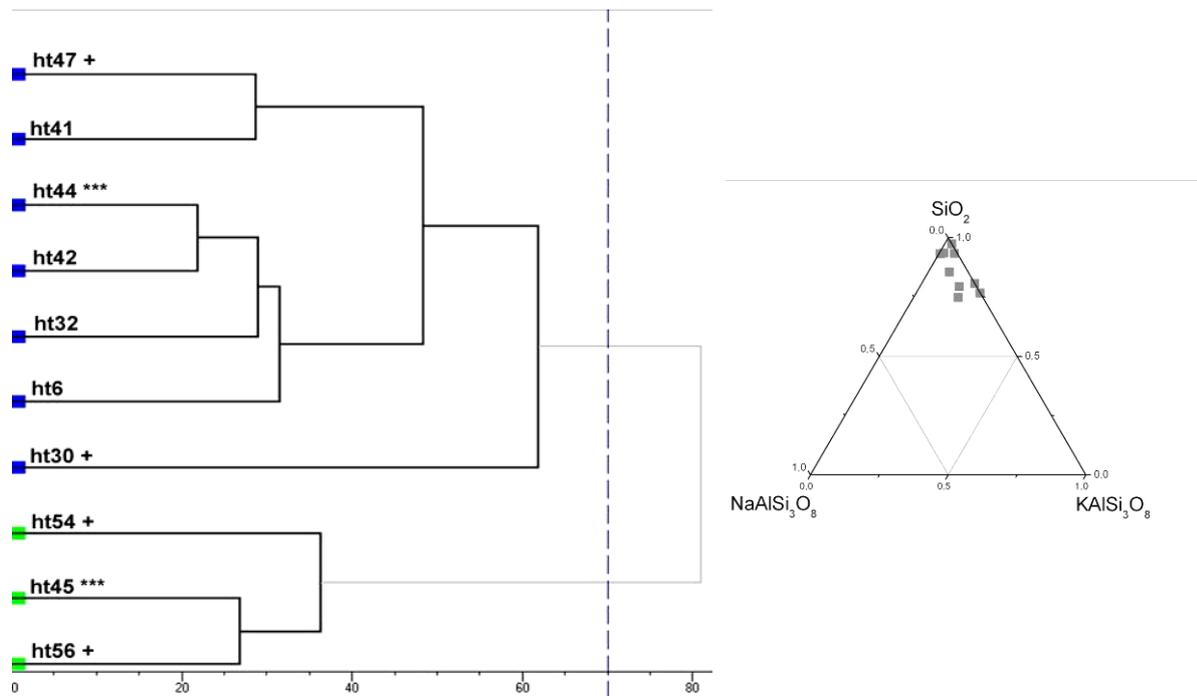


Abbildung 5-40. Clusteranalyse der Proben aus dem 14. Jh. v. Chr. mit Berücksichtigung auf das Modellsystem Quarz-Albit-Kalifeldspat



**Abbildung 5-41.** Clusteranalyse der Proben aus dem 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. mit Berücksichtigung auf das Modellsystem Quarz-Albit-Kalifeldspat

Die Abweichung lassen sich folgendermaßen erklären:

1) Der Quarz in der Magerung ist sehr grobkörnig und dadurch beteiligt sich dieser durch kleine effektive Oberfläche nicht komplett am Sinterungsprozess sondern nur am Randbereich. In einem solchen Gefüge sintern zuerst die Matrix und dann die Magerung. Hierdurch kommt es zur Bildung von metastabilen Hochquarz statt Cristobalit.

2) Alkalifeldspäte kommen in verschiedenen Modifikationen in dieser Gruppe vor. Im 14. Jh. v. Chr. treten mehr Na-haltige Feldspäte und im 2. Jh. v. Chr. mehr K-haltige Feldspäte auf. K-haltige Feldspäte verursachen eine schnellere Sinterung bzw. eine Verringerung der Sintertemperatur. Wie in den Diffraktogrammen (Abb. 5-34) und (Abb. 5-35) der jeweiligen Epoche zu erkennen ist, die Variationen der chemischen Zusammensetzungen im Stabilitätsfeld der Feldspäte in den Proben aus dem 14. Jh. v. Chr. deutlicher ist als in denen aus dem 2. Jh. v. Chr..

3) Analcim wurde in einer sehr variablen, unregelmäßigen Form im Laufe der Epochen in den untersuchten Proben gebildet. Analcim kommt im Gefüge am Rande von Poren vor und bildet sehr feinprismatische, nadelige Kristalle. Zu der Kristallstruktur von Analcim (Zeolith-Gruppe) sind parallel zu den 3-zähligen Achsen Kanäle angeordnet, die eine wesentliche Rolle bei der Ionendiffusion ins Gefüge spielen. Hierdurch dient Analcim nicht nur als Wasserspeicher in den keramischen Gefügen, sondern auch als Speicher für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Bei der Keramikherstellung wird im ersten Schritt, dem

Trocknungsverfahren, das Kristallwasser als Ergebnisse der Entwässerungsreaktion die Kristallstruktur verlassen, dadurch bildet sich Albit in der Matrix (Gl. 5-2).



Die Paragenese von Analcim-Quarz deutet auf eine ungenügende Sinterung der Keramik und die Paragenese Quarz-Albit auf eine gute Sinterung nach der Trocknung. Die optischen Untersuchungen zeigen aber auch, dass sich die Keramiken im Allgemeinen durch die Matrix und Magerung unterscheiden. Der Sinterprozess wird durch Plagioklase und  $\text{SiO}_2$  gesteuert. Die existierenden Alkalifeldspäte in der Matrix bedeuten, dass die Brandtemperatur tiefer gewesen ist, da Alkalifeldspäte bei  $990^\circ\text{C}$  schmelzen. Im System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  scheint die Zusammensetzung der Keramiken im 14. Jh. v. Chr. auf der Phasengrenze zwischen Feldspat-Tridymite zu liegen. Diese deutet an, dass die Temperatur lag nicht höher als  $1000^\circ\text{C}$ .

#### **5.5.2.1.2 Clusteranalyse der Keramiken aus Čoĝā Zanbil**

Die Dendogramme zeigen jeweils zwei Hauptcluster bei den Keramikscherben aus dem 7.-8. Jh. v. Chr. (Abb. 5-42) zu dem 9.-10. und 11.-12. Jh. v. Chr. (Abb. 5-43 und 5-44). Die Proben liegen im Stabilitätsbereich der Kalifeldspäte zu liegen. In Proben des 7.-8. Jh. v. Chr. sind vier verschiedene Cluster zu sehen, die auf vier verschiedene Herstellungstechniken zurückzuführen sind. Dies deutet darauf hin, dass in dieser Epoche die Keramikherstellung nach keinem rezepturbedingten Prozess abgelaufen ist, sondern mehr oder weniger zufällig oder je nach Nutzbarkeit des Scherbens abgelaufen worden ist. Wie aus dem Dendogramm des 9.-10. und 11.-12. Jh. v. Chr. (Abb. 5-43 und 5-44) zu erkennen ist, wurde die Herstellungstechnik in der Zeit kontrolliert und gewissenhaft durchgeführt, weil die Zuordnung der Clusterdaten eine größere Ähnlichkeit zeigen.

Die pauschalchemische Zusammensetzung verteilt sich auf einer geraden Linie der Zusammensetzung der K-reichen Feldspäte –  $\text{SiO}_2$ . Wie aus den röntgenographischen Untersuchungen zu erkennen ist, der einzige nachweisbare Unterschied zwischen den Keramikscherben besteht im Vorkommen von Analcim.

Ebenso wie in den Proben aus Haft Tappeh ist die Anwesenheit von Analcim und Albit in den Keramiken umgekehrt proportional zueinander. Die Anwesenheit K-reicher Alkalifeldspäte wiederum erniedrigt die Sintertemperatur. Anscheinend war die Technik der Hersteller in der Zeit ab dem 12. Jh. v. Chr. bis zum 9. Jh. v. Chr. sehr ähnlich.

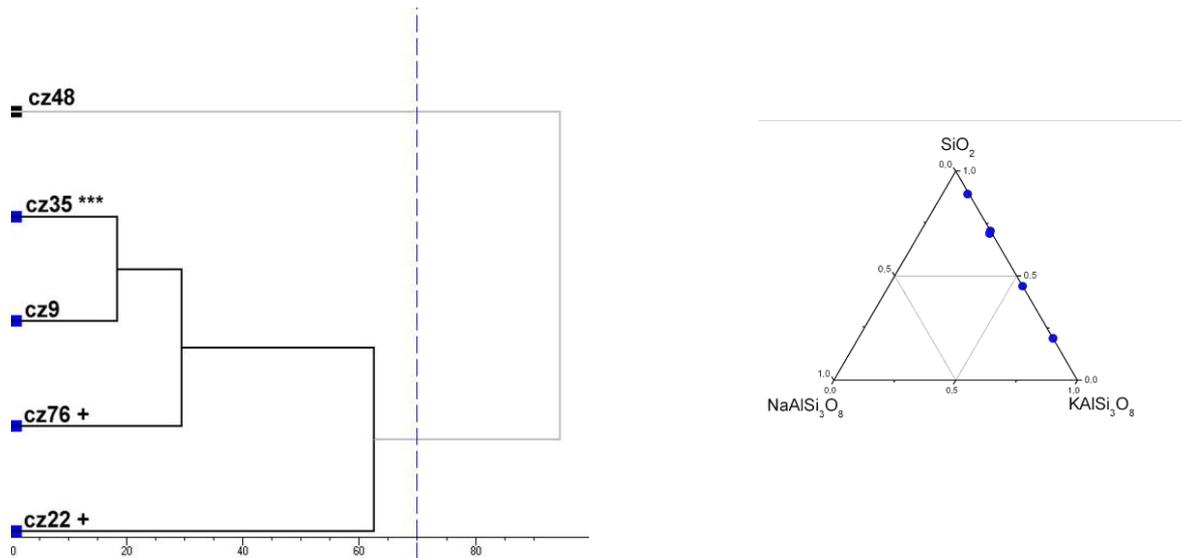


Abbildung 5-42. Clusteranalyse der Proben aus dem 7.-8. Jh. v. Chr.

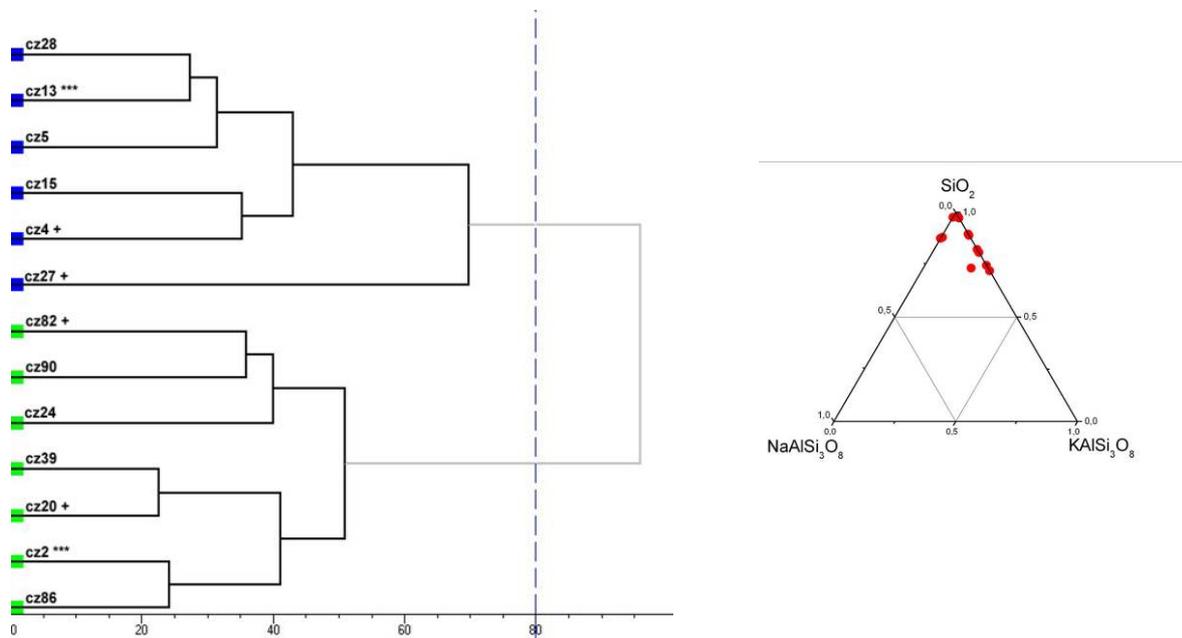


Abbildung 5-43. Clusteranalyse der Proben aus dem 9.-10. Jh. v. Chr.

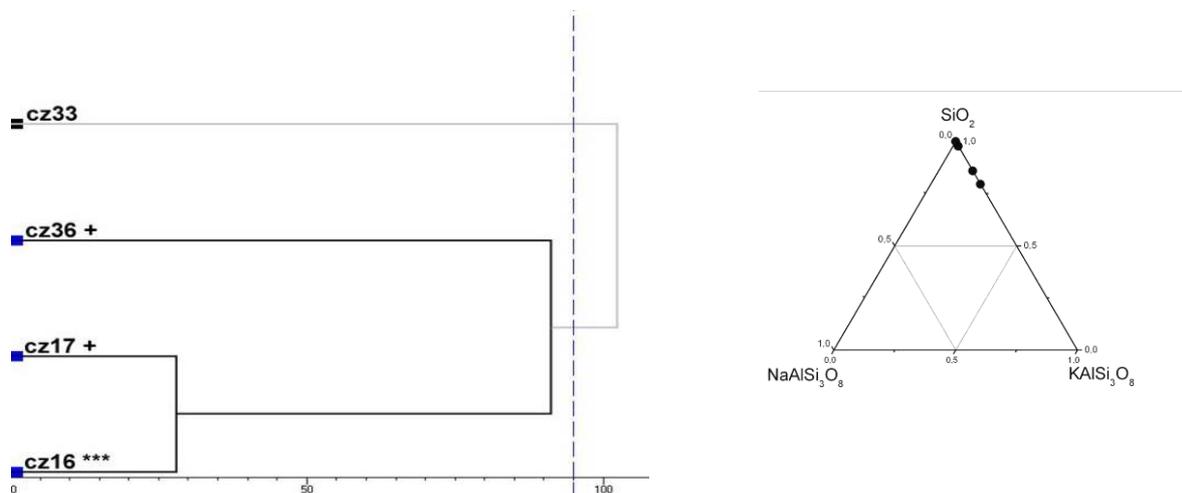


Abbildung 5-44. Clusteranalyse der Proben aus dem 11.-12. Jh. v. Chr.

## 5.6 DSC-Methoden zur Abschätzung der Brenntemperatur

Die Keramiken aus Čogā Zambil sind Quarzreich. Die wichtigsten SiO<sub>2</sub>-Träger sind die feinkörnigen kaolinitischen- bzw. illitischen Tone aus den Rohstoffen (Abb. 5-45). In diesem Fall stand dem Töpfer ein sehr reaktives, feinteiliges Gemisch zur Verfügung. Bei der Herstellung solcher Keramiken beginnt die Bildung von Calciumsilikaten in Form von Diopside oder Gehlenit. Aus den DSC-Diagrammen geht hervor, dass bei abnehmender Konzentration von Illit und CaO der Gehalt an Plagioklase (<800°C) zunimmt. Das Material beginnt ab etwa 700°C zu zerfallen. Die Anwesenheit der Peaks der Zerfallstemperatur von Kaolin und Illit in den Proben (850-900°C) ist als Nachweis eines Chloridgehalts des Primärmaterials zu verstehen. Die Interpretation der Röntgendaten der Rohstoffe (Abb. 5-45) und DSC-Kurven geben Hinweise auf die Brandtemperatur bei ca. 780-950°C.

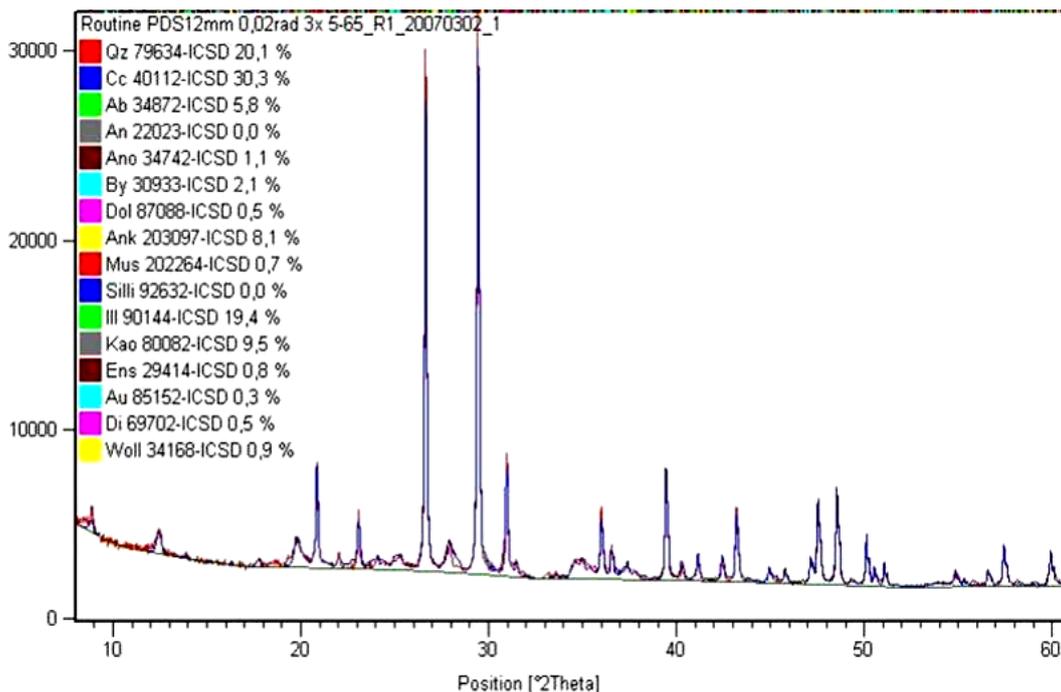
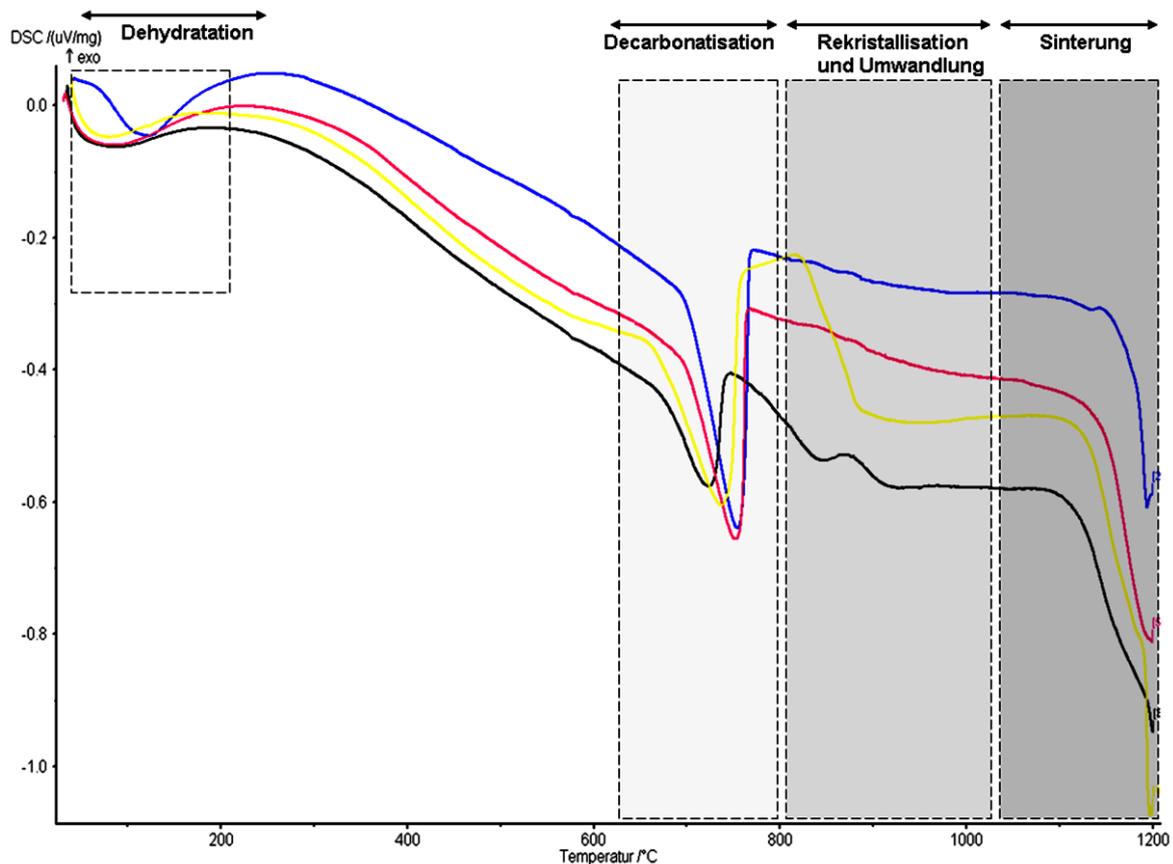


Abbildung 5-45. Diffraktogramm eine Ausgewählte Probe aus der Erde um das Čogā Zambil

Anhand der typischen Dehydratationspeaks bei 170°C handelt es sich bei den Keramiken aus Čogā Zambil (7.-8. Jh. v. Chr.) im Allgemeinen um ein Material mit kaolinitisch-illitscherer Herkunft. die berechnete Massenänderungen im Laufe des Brandes lässt sich kaum variieren und das deutet auf einen gleichmäßigen Brennvorgang bzw. Rohstoffreservoir hin, wie aus der Abbildung 5-46 zu ersehen ist.



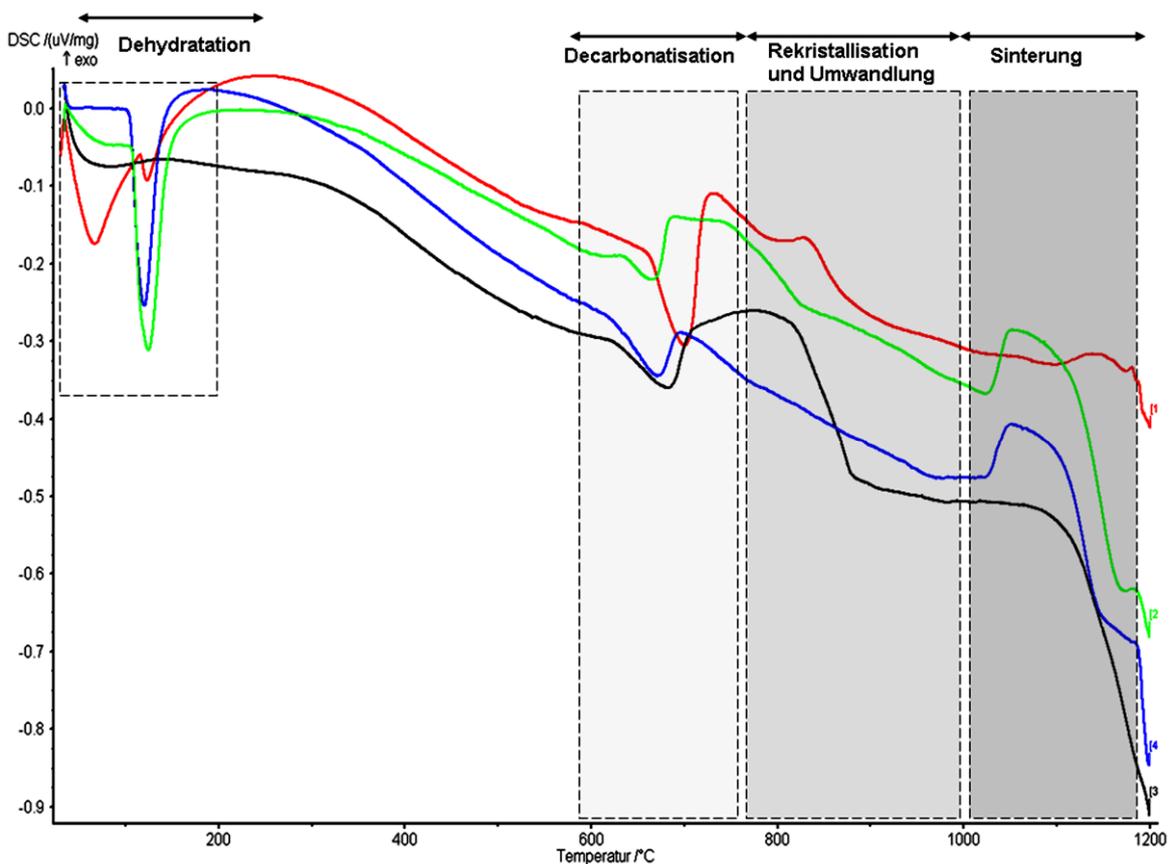
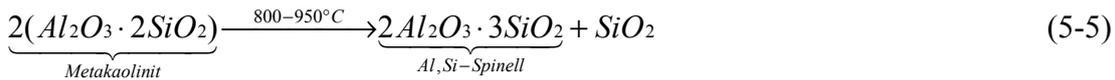
DSC Wert < 200°C	Kristall Wasser wird abgegeben
DSC Wert 400-600°C	$\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
DSC Wert 734-752°C	Decarbonatisierung
DSC Wert 780-1000°C	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \gamma\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$
DSC Wert 1000-1150°C	Die Bildung von Spinelle aus Metakaolinit und die Bildung von Mulin $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$
TG Massenänderung	-5% (719-763°C)

Abbildung 5-46. DSC-Diagramm von Keramiken aus 7.-8. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil

Im Laufe des 9.-10. Jh. v. Chr. wurden andere Rohstoffe verwendet. Die Rohstoffe bestanden hauptsächlich aus Vermiculit bzw. Montmorillonit-Tonen (Abb. 5-47). Charakteristische Dehydratations-Peaks bei 176°C sowie 271°C sind in zwei Proben (4CZ und 7CZ) bemerkbar und in der Probe CZ22 ist wieder kaolinitischer Ton in der Keramik nachweisbar.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse bei den Keramiken aus Čogā Zanbil zeigen, dass die Keramiken meistens aus silikatreichen Tonen bestehen und dadurch wird die Sinterung innerhalb des Stabilitätsfeldes von Mullit und Cristobalit stattfinden. Die Brenntemperatur

in dieser Epoche beginnt bei der Dehydroxilierung ab etwa 640°C. Nach diesem Bereich ist eine neue Phase des Spinell-Typs bei 1000°C entstanden. Erst ab 1141°C erscheinen Mullit und Cristobalit als sicher identifizierbare Phasen. Cristobalit Bildung in SiO<sub>2</sub> reichen Keramiken sind Folge von Kaolinit reichen Tonen als Ausgangsmaterial bei der Keramikherstellung (Gl. 5-4,5-5,5-6).



<b>DSC Wert &lt; 200°C</b>	Physikalisch gebundenes Wasser wird abgegeben. Struktur von Illit und Vermikulit ist detektierbar
<b>DSC Wert 400-600°C</b>	Umwandlung von Kaolin zu Metakaolin $Al_2(OH)_4(Si_2O_5) \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$
<b>DSC Wert 734-752°C</b>	Oxidation von Verunreinigungen, Decarbonatisierung
<b>DSC Wert 780-1000°C</b>	Bildung von Spinelle $2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + SiO_2$
<b>DSC Wert 1000-1150°C</b>	Die Bildung von Spinelle aus Metakaolinit und die Bildung von Mullit $3Al_2O_3 + 6SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$
<b>TG Massenänderung</b>	-4% (589-760°C)

Abbildung 5-47. DSC-Diagramm von Keramiken aus 9.-10. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an Rohstoffen aus Haft Tappeh zeigen, dass dort andere Rohstoffquellen zur Herstellung der Keramiken benutzt wurden. Dies ist anhand der der Übereinstimmung der thermischen Phasenumwandlungen in den keramischen Gefügen ersichtlich. Die Röntgendaten stellen ein illitisch-kaolinitisches Gefüge dar (Abb. 5-48 und 5-49). Die röntgenographischen Daten stimmen mit den Lokalität des Tonreservoirs im Südiran an Flusseinmündungen (bei Čoĝā Zanbil) sowie im äolischen Ablagerungsgebiet überein (bei Haft Tappeh). Durch die röntgenographischen Messungen ist anhand der Peakintensität bei Illit, sowie Kaolinit zu berücksichtigen, dass die Rohstoffe zur Keramikherstellung wurden aus zwei unterschiedlichen Quellen hergebracht. Die g3 Proben lassen sich den Proben aus der Parther Epoche zuordnen (2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr.) und die a2 Proben gehören zu älteren Sedimentationsablagerungen und passen sich zu den Proben des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh.  $Mg^{2+}$ -Überschuss in den Rohstoffe ist durch pyroxenführende Gesteine zu Stande gekommen und kann diadoch mit  $Ca^{2+}$  ersetzen werden. Die thermischen Analysen deuten auf die Existenz von drei Gruppen von Keramiken.

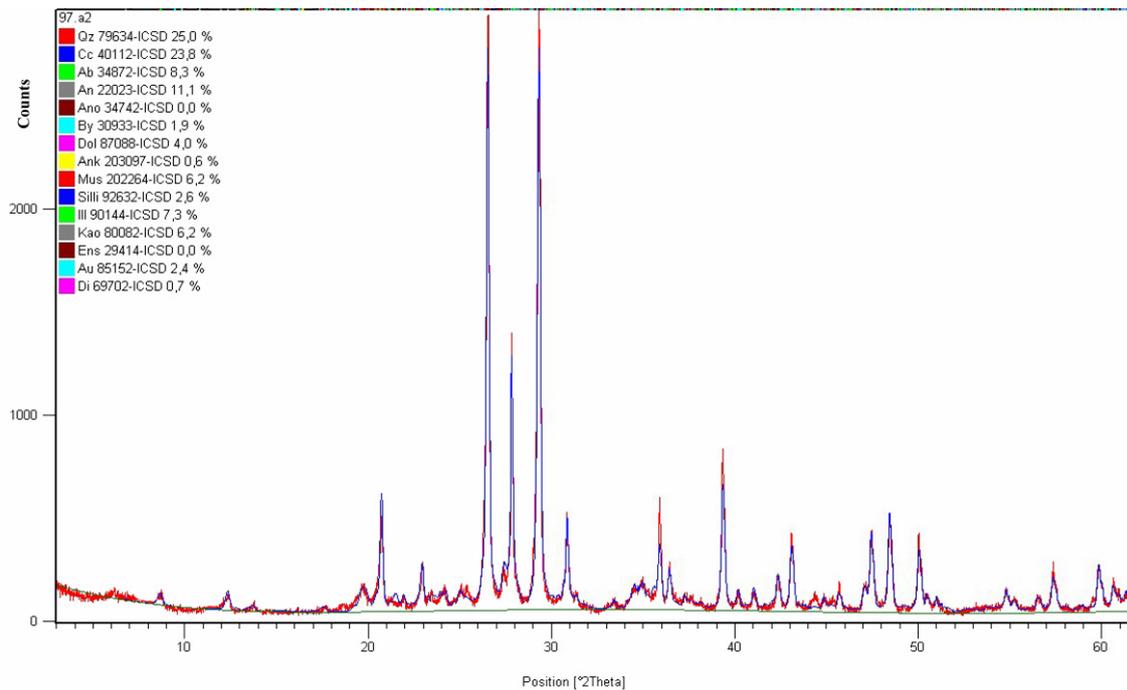
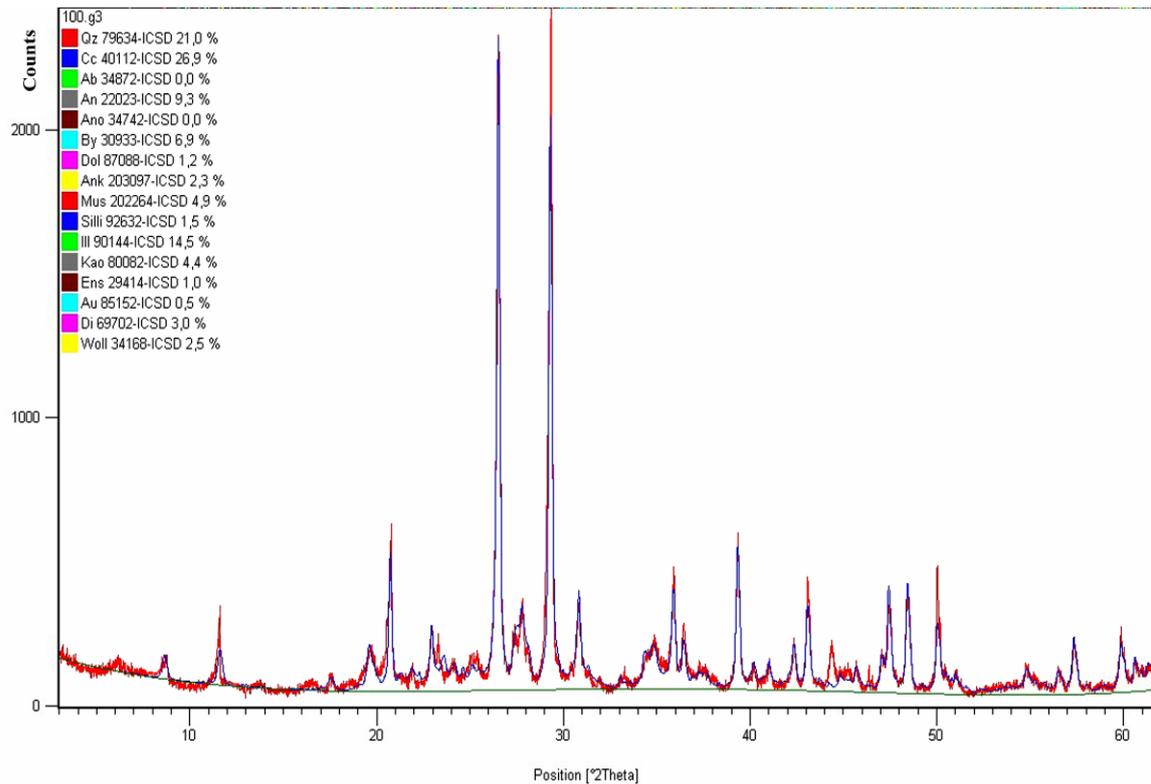


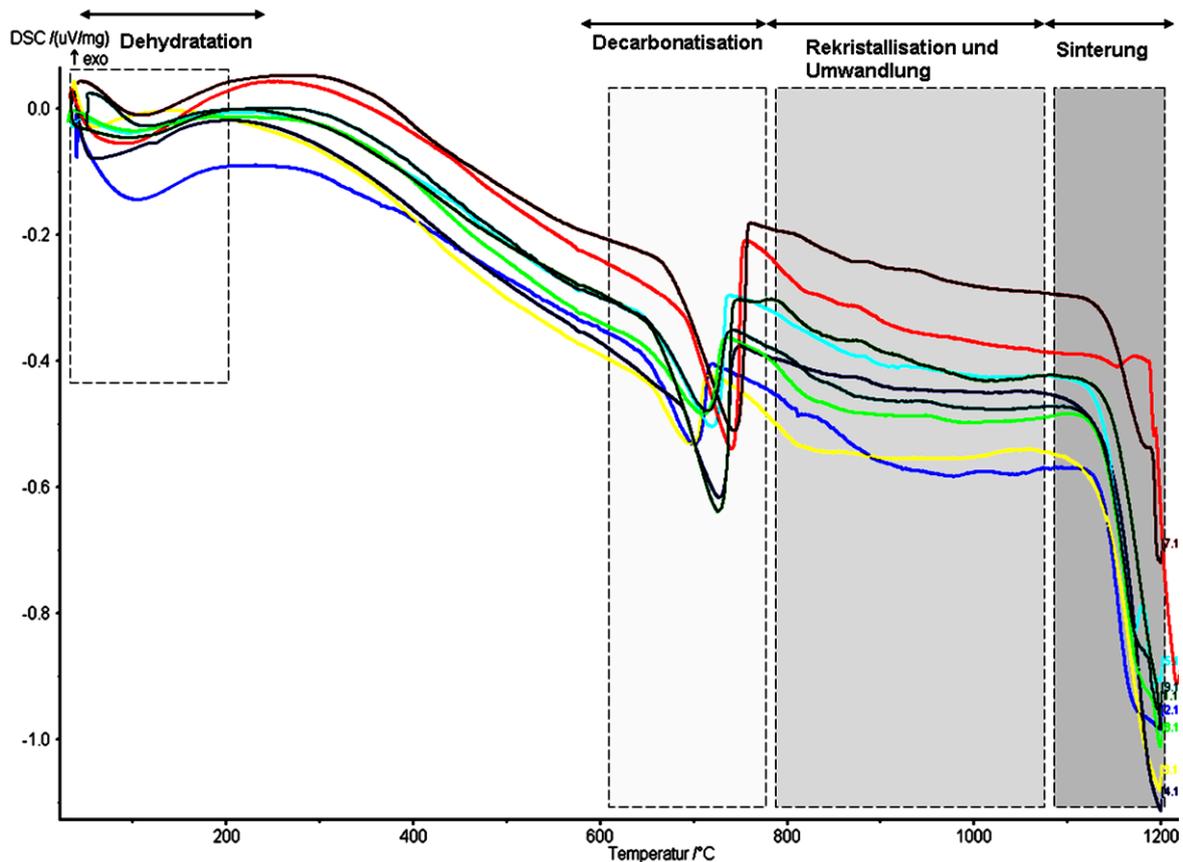
Abbildung 5-48. Diffraktogramm eine ausgewählte Probe aus der illitische Erde aus Haft Tappeh



**Abbildung 5-49.** Diffraktogramm eine Probe aus der illitisch-kaolinitische Erde aus Haft Tappeh

Ergebnisse der DSC-Messungen zeigt, dass die Proben aus haft Tappeh die Temperatur bei 1191°C erreicht haben (Abb. 5-50). Auf Grund des Vorkommens von Spinell (Reduktion von Eisen (III) zu Eisen (II)) ist nachvollziehbar, dass die Keramiken unter reduzierende Bedingungen gebrannt worden sind. Die minimale Verschiebung von Kurven der karbonatischen Zerfallsprodukte während des Brandes (750-780°C) ist auch ein Grund für die unterschiedliche Atmosphäre in Abhängigkeit von  $f\text{CO}_2$  im Ofen. Das  $\text{CO}_2$ , welches als Produkt des Calcitzerfalls ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) im geschlossenen System entsteht, wird die partielle  $f\text{CO}_2$  im System beeinflussen.

Die aus 14. Jh. v. Ch. aus Haft Tappeh lässt sich einem sehr ähnlich Prozess beim Brand zuordnen. Bei diesem Material ist der Rohstoff wie im Allgemeinen in dieser Epoche kaolinitischer Ton gewesen und Die maximale Temperatur liegt bei etwa 1100°C.



< 200°C	Physikalisch gebundenes Wasser wird abgegeben.
DSC Wert 400-600°C	Umwandlung von Kaolin zu Metakaolin $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
DSC Wert 734-752°C	Oxidation von Verunreinigungen, Decarbonatisierung
DSC Wert 780 1000°C	Bildung von Spinelle $2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_3\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ , wobei zusätzlich Gehlenit und Pyroxene bilden sich in dem Bereich aus
DSC Wert 1000-1150°C	Die Bildung von Spinelle aus Metakaolinit und die Bildung von Mulit $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$
TG Massenänderung	-4,5% (589-760°C)

Abbildung 5-50. DSC-Diagramm von Keramiken aus 2. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh

## 5.7 Petrographisch-petrologische Untersuchungen

### 5.7.1 Keramiken des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappah

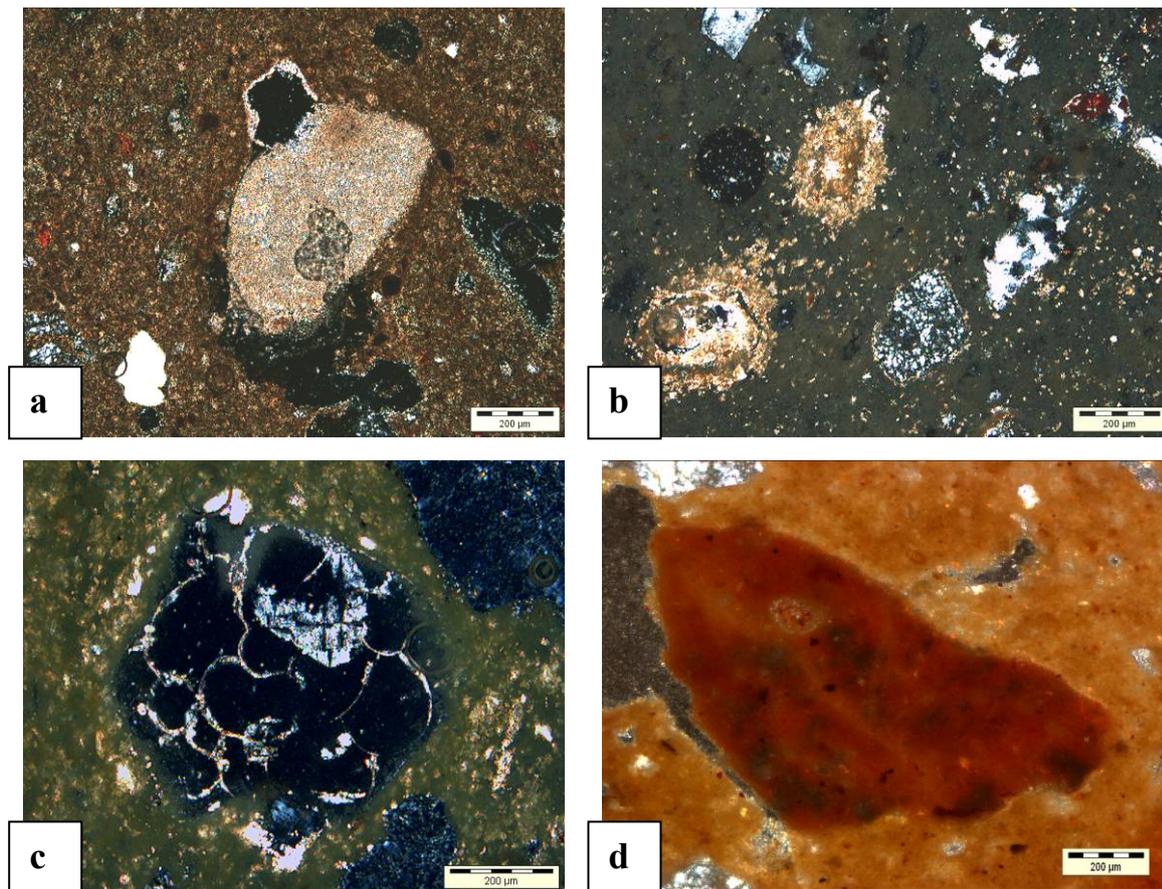
#### 5.7.1.1 Die Matrix

Die Matrix begünstigt in den Keramikscherben das so genannte Kompaktionsvermögen. Die Matrix in unserem Untersuchungsmaterial wird anhand petrographischer Beobachtungen der Korngrößen, der Fraktionen und der Porenbildung in drei verschiedene Gruppen eingeteilt. (i) tonig-feinsandig, (ii) schluffig und (iii) dicht.

Die tonig-feinsandige Matrix ist in der Abbildung 5-51b sowie Abbildung 5-51d dargestellt. Diese Matrix zeigt unter dem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren eine grüne bis hellgrüne Farbe, die durch Chlorit, Klinochlor und/oder Diopsid entstanden ist. Es gibt sehr wenig freien Raum zwischen Korngrenzen und Matrix. Außer feinkörnigem, schluffigem Tonmaterial wurden auch kalkhaltige Rohstoffe zur Herstellung der Keramik benutzt. Wie in diesen Proben beobachtet wird, ist Kalk als Flussmittel in der späteren Zeit ein Parameter der Rezeptur bei der Keramikherstellung gewesen. Der Unterschied zwischen den Keramikmatrizen beruht auf den veränderten Anteilen an Quarz-Kalifeldspat ( $\pm$ Plagioklas) und Glimmermineralen (Abb. 5-51a-d).

Die Matrix in den Scherben zeigen höhere Eisengehalte in den Porenräumen. Eisen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde in neolithischer bis zur römischen Zeit immer wieder als Träger der roten Farbe (Farbe der Matrix, sowie später als Glasurbestandteil) in antiken Objekten festgestellt. Solche Minerale (Hämatit und Goethit) als Farbträger treten im Gefüge als rote, dichte, kolloidale Anhäufungen auf (Abb. 5-51d). Dies zeigt, dass der Ausgangsstoff mit eisenhaltigen Materialien angereichert oder eisenreicher Ton genutzt wurde.

Eine dunkle Farbe der Eisenkolloide beweist einen stark versinterten Prozesse unter hohen oxidierenden Bedingungen. Anderenfalls hätte sich Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bei niedrigeren Temperaturen neben Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bzw. Spinell- Mischkristallbildungen bilden können. Die Umwandlungstemperatur im P-T-Diagramm liegt bei ca.  $1370^\circ\text{C}$  und 0,2 atm und ca.  $1450^\circ\text{C}$  bei 1 atm (Pownceby, M. I., Clout, J. M. F., 2000). Solche Neubildungen von Mineralen bzw. die Anhäufung Kolloid-Kolloid-Entmischungen lassen anhand thermodynamische Parametern (Druck, Temperatur) bei der Ofenkonstruktionen der antiken Zeiten erklären.



**Abbildung 5-51a-d.** Verschiedene Variationen von Calciten und/oder kalkhaltigem Material im Gefüge.  
**a)** Nicht carbonatisierter Kalk in runder Form und in einer Matrix aus selektiv erhöhten Fe-Mg-reichen Mineralen. Am Rand des Kalks sind Poren erkennbar.  
**b)** Auflösung dolomitischer Anteile in einer Ca-reichen Matrix (gelblich). Carbonatische Aggregate bestätigen die calcitische Zusammensetzung.  
**c)** Schlackenrelikte in der augitischen-tonigen Matrix.  
**d)** Kolloidale Anhäufung von Eisenoxid (Hämatit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in einem Hohlraum.

### 5.7.1.2 Die mineralische Magerung

Anhand der mineralischen Magerung lassen sich die Funde aus der Ausgrabung in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe enthält höhere Anteile an Gesteinsgrusaggregaten, Gneisfragmenten sowie sedimentären Fein- und Grobkies (Magerungstyp I), Materialien der zweiten Gruppe bestehen hauptsächlich aus Calcit und kalksteinhaltigen Materialien (Fossilienreste). Kalk ist ebenso als Flussmittel im keramischen Gefüge eingesetzt worden (Magerungstyp II). Die Gesteinsfragmente des Magerungstyps I dieser Epoche zeigen verschiedene Größe, wie auch einen unterschiedlichen morphologischen Aufbau. Sie bestehen aus Granitsplittern und häufig aus metamorph geprägten Variationen von Gneis oder Syenit (Abb. 5-52a-e). Granitsplitter werden durch die Vergesellschaftung anderer Minerale wie Plagioklas, Biotit und/oder Muskovit erkennbar (Abb. 5-52c).

Granit-Fragmente belegen entweder eine magmatische Herkunft durch xenomorphe Grenzflächen der Quarzkörner, oder deren tektonische Beanspruchung (Abb. 5-52a-b).

Im letzten Fall zeigen die Quarzkörner dann die typische undulöse Auslöschung, die ebenfalls unter einer Metamorphose-Bedingung (Druckbelastung) zustande gekommen ist (Abb. 5-52e). Mineralvergesellschaftungen bestehen in dem Fall hauptsächlich aus feinen Körnern von Biotit und/oder Muskovit (beide Minerale sind gelegentlich wegen ihres Auftretens als fein verteilte Körner in der Matrix schwierig zu charakterisieren) die mit ihren Basisflächen senkrecht zum maximal ausgeübten partiellen Druck aus der Umgebung liegen. Solche Aggregate beweisen ebenso eine allgemeine Schieferung des Mineralbestands. In manchen Fällen ist die Einlagerung von  $\text{Fe}^{3+}$  auf der Oberfläche von Quarzkörnern zu beobachten, was auf einen hohen Verwitterungsgrad oder ein humides Klima hindeutet. Die Größe der Aggregate liegt im Bereich von  $\varnothing < 5\text{mm}$  für grobkörnige und im Bereich von  $\varnothing < 1\text{ mm}$  für feinkörnige Gesteinsaggregate.

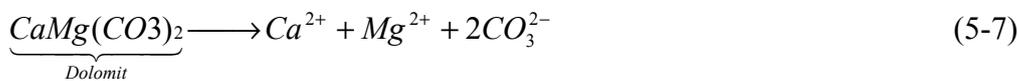
Die Bestandteile der Gesteinsmagerung kommen bezogen auf ihre morphologischen Merkmale auch sehr häufig gerundet vor. Derartige gerundete Formen bei Quarzaggregaten deuten auf einen Rolltransport des Rohmaterials zu einem Sedimentationsbecken hin. Diese Sedimentationsbecken werden als aktive Sedimentationsbecken bezeichnet. Gesteinsfragmente werden durch Transport und gegenseitigen Reibungseffekt gerollt und dementsprechend verformt (Abb. 5-52f). Das Material wird dann je nach Gewicht und Transportdauer selektiv absedimentiert. Aufgrund der geologischen Gegebenheiten sind in diesem Gebiet Sedimentationsbecken im Laufe der Zeit durch Flüsse und fluvialen Materialtransport gebildet worden. Dies ermöglicht das Auftreten der beobachteten runden Strukturen der Quarzkörner in der Magerung der Funde. In seltenen Fällen sind auch Aggregate als Reste von Schlacken oder Reste von Fritten identifiziert worden. Der Magerungstyp I der Keramiken aus dem 14. Jh. v. Chr. variiert nun zwischen metamorpher oder sedimentärer Herkunft. Derart vielfältige Magerungsbestandteile in den Gefügen der Keramiken beweisen, dass die Töpfer verschiedene Materialien einsetzten, um eine qualitativ hochwertige Keramiken herzustellen.

Poren können durch Herstellungsprozesse, lösliche Komponenten in der Umgebung, geochemische Eigenschaften des Geländes und biologische Einwirkung verursacht sein. Frost- und Tauwechsel im Mikrobereich verschiedener Mineralbestandteile eines Gefüges kann zu unterschiedlichem physikalischen Verhalten eines Gefüges führen und sekundäre

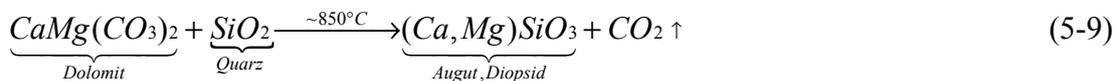
Risse verursachen. Nach derartiger Einwirkung können die Poren sich im Laufe der Zeit überlagern und ergänzen.

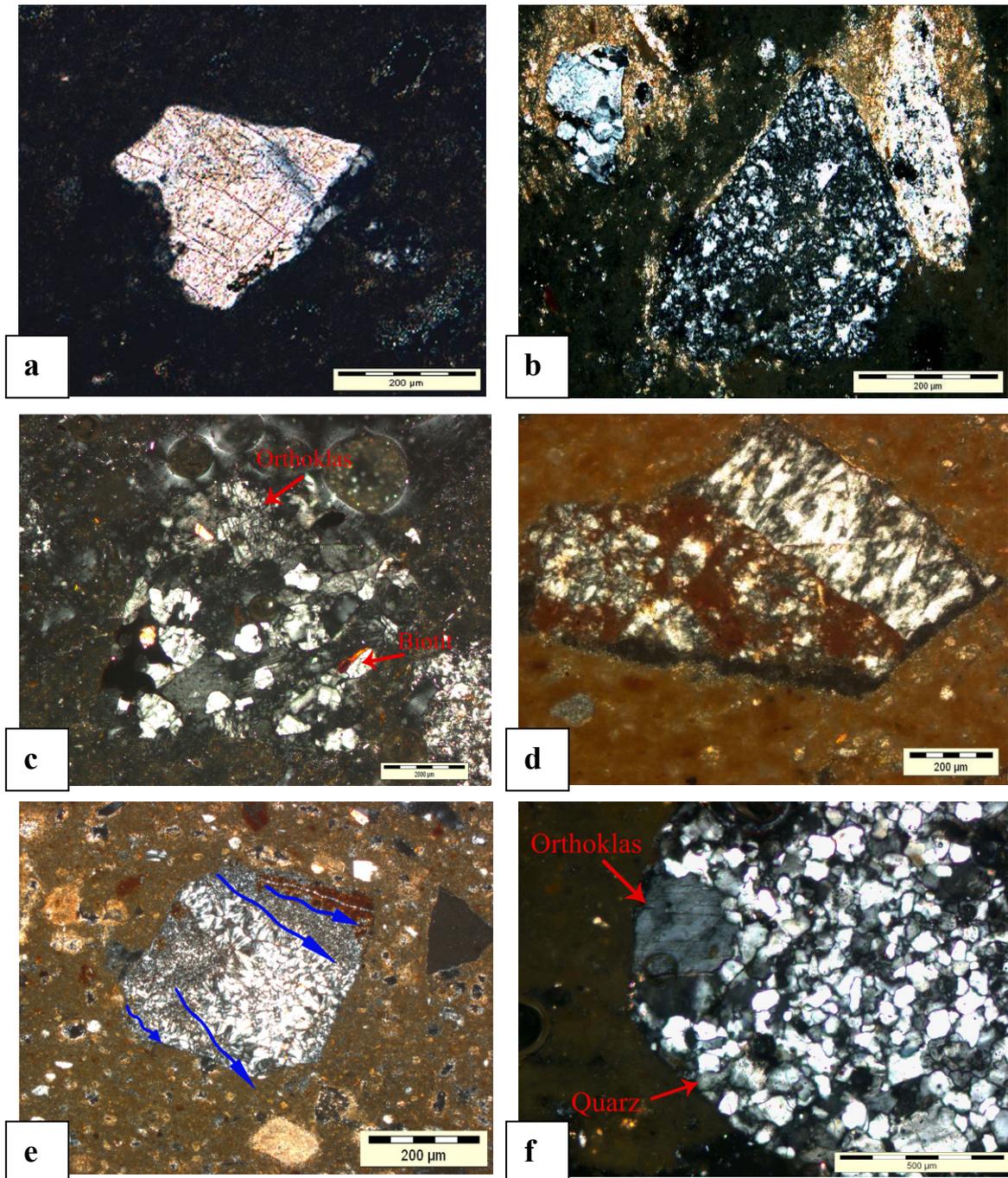
Der Magerungstyp II dieser Epoche besteht hauptsächlich aus Resten von Karbonaten, sowie Calcit, Dolomitreststücken, sowie Magnesit (Abb. 5-51a-d). Diese Beobachtungen belegen die Tatsache, dass die Rohstoffe des Materials zwischen calcitischer und dolomitischer Zusammensetzung der Gesteinesrelikte variieren. Reiner Dolomit im Gefüge ist kaum zu beobachten und man kann von sekundären Neubildungen des Dolomits sprechen. Calcitische und kalkhaltige (CaO) Phasen kommen fast in allen Poren vor.

In den dolomitischen Keramiken finden solche Umwandlungen (Gl. 5-7) unter gleicher Bedingungen bei ca. 784°C unter Bildung von CaO, MgO und CO<sub>2</sub> statt (Abb. 5-52b) (Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., 1976; Bullard, R. G., 1970).



Durch den hohen Anteil von Calcit als Flussmittel wird eine univariante Reaktion verursacht, bei der ein heterogenes System aus Quarz und Calcit zur Bildung von Glas und Pyroxen-Neubildungen führt. Je nach calcitischer- bzw. dolomitischer Zusammensetzung des Rohstoffs wird eine Reaktion im Gefüge zur Bildung verschiedener Pyroxen-Modifikationen (Wollastonit und/oder Augit-Diopsid Entmischungen) führen (Matrix in der Abbildung 5-52c). In diesem Zusammenhang wird sich die Temperatur des Prozesses ebenfalls ändern. Die Pyroxene, die dadurch neu gebildet worden sind, können als Thermometer für die gesamte Reaktion angesehen werden. Die Stabilitätsbereiche solcher Minerale sind auch abhängig von den Alkalioxid/SiO<sub>2</sub> – Gehalten des Systems. Derartige Neubildungen (Gl. 5-8 und 5-9) kommen in Produkten alter metallurgischer Verfahren mit einem SiO<sub>2</sub>-armen und Alkalioxid-reichen Gefüge vor.





**Abbildung 5-52a-f.** Verschiedene herkunftsbedingte Variationen von Quarz im Gefüge.

**a)** Quarz mit vulkanischer Herkunft. Dies wird durch spitzenförmige Kanten belegt.

**b)** Kleine und grobe Quarzkörner. Beide beweisen eine magmatische Herkunft anhand ihrer xenomorphe Ausbildung.

**c)** Granitsplitter mit Verwachsungen von Biotit und Alkalifeldspäten.

**d)** Gesteinsfragment metamorpher Herkunft, bestehend aus einem verwitterten Gneis. Eisenhydroxide sind in Folge Verwitterung in den Zwischenkörnern verlaufen

**e)** Quarz mit undulöser Auslöschung als typischem Merkmal für die metamorphe Überprägung. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Material durch Neubildungen (niedrigmetamorphose) in der Oxidationszone entstanden ist. Quarz zeigt klare Deformations-Bänderung Struktur in der Mitte.

**f)** Abgerundeter Quarzsandstein sedimentärer Herkunft. Quarz kommt in solchen Stadien in Kolonien verschiedener kleiner Kristalle vor, die durch Transport angerundet worden sind. Mittig rechts vergesellschaftet befindet sich ein kleiner Anorthoklas von blau-grauer Farbe und klar erkennbarer Spaltbarkeit.

### **5.7.1.2.1 Der Mineralbestand**

#### **Quarz**

In den Proben, die dem Magerungstyp I zugeordnet wurden, sind zwei verschiedene Quarz-Modifikationen zu erkennen, die auf sedimentärer sowie metamorpher Herkunft beruhen. Mit hohem Anteil liegen die xenomorphen Kristalle in der Matrix vor. Die Körner sind häufig leicht mechanisch beansprucht und zeigen dadurch undulöse Auslöschung und Subkornbau. Die Körner sind sehr oft mit Plagioklas und Alkali-Feldspäten vergesellschaftet (Abb. 5-53c, d). Die metamorph geprägten Körner von Quarz weisen deformierte, wie auch polykristalline Formen auf.

Minerale wie Plagioklas und Kali-Feldspäte schließen sich als kleine Kristalle an den Randbereich von Quarz an (Abb. 5-51f und 5-53c). Die Umwandlung von Quarz tritt während der Sinterung an Korngrenzen auf. Diese Rekristallisation erfolgt nicht immer nur mit anderen Mineralen, sondern auch an so genannten Quarz-Quarz-Grenzen (Abb. 5-53a, 5-51e). Straininduzierte Grenzflächenentwicklungen von Quarz führen zu einer Entwicklung von Körnern verschiedener Morphologie (Abb. 5-53a). Solche Deformationen verursachen einen intensiven Subkornbau. Dies wird erzeugt entweder am Ende der Metamorphose, wenn die Temperatur sehr gering ist (ca. 330°C) oder durch leichten tektonischen Druckaufbau, was aber wiederum zum Kristallisationsausbau nicht reichte (Foster, C. T., 1981). Subkorngrenzen verlaufen bevorzugt zu den Prismenflächen, die meistens auch als Schwachstellen bei der Sinterung unter höherer Sauerstoff fugazität erkennbar sind. In diesem Zusammenhang ist zu nennen, dass feinkörniger Quarz sich leichter aus dem Gefüge lösen lässt, als die grobkörnige Variation. Die mikroskopischen Beobachtungen zeigen, dass im Laufe der Reaktion wiederum an solchen Stellen kolloidale Eisenoxide bilden (Abb. 5-53b).

Die Stabilitätsfelder von Hämatit und Magnetit in dem Keramiksystem sind abhängig vom  $\text{CaO/SiO}_2$  Verhältnis der Zuschläge. Aus diesem Grund spielt die Basizität der Ofenatmosphäre bei der Sinterung eine erhebliche Rolle. Bei der Sinterung von Fe-reichem Ton, können Fe-Oxid-Verbindungen in verschiedenen Stabilitätsbereichen  $< 1250^\circ\text{C}$  (unterhalb des Stabilitätsfeldes von Magnetit) vorkommen. Eisenoxidreiches Ausgangsmaterial tritt bei höherer Basizität ( $> 1.8-2.0$ ) auf und  $\text{SiO}_2$ -reiches Ausgangsmaterial tritt dann bei der Basizität von etwa  $< 1.8$  auf.

### **Plagioklas und Kali-Feldspat**

Plagioklase und Alkali-Feldspäte bilden kleinere Kristalle, die einige mm bzw.  $\mu\text{m}$  erreichen können (ca. 50  $\mu\text{m}$  bis 1 mm). Die Plagioklase sind von hypidiomorpher bzw. xenomorpher Gestalt und entlang der (010)-Flächen gewachsen. Sie bilden sich als eine postdeformativen Neubildung neben sowie mit dem Quarz als auch in der Matrix.

Sie weisen hauptsächlich albitische Zusammensetzung auf, mit typischer Zwillingsbildung nach dem Albitgesetz // (010), parallel zur a- und c-Achse und tafelförmigem Habitus (Abb. 5-53c). Die Interferenzfarbe steigt mit steigendem Anorthit-Gehalt. Plagioklase zeigen eine Zwillingsbildung nach dem Periklin-Gesetz (später entstandene lamellare Druckverzwillingung) (Abb. 5-53c) die durch metamorphe Einwirkung verursacht worden ist. Unter solchen Bedingungen werden sich Entmischungslamellen von Mikroklin auf der Oberfläche von K-reichem Albit bilden. Mikroklin zeigt im Gegensatz zu Orthoklas einen Spaltwinkel von weniger als  $90^\circ$ . In diesem Fall beträgt der Winkel  $88^\circ 22'$ . Solche Kristalle wachsen entlang der (010) Ebene. Diese treten dann angeschlossen an Kristallen wie Quarz als auch als Neubildungen auf (Abb. 5-53d und Abb. 5-51f). Die Kristalle zeigen keine Alterungseffekte und sind daher nicht sericitisiert bzw. saussuritisiert. Na-reicher Anorthoklas zeigt perthitisches Gefüge und ist in einigen Proben häufig mit dem Quarz vergesellschaftet (Abb. 5-53d).

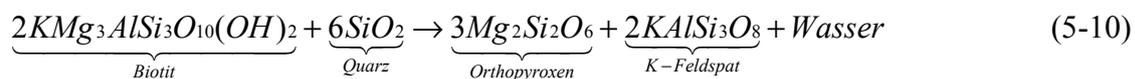
Kalifeldspäte werden anhand einer niedrigeren Interferenzfarbe von nahezu dunkel-grau erkannt. Anorthoklas mit Entmischungslamellen von Albit deutet auf einen im Gleichgewicht entstandenen Mikroklin-Albit mit dem sogenannten perthitischem Gefüge hin. (Abb. 5-53d). Eine derartige Struktur ist in stark deformierten Kristallflächen erkennbar. Diese enthalten häufig feine Entmischungslamellen von Na-reichem Kali-Feldspat im Laufe langsamer Abkühlung. Solche subparallelen Strukturen sind typisch für Gneise der Granulitfazies und werden jedenfalls bei sinkender Temperatur im Verlauf der Genese entstanden sein.

### **Schichtsilikate**

Selten ist Biotit als grobkristalliner Bestandteil zu beobachten, häufig liegen die Kristalle fein verteilt in der Matrix vor. Erkennbar sind die Kristalle anhand ihrer rot-braunen Eigenfarbe und ihrem braun-grünem Pleochroismus. Biotite zeigen eine rot-gelbe Interferenzfarbe je nach  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  Verhältnisse zu  $\text{OH}^-$  und gute Spaltbarkeit auf der Fläche {001} (Abb. 5-53e). Je höher der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt ist, desto dunkler ist die rote Farbe. Die Basisfläche (// (001)) bei Biotit liegt parallel zur Schieferung. Selten sind

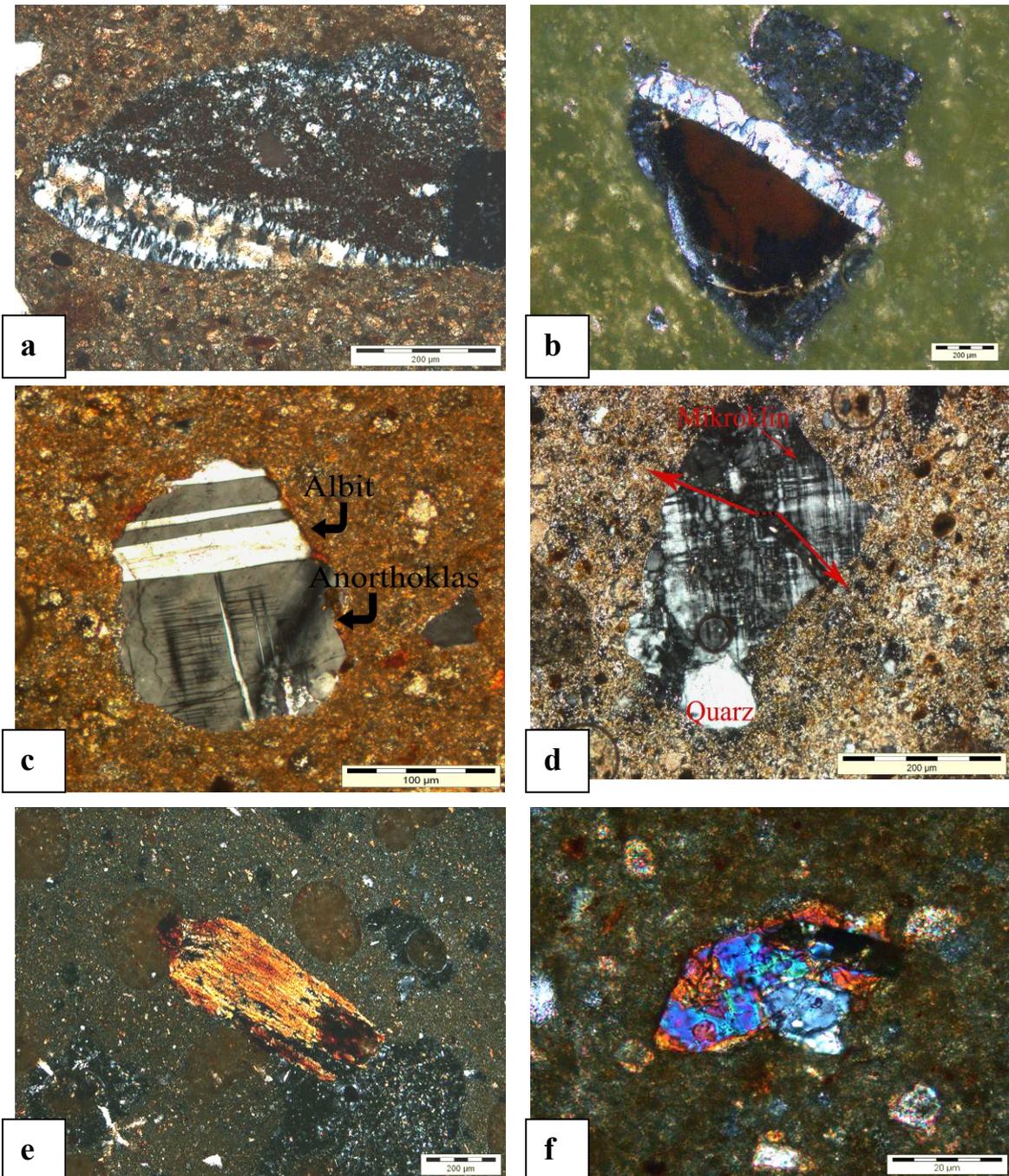
pleochroitische Höfe zu beobachten, die auf Grund hoher  $Ti^{4+}$ -Gehalte entstanden sein könnten. Vorkommende Biotite und Kali-Feldspäte deuten auf einen sehr  $K^+$ -reichen Rohstoff bei der Keramikherstellung hin. Biotite reduzieren durch die Sinterung etwas den Wassergehalt und sehen dann gelblich aus. Ausgangsstoffe der Biotite sind ursprünglich tonhaltiges Material oder verwitterte Sedimente. Muskovite treten später auch als hauptsächliches Mineral der Glimmer-Gruppe auf. Der Unterschied zwischen den beiden Mitgliedern besteht in der nahezu farblosen Eigenfarbe des Muskovits ohne gekreuzte Polarisatoren und dem stängelig, kurz-prismatischem Habitus der Kristalle im Gegensatz zur tafeligen Ausbildung der Biotite. Dieser Habitus der Biotit-Muskovit Minerale verweist wiederum auf eine metamorph geprägte Herkunft (Gneis).

Eine prograde Metamorphose des Al-reichen Tonsteins ist ein Grund für die Stabilitätsbereiche von Biotit bzw. (Muskovit) neben den Plagioklasen und Kali-Feldspäten. Durch diese Prozesse erreicht die Entstehungstemperatur der Rohstoffe bei  $750^\circ$  (Stabilitätsbereich von Muskovit) und bei dem Brand  $800^\circ$  bis  $900^\circ C$  (Stabilitätsbereich von Biotit). Bei höherer Temperatur des Brandes wird das Wasser aus dem Biotit durch eine Entwässerungsreaktion frei (bei  $790-840^\circ C$ ) (Gl. 5-10) und aus diesem Grund wird oft Kali-Feldspat gebildet. Solche Reaktionen verursachen die Bildung eines perthitischen Gefüges bei ca.  $750^\circ-800^\circ C$ , welches dem Stabilitätsbereich von Biotit entspricht.



Bei der Entwässerung von Biotit steigt die Temperatur rasch an und bleibt danach konstant. Es bleibt ein perthitisches Gefüge in den Kalifeldspäten neben dem Quarz. Orthopyroxene wie Enstatit werden ebenso stabil sein (Abb. 5-53f). In den vorliegenden Proben erreicht die Temperatur max.  $850^\circ C$ . In diesem Temperaturbereich liegt Enstatit in einer solid-solution vor. In diesem Bereich ist der Einbau von Orthopyroxen abhängig von dem Verhältnis  $Fe^{2+}/Mg^{2+}$ .

Im Allgemeinen kann man durch mikroskopische Beobachtung den Unterschied zwischen den ursprünglichen und den verbrauchten Rohstoffen erkennen. Zur Herstellung der Keramiken aus dem 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh wurde ein metamorpher bzw. sedimentärer Rohstoff als Magerungsbestandteil der Keramiken eingesetzt (Selbstverständlich wurde das Material zunächst zu kleinen Stücken aufgearbeitet bzw. gemahlen). Die Matrix besteht hauptsächlich aus einem eisenhaltigen Ton und wurde unter oxidierende Bedingungen bearbeitet.



**Abbildung 5-53a-f.** Variationen im Mineralbestand der Gefüge untersuchter Keramiken in verschiedener Herkunft.

**a)** Quarzkorn mit typischem Subkornbau. Grenzflächenentwicklung von Quarz, die durch Metamorphose verursacht worden ist. Als Ergebnis des Subkornbaus ist die Entwicklung von Körnern verschiedener Größe zu sehen.

**b)** Anhäufung kolloidaler Eisenanreicherung in der Matrix anstelle von feinkörnigem Quarzsand.

**c)** Perthitisches Gefüge von Na-reichem Anorthoklas neben dem Albit in einer Ca-, Mg-reichen Matrix. Die feinen Entmischungslamellen entsprechen einer langsamen Abkühlung des Minerals im Laufe der Entstehung.

**d)** Mikroklin mit typischer polysynthetischer Zwillingsbildung, und vergesellschaftet mit Quarz. Der Korn mikro-tektonische Störungen auf Grund Verschiebung der Spaltrichtungen.

**e)** Tafelig-kurzprismatischer Biotit mit klar erkennbaren Spaltlinien auf der Oberfläche. Diese zeigen die Bedingungen bei der Ablagerung und auch Entstehung.

**f)** Pyroxene mit zonarer Struktur, die durch einen  $\text{Fe}^{2+}$ -reichen Kern und einem  $\text{Mg}^{2+}$ -reichen Randbereich zu sehen ist.

## 5.7.2 Keramiken des 11. bis 12. Jh. v. Chr. aus Čogā Zambil

### 5.7.2.1 Die Matrix

Die Matrix zeigt eine hohe Kompaktion bzw. Dichtigkeit in dieser Gruppe. Die Farbe ist wie oben beschrieben rötlich (Fe-haltig). Kolloidal verteilte Eisenoxide sind in der Matrix diese Gruppe bemerkbar und deuten auf eine oberflächennahe Probenentnahme und den Einfluss der Umgebung auf die Probe hin, der durch limonitische Neubildungen zu sehen ist (Abb. 5-54b und f). Das Gefüge ist ziemlich dicht gepackt und besteht hauptsächlich aus kalkhaltigem Gestein. Die kalkhaltige Matrix zeigt in vielen Fällen rundgeformte Kalkkugeln, die aus dem Ursprungsmaterial erhalten geblieben sind (Abb. 5-54e). Der Rohstoff ist hauptsächlich calcitisch gewesen, weil die Körner keine akkumulative Neubildung von Mg-haltigen Saum um sich zeigen, was bei dolomitischen Rohstoffen der Fall sein könnte. In der Matrix sind viele Hohlräume und Rissbildungen zu beobachten, die als sekundäre Treiberscheinungen durch Salzausblühung entstanden sind. Das deutet auf einen Na-reichen Boden hin.

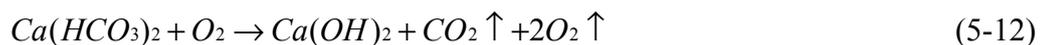
### 5.7.2.2 Die Magerung

Die Magerung des Materials variiert je von gröberem und/oder kleinem Quarzkorn. Die Quarzkörner zeigen eine Ähnlichkeit zu den Proben aus Haft Tappeh und sind metamorphen- sowie sedimentären Ursprungs (zu erkennen anhand undulöser Auslöschung, der abgerundeten Form). Die Quarzkörner sind nicht granitischer Herkunft. Ihre Eigenschaften deuten auf eine metamorph geprägte Quelle hin (Gneis). In dieser Gruppe sind gelegentlich opake Eisenanreicherungen zu beobachten, die als Relikte von Eisenoxiden nach oxidierendem Brand vorhanden sind. Die in den Proben häufig auftretenden kolloidalen Eiseneinreicherungen entsprechen den Stabilitätsbereichen von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  nebeneinander, da  $\text{Fe}^{3+}$  (Magnetit) in Form von schwarzen Punkten auf Limonit (bzw. Goethit) beobachtet worden ist (Abb. 5-54). Das Auftreten dieser beiden Minerale nebeneinander ist auch ein Beleg für die oxidierenden Bedingungen bei der Herstellung der Keramiken (Peters. T. J., Jenni, I. P., 1973)

Die Interpretation hinsichtlich der vorkommenden Opaken (nahezu ausschließlich Fe-Bindung) und sekundären Neubildungen wird meistens auf das gesteinsbildende Mineral und dessen Zusammenhang auf die Umgebung bezogen. Petrologische Beobachtungen zeigen, dass die Rohstoffe dieser Zeitepoche aus einem Fe-reichen Kalkstein stammen. In Anbetracht dieser Tatsache kann Fe-reiches Karbonat als Siderit zu der Zeit zur Verfügung gestanden haben. In vorliegendem Fall kann diese Phase nur einen sehr begrenzten

Stabilitätsbereich besitzen, da  $\text{Fe}^{2+}$  unter oxidierenden Bedingungen zu Hämatit umgewandelt werden könnte. Das metallische Eisen ist in solchen Boden ein Produkt der Oxidation (oder Alterung). Die Oxidation der Gesteine verursachte dann die spätere Abtragung des metallischen Eisens (Abb. 5-54b). Siderit zeigt eine sehr hohe Suszeptibilität zu oxidierenden Prozessen. Eisen wird nahe der Erdoberfläche zu der schwach basischen Verbindung Goethit umgewandelt, die mit Kohlensäure (aus den organischen Anteilen des Bodens) bzw. Kohlendioxid den Siderit bildet.

Eine wichtige Beobachtung bei den Keramiken aus dieser Epoche ist die Carbonatisierung, die jedoch nicht vollständig abgelaufen ist. In diesem Fall würde Calcit zuerst mit Wasser gemischt (Gl. 5-11) und dann unter oxidierenden Bedingungen gebrannt (Gl. 5-12). Das ist zu erkennen an braunen Rändern der kalkhaltigen Zuschläge in der Matrix (Abb. 5-54c). Das produzierte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zeigt eine dominante Treiberscheinung und als Folge eine Volumenerhöhung kommt es im Laufe der Entstehung zur Rissbildungen (Benedix, R., 2005). Durch solche Rissbildungen und Öffnungen kann  $\text{CO}_2$  im Ofen entlang der Risse durchgeleitet werden und dadurch erscheint die Carbonatisierung von innen nach außen zu verlaufen (Böttger, K. G., et al. 2002). Unter oxidierende Bedingungen und hohem  $f\text{CO}_2$  (Gl. 5-13 und 5-14) wird sich dann sekundärer Calcit bilden. Unter diesen Bedingungen und im geschlossenen Ofenraum kann  $f\text{CO}_2$  ansteigen und dadurch der sekundäre Calcit relativ schnell wieder zu Kalk umgewandelt werden (Abb. 5-54d).



### 5.7.2.2.1 **Der Mineralbestand**

#### Quarz

Die Quarzkörner weisen zwei Ursprünge auf. Zum einen eine metamorph geprägte Herkunft und zum anderen eine sedimentäre Herkunft. Es ist davon auszugehen, dass die Körner Teile von Gneisfragmenten sind. Calcedonischer Quarz mit radialstrahliger Auslöschung deutet auf einen Druckaufbau parallel zur optischen Achse des Quarzes hin (Abb. 5-54e). Hinsichtlich ihres Durchmessers erscheinen die Quarzkörner dieser Proben relativ geordnet. Dies deutet auf eine primitive Sortierung des Materials vor der Herstellung hin. Quarz ist in vielen Fällen mit Plagioklasen und Kali-feldspäten

vergesellschaftet. Auf der Oberfläche des Quarzes sind primäre Fluid- bzw. Gaseinschlüsse zu sehen, da die sich als kleine Tröpfchen nicht parallel zu Mineralgrenze zeigen. Im Gefüge dieser Gruppe wird beobachtet, dass der Quarz einen Reaktionssaum aus Eiseneinreicherungen zeigen, der durch Verwitterung (Oxidationsreaktion) oder eine Entwässerung von Schichtsilikaten verursacht worden ist (Abb. 5-54f).

Ein besonderes Merkmal in der Abb. 5-55b ist die Vergesellschaftung von einem hydrothermalen Quarzkorn mit Plagioklas. In diesem Fall entsprechen die Einschlüsse auf dem Korn einer Richtung durch das Korn hindurch. Sie verlaufen orientiert auf der Oberfläche, jedoch nicht parallel zur Korngrenze, dadurch ist bei diesem Quarzkorngefüge davon auszugehen, dass das Korn hydrothermal beeinflusst worden ist und die Einschlüsse nicht authigenen Ursprungs sind. Durch den hydrothermalen Einfluss, ändert der Quarz auch seine Struktur in einem sehr kleinen Messbereich und zeigt dadurch eine undeutliche Spaltbarkeit (eine feine Linie auf der Oberfläche in der Abb. 5-55). Das deutet auf wechselnde Umgebungsbedingungen hin.

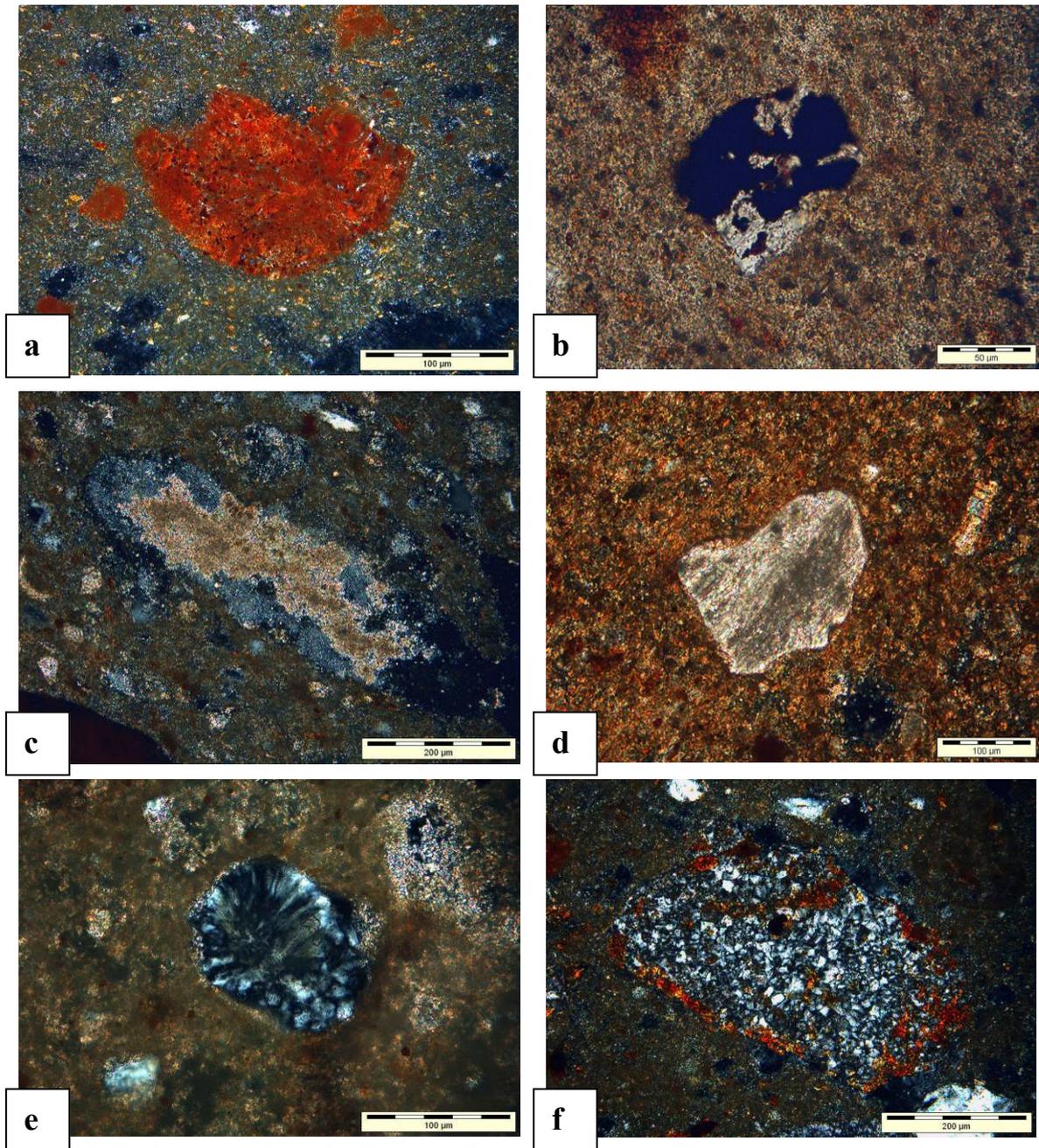
### **Calcit**

Calcite treten nicht als typische Strukturen auf. Dieses Material ist im Laufe des Brennprozesses umgewandelt worden und ist als Magerung zu betrachten. Calcit kommt als fein strukturiertes Aggregat vor, das als sekundärer Calcit zu erkennen ist.

### **Kalifeldspäte und Plagioklase**

Die wenig auftretenden Plagioklase sind hauptsächlich Na-reich und zeigen Druckzwillingslamellen (meist nach dem Periklin-Gesetz). In solcher Struktur sind die Plagioklase leicht deformiert worden, wodurch eine Verknickung des Kristallgitters der Plagioklas verursacht wird. Dies führt zu einer bestimmten Kristallaufbau, die nicht mit undulöser Auslöschung verwechselt werden sollte (Abb. 5-55a).

In manchen Bereichen befinden sich am Rande der Plagioklase als spätere Umwandlung auch sekundäre Sericitbildungen. Dies kann auf die Verwitterung von illitisch-tonigen Rohstoffen zurückgeführt werden. Sericitisierung ist nicht nur wie bei den magmatischen Gesteinen auf der Oberfläche zu beobachten, sondern tritt auch am Rande des Kristalls als Reaktionssaum auf. Solche Reaktionssäume belegen auch den Transport von Wasser als eine der wichtigsten Faktoren bei der Verwitterung von Plagioklase, die in aridem Klima stattfindet.

**Abbildung 5-54**

**a)** Schwarze opake Magnetite als Relikte der Eisenoxidumwandlung durch Oxidation bzw. oxidierenden Brand. Oben rechts ist die Anreicherung von Limonith zu erkennen.

**b)** Ein opakes, isotropes Relikt von metallischem Eisen in der Matrix.

**c)** Carbonatisierter Calcit (von innen nach außen), neben Poren und Öffnungen im Gefüge. Dunkel-blau-grauer, nicht carbonatisierter Calcit aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und ein brauner Innenbereich, der bereits carbonatisiert ist. Die calcitische Matrix besteht aus kleinen Calcitaggregaten und Quarzkörnern.

**d)** Sekundäre Calcitbildung im Gefüge, mit den schon auf der Oberfläche beobachteten braunen Effekten, die durch Umwandlung zu Kalk auftreten.

**e)** Calcedonischer Quarz mit radialstrahliger Auslöschung, verursacht durch metamorphe Bedingungen.

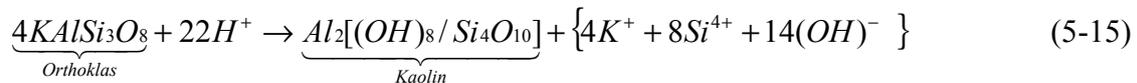
**f)** Quarz unter oxidierender Bedingung. Der Oxidationssaum aus Fe-Oxide bzw. Hydroxide, die vermutlich aus tonigem Bestandteil herausgelöst worden sind.

### Schichtsilikate

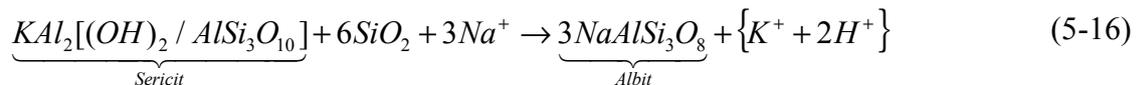
Muskovite sind die wichtigsten Schichtsilikate die in den Proben beobachtet worden sind. Biotit werden sehr selten gefunden. Muskovite zeigen eine hypidiomorphe bis idiomorphe Gestalt. Die Kristalle sind in den meisten Fällen tafelig ausgebildet und zeigen eine negative Auslöschung und ziemlich hohe Doppelbrechung (0.040). In solchen Fällen handelt es sich um den Klinochlor, der auch als Fe-arme und Mg-reiche Chlorit zu erkennen ist (Abb. 5-55c). Die vollkommene Spaltbarkeit bei diesem Mineral ist auf den Flächen (110) und (010) zu sehen. Die Farbe ändert sich je Fe- und Mg Gehalt. Normalerweise zeigt Klinochlor eine dunkel-gelb-grüne Farbe der II. Ordnung auf der Michel-Levy-Tafel. Die Untersuchungsproben zeigen eine blassgelbe Farbe, was als Hinweis auf die Diffusion von  $Fe^{3+}$  aus dem Kristall zu deuten ist.

Klinochlor tritt als Umwandlungsprodukt meistens aus Biotit und/oder Granat in metamorphen Gesteinen auf. Die Schichtsilikate nehmen in dieser Gruppe eine wichtige Rolle hinsichtlich der Wasserabgabe an das System ein.

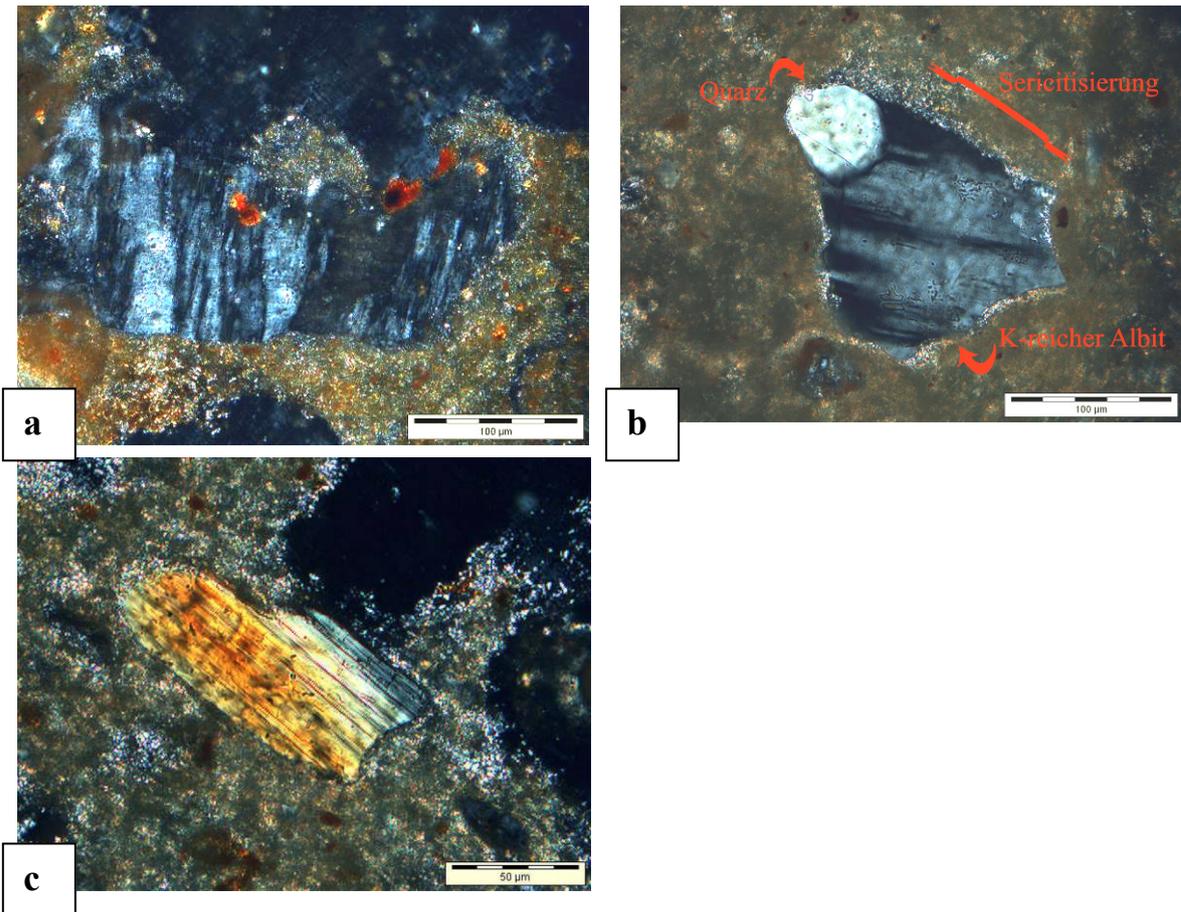
Die Bildung von Muskovit im Gefüge beweist, dass die Kaolinitisierung fortschreitend abgelaufen ist, da nach der (Gl. 5-16 nach Okrusch, M.; Matthes, S., 2005) durch hohe  $H^+/K^+$  sich Kaolin hätte bilden sollen.



Das gespeicherte Wasser zwischen den Kristallschichten der Muskovite hat die Rolle als Reaktionspartner. Es beschleunigt den Transport von  $Na^+$ -Ionen in der Lösung und führt zur Bildung eines sericitisierten Saums um den Albit herum (Gl. 5-16).



Die Keramikscherben aus Čogā Zanbil zeigen eine erhebliche Änderung in Bezug auf das Gefüge. Obwohl die beiden Stätten nur etwa 25 km von einander entfernt liegen, belegt das Gefüge der Keramiken, dass eine andere Quelle für die Rohstoffversorgung verwendet worden ist, die hauptsächlich kalkhaltiges Material enthielt. Das Gefüge zeigt darüber hinaus auch andere verfahrensabhängige Bedingungen, die Anhand auftretender Phasen zu berücksichtigen sind. Der Unterschied zu den Proben aus Haft Tappeh besteht darin, dass die Kali-Feldspäte K-reich sind und kein perthitisches Gefüge aufweisen.



**Abbildung 6-55**

- a) Na-reiche Plagioklase mit Druckzwillingsbildungen häufig nach dem Periklas-Gesetz. In Einzelfällen ist die Verknickungsstruktur zu beobachten, die mit dem Druckausbau aus der Umgebung erklärbar ist.
- b) Plagioklas mit Druckzwillingsbildungen. Am Rande zeigt sich eine leichte Sericitisierung. Der an das Korn angeschlossene Quarz zeigt eine hydrothermale Beeinflussung durch Einschlüsse und auch undeutliche Spaltbarkeit.
- c) Muskovit-Kristalle, die am Rande zu Klinochlor umgewandelt worden sind. Die deutlichen Spaltlinien sind auf der (110) Fläche erkennbar. Der Kristall weist eine Erhöhung des  $\text{Fe}^{2+}$  Gehalts von innen nach außen auf.

### 5.7.3 Keramiken des 9. bis 10. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil

#### 5.7.3.1 Die Matrix

In der Matrix natürlich enthalten oder künstlich zugeführtes Material wird in Anbetracht der Feinheit und der Farbe durch den Brand in zwei Gruppen eingeteilt: schluffig-tonig und carbonatisch (Abb. 5-56a). Keramiken mit Ca-reicher Matrix zeigen eine hellbraune bis grüne Farbe (Matrix in der Abb. 5-56b). Die Farbe hätte durch frei gewordene  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  Ionen aus der Kristallstruktur von Ca-Pyroxene wie Diopsid, Hedenbergit und Augit oder andere wichtige Fe-Silicate wie Chlorit und Glaukonit verursacht werden können. Solche Minerale werden entweder im Zuschlag vorhanden sein, oder entstehen als Neubildungen im verlaufe der Sinterung. Kolloidale Eisenhydroxide sind in den Proben sehr häufig zu beobachten und deuten auf oxidierende Bedingungen hin (Abb. 5-56b).

### 5.7.3.2 Die Magerung

Die Magerung des Materials unterscheidet sich im Wesentlichen nicht von den Keramiken aus dem 11. bis 12. Jh. v. Chr.. Die einzige Besonderheit liegt im unterschiedlichen Kalkgehalt des keramischen Fundguts. Der Rohstoff für diese Epoche ist im Wesentlichen kalkhaltig und besteht überwiegend sogar aus calcitischen Gesteinsfragmenten. Der Unterschied ist nachvollziehbar, wenn die regional bedingten kalk- bzw. marmorenhaltenden Aufschlüsse im Gebiet beachtet werden. Calcitische bzw. Marmor-Gesteine sind in dieser Gruppe eindeutig Nachweisbar (Abb. 5-56c).

#### 5.7.3.2.1 Der Mineralbestand

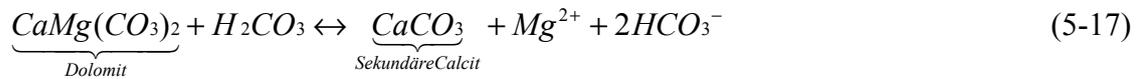
##### Calcit

Die Calcite sind rekristallisiert, was durch eine Art von Oberflächenwanderung, die anhand der Rekristallisationsgeschwindigkeit beim Calcit auf der Fläche  $(10\bar{1}1)$ , der Rhomboederfläche beobachtet werden (Abb. 5-56c). Die Calcitaggregate scheinen an manchen Stellen zweiachsig zu sein. Dies könnte ein Ergebnis der mechanisch-thermischen Behandlung sein (Abb. 5-56 c-d). Im dieser Epoche kamen kalkhaltiges bzw. calcitisches Material als Flussmittel zum Einsatz.

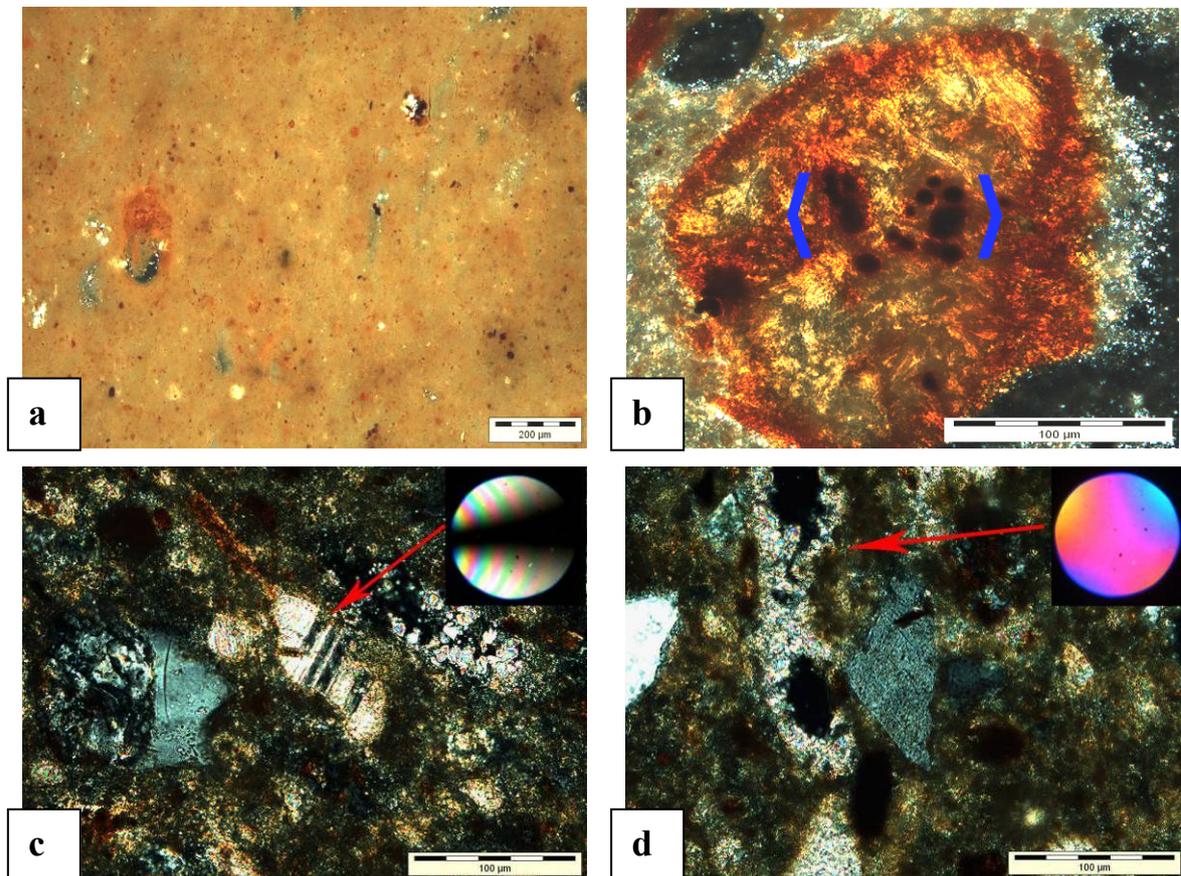
Das konoskopische Bild in der Abbildung 5-56c zeigt einen einachsigen Calcit ohne Gipsblättchen und einer Schnittlage nahezu parallel zur optischen Achse. In der Abbildung 5-56d ist wieder ein Calcit, der aber nahe zu den zweiachsigen Isogyren orientiert vorliegt. In diesem Fall verlaufen die Isogyren so dicht zu einander, dass der Unterschied anhand des erzeugten Kontrasts durch den  $n_z'$  Kompensator Rot I erkennen kann. Die blaue Additionsfarbe bei einem Winkel von exakt  $45^\circ$  zum Analysator ist umplatziert worden, da sich die optischen Achse ein wenig gespaltet hat. Die Verschiebung der Winkel durch thermisch-dynamische Belastung lässt sich in diesem Fall durch einen Winkel von ca.  $5^\circ$  nachweisen.

Calcite dieser Gruppe sind häufig decarbonatisiert und zeigen die Auflösungsstruktur im Gefüge. Carbonatisierung erfolgt in solchem System durch hohe  $f\text{CO}_2$  im Ofen. Der rote Reaktionssaum um solche Aggregate entspricht dem kolloidalen MgO (Periklas) (Abb. 5-57a-c).  $\text{Mg}^{2+}$  hat eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff und bildet den Periklas in einem oxidierenden Vorgang im Ofen, beim die Temperatur etwa  $800^\circ\text{C}$  erreicht hat. Periklas besitzt auch bei höheren Temperaturen ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) eine gute Beständigkeit. Andernfalls entweicht Kohlendioxid aus dem Magnesit der Dolomitgesteine und wird durch höhere Löslichkeit als Calcit zur MgO-Bildung führen, die in Gefüge als Reaktionssäume

vorliegen. Bei der Keramikherstellung unter reduzierenden Bedingungen wird zuerst Calcit aus dem System weggelöst und anschließend MgO am Rande akkumuliert. Die Reaktion wird als inkongruente Lösung bezeichnet (Gl. 5-17 und 5-18).

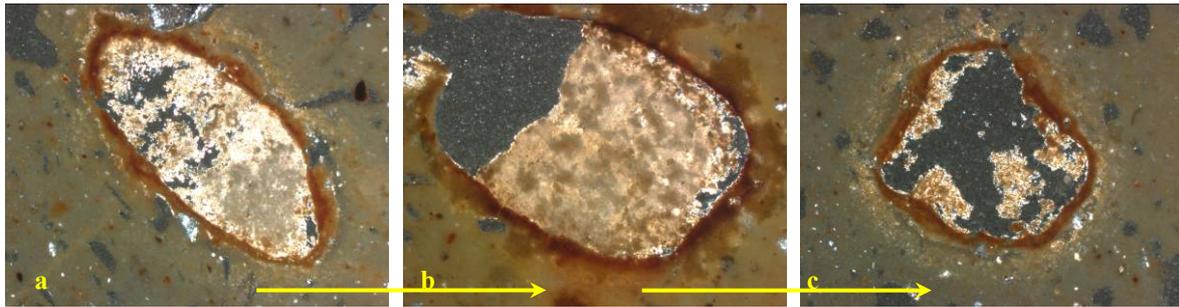


Kohlendioxid wird beim Brennen in einem geschlossenen Raum permanent produziert, bis der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck konstant bleibt. Unter der Abgabe von Kohlendioxid an die Ofenatmosphäre werden sich sekundäre Calcite am Rande von Löchern bilden (Abb. 5-56d). Die Akkumulation von Periklas läuft dann ab, wenn der verbrauchte Rohstoff hauptsächlich aus Dolomit oder Marmor besteht.



**Abbildung 5-56.**

- a) Allgemeine Darstellung der Matrix in den Keramiken mit Tonig-schluffigem Gefüge. Eisenhaltige Relikte sind in der Grundmasse weit verbreitet.
- b) Relikte von Magnetit auf der Oberfläche von kolloidalem Eisenhydroxid. Solche Rekrystallisationen deuten auf einen höheren Sauerstoffpartialdruck hin.
- c) Einachsiger Calcit in der kalkhaltigen Grundmasse. Die kleinen Kristalle rechts davon sind sekundäre Calcite, die am Rande der Poren auskristallisierten. Das konoskopische Bild zeigt eine Schnittlage nahezu parallel zur optischen Achse.
- d) Zweiachsiger Calcit und auch zugleich sekundär ausgebildete Calcit Kristalle.  $n_z'$  Kompensator Rot I steht in einem Winkel von  $45^\circ$  zur optischen Achse.



**Abbildung 5-57.**

Carbonatisierung und demzufolge die Lösung von Calcit und die Bildung von Mg-reichem Reaktionssaum um das Korn herum. Der Reaktionssaum ist bei einem dolomitischen Zuschlag MgO (Periklas), der als Akkumulationsbildung am Rande des Kornes angereichert worden ist.

### Quarz

Das besondere Merkmal bei den Quarzzuschlägen aus dieser Epoche ist das Vorkommen von calcedonischem Quarz zwischen feinen Quarzkörnern als Verzahnungsaggregate. Calcedonischer Quarz bildet sich als kleine feine Lamellen, die sich alle 180° wiederholen und dadurch eine Struktur ähnlich einer Zwillingsbildung erzeugen (Abb. 5-58a). Calcedonischer Quarz tritt als Füllung am Rande von Poren in der Matrix oder zwischen den Körnern auf. An manchen Stellen zeigt Quarz eine Mischung aus zwei Korndeformationen. Eine gröbere xenomorphe und eine durch Schilferung geplättete Gestalt. Solche Strukturen sind ein Beweis für eine Vergrößerung im Laufe der Sedimentation. In diesem Fall ist die Rekristallisation während der Deformation fortgeschritten. Quarz wird unter solchen Bedingungen letztlich stabilisiert und zeigt eine Polygonisierung (Abb. 5-58b).

### Alkali-Feldspäte und Plagioklase

Die Alkali-Feldspäte bilden ca. 0,3-0,7 mm große gestreckte Kristalle. Alkali-Feldspäte sind sehr häufig kaolinitisiert und zeigen dadurch eine fleckige Oberfläche. Das Auftreten ist je nach K-Gehalt und dessen Variationen unterschiedlich und weist am häufigsten orthoklasches bis mikroklinisches Gefüge auf (Abb. 5-58c). Durch Entmischung von Albit zeigen sich perthitische Entmischungen, die aus lamellenartigen Na-reichen Plagioklasen bestehen (Abb. 5-58d). Die Na-Anteile betragen entsprechend den mikroskopischen Untersuchungen ca. 30 M.-%, Gehalte, die durchaus typisch für Gneise der Grünschieferfazies sind. Plagioklasen weisen eine gute Gitterregelung und die bei einer sinkenden Temperatur deutliche Druckverzwillingung nach dem Albit- und Periklin-Gesetz auf. Die Lamellen sind bevorzugt aneinander angeschlossen und bilden typische Subkorn Grenzen aus (Abb. 5-58d). Einige Plagioklase zeigen antiperthitische Entmischungen. Die Plagioklase zeigen keine Sericitisierungsstruktur auf ihrer Oberfläche.

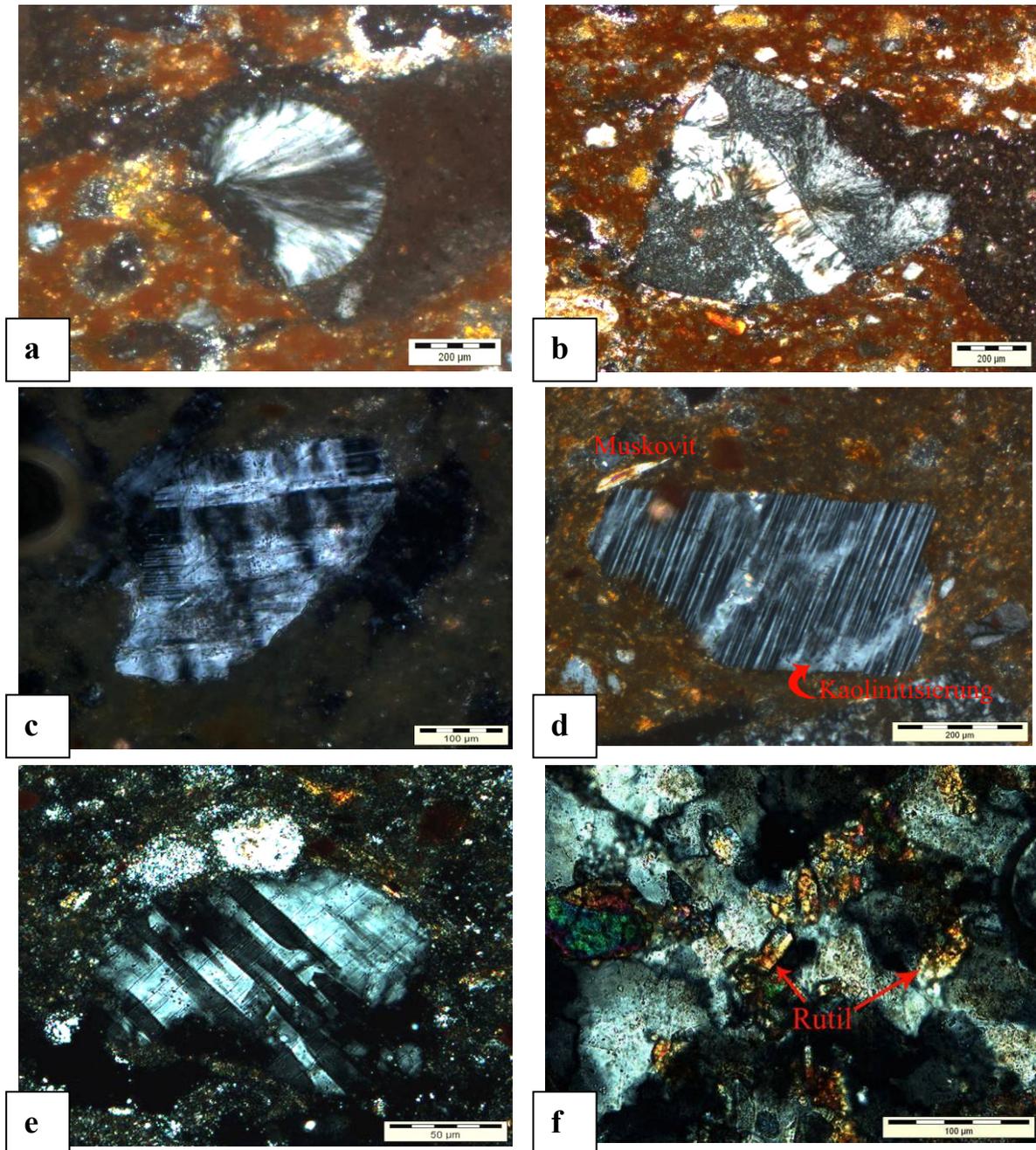
### **Schichtsilikate**

Schichtsilikate wie Biotit oder Muskovit stellen keine klare Morphologie dar. Diese Kristalle sind sehr feinkörnig und in der gesamten Matrix verteilt. Muskovite bilden sich häufig auf oder zwischen den Quarzkörnern. Wie alle anderen vorkommenden Muskovite zeigen sie eine tafelige Gestalt auf, welche in Verbindung mit einem typischen Pleochroismus steht.

### **Akzessorien**

Als Akzessorien treten tafeliger Muskovit und Ca-Mg-haltiger Pyroxen auf, die anhand röntgenographischer Untersuchungen als Augit bzw. Diopsid vorliegen. Rutil und Zirkon wurden sehr selten, dann aber zwischen Quarzkörnern beobachtet. Eisenhaltige Minerale wie Hämatit, Limonit/Goethit sind deutlich häufiger als in anderen Proben beobachtet worden. Diese Phasen bilden sich je nach  $fO_2$  in der Ofenatmosphäre.

Die Scherben werden als tonige- und kalkhaltige Scherben gekennzeichnet. Insgesamt zeigen die Proben in hinsichtlich der Matrix, Magerung und der Farbe der Matrix eine gewisse Ähnlichkeit zu den Proben aus dem 11. bis 12. Jh. v. Chr..



**Abbildung 5-58.**

**a)** Chalcedonischer Quarz in einer Fe-haltigen Matrix. Chalcedon bildet sich in diesem Fall an den äußeren Rändern der Poren. Gelbe Fragmente sind Ca-haltige Phasen.

**b)** Polygonisierung bei Quarz und Bildung von chalcedonischem Quarz als Folge der metamorphose.

**c)** Mikroklin mit einem typischen polysynthetischen Zwillingsgitter, wobei durch variierenden Anteil an K so genannte Farbreaktionen zeigt.

**d)** Perthitisches Gefüge im Kali-Feldspat mit Na-reichen Plagioklaslamellen. Die Entmischung beider Phasen ist auch ein Beispiel für das myrmekitische Gefüge. Plagioklas zeigt die Kaolinitisierung auf seiner Oberfläche.

**e)** Plagioklas als Albit-Oligoklas mit einer chemischen Zusammensetzung die durch bestimmte Auslöschungswinkel der einzelnen Phase zu definieren ist. Plagioklase zeigen häufig Druckzwillingsbildung nach dem Albit-Periklas-Gesetz auf den Flächen (010) und (001).

**f)** Vorkommen von Rutil auf einem Quarzkorn. Feinkristalliner Rutil weist eine sehr hohe Doppelbrechung von ca. 0.286 auf. Das Auftreten von Rutilfragmenten ist typisch für die klastischen Sedimente.

## **5.7.4 Keramiken des 7. bis 8. Jh. v. Chr. aus Čoĝā Zanbil**

### **5.7.4.1 Die Matrix**

Die Matrix zeigt schon mit bloßem Auge auf dem Dünnschliff eine grüne Farbe, die durch einen hohen Anteil an verschiedenen tonigen Rohstoffen entstanden ist (Abb. 5-59a). Die grüne Farbe wird zum Teil durch hohe Gehalte an Fe-Silikaten verursacht. Anhand mikroskopischer Untersuchungen ist feststellen, dass die Fe-Silikate wie Augit, Diopsid, Chlorit und Klinochlor einen Beitrag dazu geliefert haben. Die Keramiken sind kalkreich, dies ist bereits am Handstück zu erkennen. Diese Handstücke sind von hellerer Farbe als die anderen Fundgüter.

### **5.7.4.2 Die Magerung**

In dieser Gruppe werden im Magerungsmittel nur geringe Unterschiede beobachtet. Die Magerung besteht hauptsächlich aus Feinkies und kalkhaltigem Material. In diesem Zusammenhang ist davon ausgehen, dass das Rohstoffreservoir im Laufe der Jahre nahezu unverändert geblieben ist. Die kleinen Kiesfragmente sind wie in der vorherigen Epoche metamorph geprägt und zeigen keine besondere Eigenschaft als Hinweis darauf, dass sie von anderem Ort benutzt worden sind. Andererseits ist zu beobachten, dass die Vorbereitung des Magerungsmittel sich fortschrittlich entwickelt hat, da die Bestandteile sehr Feingemahlen und auch einheitlich in der Matrix verteilt sind. Die gute Mahlung führt zu einer besseren Homogenisierung, wodurch sich der Anteil aktiver Kornoberflächen erhöhte und dadurch der Sinterprozess begünstigt wird. Kalkhaltiges Magerungsmittel und die höhere Nutzung von Kalkstein ist eigentlich typisch für dieses Gebiet und resultieren eine typische Ähnlichkeiten zu Fundgütern aus Mesopotamien (Noll, W., 1991).

Die Vorarbeit aus Kalkstein bzw. kalkreicherKeramikenist ein Merkmal für das gesamte Gebiet des Zweistromlandes. Durch warmes und arides Klima in solchen Gebieten treten so genannte kontinentale Evaporite (terrestrisch) in großräumigen Lagerstätten auf. Die Ablagerung von kalkreichem Ton (Mergel, Mergelton) ist in ausgedehnten Lagerstätten auf der südiranischen Platte nachzuweisen. Im Gegensatz dazu stehen die Keramikfunde im Niltal, die aus Nilschlamm hergestellt worden sind und ein ziemlich dunkle bzw. rote Farbe am Handstück zeigen (Arnold, D., 2000). Erst ab dieser Epoche sind Spuren von der Nutzung organischen Stoffe festzustellen. Solche Magerungsmittel erzeugen im Brennvorgang längliche Poren.

### 5.7.4.2.1 *Der Mineralbestand*

#### Quarz

Quarz zeigt die gleichen optischen Eigenschaften wie die Proben aus dem 9. bis 10. Jh. v. Chr. Die Quarzfragmente bestehen aus der Tieftemperatur-Modifikation des Quarzes. Die Umwandlung von Quarz  $\alpha$  zu  $\beta$  ist eine irreversible Reaktion und bei der Abkühlung der Keramiken wird diese Reaktion umgekehrt laufen (Quarz- $\beta$   $\rightarrow$  Quarz- $\alpha$ ). Dieser Effekte bei der Volumenänderung und folglich der Treiberscheinungen bleiben dennoch erhalten.

#### Calcit

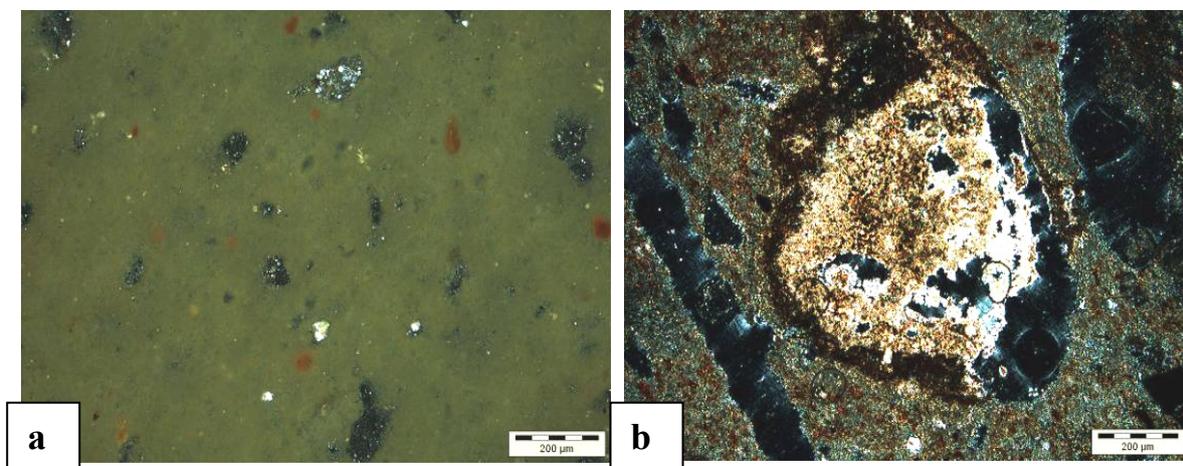
Calcit kommt aus einem Marmorgestein und ist in vielen untersuchten Keramiken nachzuweisen. Primäre Calcite aus Muttergestein sind selten beobachten, häufiger ist die Sekundärbildung am Rande von Löchern zu sehen.

#### Kali-Feldspäte und Plagioklase

Diese Mineralgruppe ist selten zu beobachten, da die Plagioklase durch Verwitterung zu Kaolinit umgewandelt worden sind (Kaolinitisierung). Die Alkali-Feldspäte sind durch Verwitterung angegriffen worden und zeigen ein Reaktionssaum aus Sericit um den Kristallen herum. Dies wird anhand hoher Leichtlöslichkeit von  $K^+$ -Ionen beobachtet.

#### Schichtsilikate

Die Minerale liegen sehr feinkristallin in der Matrix verteilt vor. Im Ofen wird sich die Konzentration an  $K^+$  und  $Na^+$  auf Grund der Kaolinitisierung von Alkalifeldspäten (Sanidin) und Plagioklasen (Albit) erhöhen. Unter solchen Bedingungen steuert die Temperatur die Bildung Paragonit und/oder Muskovit.



**Abbildung 5-59**

- a) Grüne Matrix auf Grund der hohe Mg/Fe Silicate (Augit oder Diopsid)
- b) Zersetzung von Calcit mit MgO Einreicherung als Reaktionssaum.

### **5.7.5 Keramiken des 2. Jh. v. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappeh**

Die Beobachtungen an den Dünnschliffen aus dieser Epoche zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Proben des 7. bis 8. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil. Dies zeigt, dass in dieser Periode die beiden Gebiete hinsichtlich der Rohstoffwahl zur Keramikherstellung eine gemeinsame Wahl getroffen hatten. Die keramische Matrix ist in dieser Epoche wie aus der letzten Periode in Čogā Zanbil sehr kalkreich. Diese verstärkt die Aussage zur intensiveren Nutzung des Kalkes als Flussmittel als eine bestimmte Rezeptur dieser Zeit. Die Keramikscherben dieser Zeit aus Haft Tappeh sind den parthischen Kulturen zuzuordnen, die beinahe 500 Jahre das Reich Elams besiedelt hatten.

Durch den hohen Kalkgehalt der Scherben sind die Keramiken sehr hell und ergeben dem Töpfer eine gute Oberfläche für die Glasuraufbereitung. Kalk ist durch eine gute Haftung eine geeignete Bindungsschicht zwischen der Oberfläche und der Glasur.

Die Keramiken aus dieser Epoche zeigen zum ersten Mal nach 1200 Jahren eine Art Dekoration auf der Oberfläche. Die Glasuren sind meistens von hellblauer bis grüner Farbe und wahrscheinlich aus kupferreichen Pigmenten hergestellt (siehe Anhang I-2).

Die Aufbereitung und Verreibung von Pigmenten zu Pulver wurde möglicherweise in einem alkalisch-kalkreichen Milieu durchgeführt (Fuchs, R., 1999). Die Untersuchung der Pigmente ist aber nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

#### **5.7.5.1 Die Matrix**

Die Matrix der parthischen Keramiken ist nicht sehr dicht, sondern aufgrund organischer Zutaten (z. B. Stroh) und des Brennprozesses von hoher Porosität. Die Matrix dieser Gruppe entspricht einem kalkhaltigen Material. In der Matrix verteilen sich wiederum Anhäufungen von Eisenkolloiden in den Löchern (Abb. 5-60a). In der Matrix dieser Gruppe ist Siderit in einem kleinen Anteil bestimmt worden. Das Vorkommen von Siderit ist zwar möglich, aber durch die hohe Alkalinität der Scherben und auch zusätzlich hohe Oxidationsgrade nach dem Brand geht dieses Mineral in stabilen Hämatit über.

#### **5.7.5.2 Die Magerung**

Die Magerung besteht wieder hauptsächlich aus Feinkies und Grobkies. In dieser Gruppe sind nur wenige Rohstoffe mit magmatischem Fragmente enthalten. In der Magerung ist auch Enstatit als Rest der Gesteinsaggregate beobachtet worden (Abb. 5-60b). Außer Quarz sind auch in vielen Fällen Calcit und kalkhaltige Aggregate als Zuschläge zu sehen.

### **5.7.5.2.1 Der Mineralbestand**

#### **Quarz**

Die Quarzkörner sind hauptsächlich aus einem metamorph geprägten Gneis, häufig xenomorph und unterschiedlich deformiert. In seltenem Fall, doch nur in Proben dieser Epoche ist die magmatische Herkunft des Zuschlags auch bemerkbar. Die Quarzkörner sind als polykristalline gerundete Quarze zu betrachten. Eine calcedonische Struktur ist ebenso häufig beobachtet worden. Solche calcedonische Strukturen weisen am Rande bis zum Kern eine deutliche Material- bzw. Ionendiffusion auf, da die Körne gelegentlich klare Grenzen im Gefüge und parallel zur Korngrenze zeigen. Auf der Oberfläche der Quarzkörner ist keine andere Paragenese von Schwerminerale wie Epidot und/oder Zirkon festgestellt worden (Nesse, W. D., 2004).

#### **Calcit**

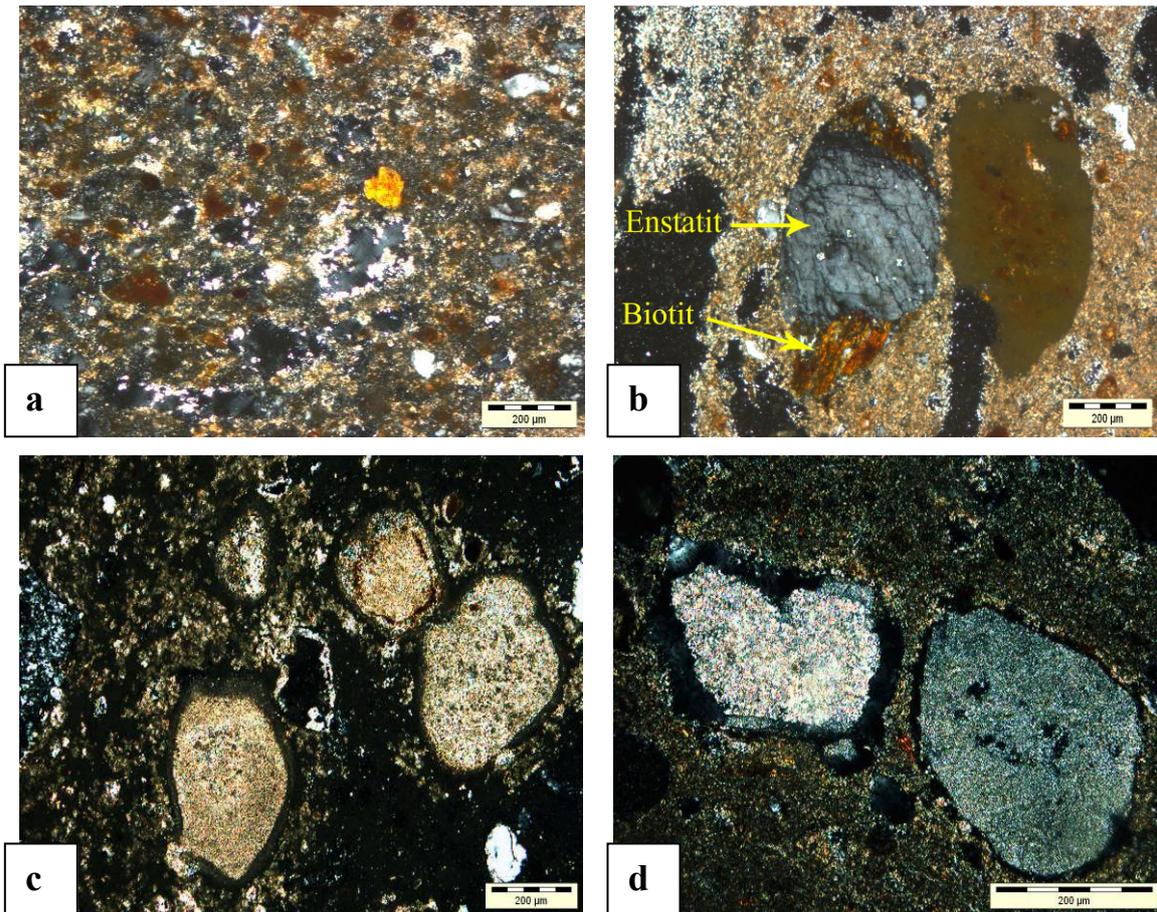
Kalkhaltiger Rohstoff ist ohne Zweifel in dieser Epoche mehr als zu früheren Zeiten bearbeitet worden. Der Kalkgehalt ist ziemlich hoch, erkennbar anhand vorkommender großer Kristalle im Gefüge der Scherben. Kalk ist in zwei Stadien aufgetreten und zwar carbonatisierter, sowie nicht-carbonatisierter Kalk (Abb. 5-60c). An carbonatisiertem Kalk sind sogar die Reaktionssäume um das Korn herum zu erkennen. Durch Carbonatisierung ist davon auszugehen, dass eine hohe H<sub>2</sub>O und/oder CO<sub>2</sub> Zufuhr benötigt worden ist. H<sub>2</sub>O entsteht durch Entwässerungsreaktionen der Plagioklase und aus Tonen illitischer Herkunft. CO<sub>2</sub> wird in einem geschlossenen Ofen den hohen  $f\text{CO}_2$  verursachen.

#### **Alkalifeldspäte und Plagioklase**

Solche Phasen sind sehr selten vollständig zu sehen und nahezu ausschließlich entweder durch Sericitisierung beeinflusst oder in Folge einer Entwässerungsreaktion kaolinitisiert. Dadurch zeigen die Plagioklase sowie Alkali-Feldspäte trübe Oberflächen. Die Struktur und die Ausbildung von Plagioklasen deuten auf eine oligoklasische Zusammensetzung an. Die Struktur von Kalifeldspäte ist als Mikroklin (K-reich) zu erkennen.

#### **Schichtsilikate**

Die Schichtsilikate sind sehr feinkörnig in dem gesamten Gefüge verteilt. In seltenen Fällen ist die typische Form von Muskovit-Mineralen zu erkennen, die tafelig auftreten und eine klare Spaltbarkeit senkrecht zu (110) und (010) zeigen. Die Muskovite sind als Feinaggregate Sericit auf der Plagioklasoberfläche zu beobachten.



**Abbildung 5-60.**

**a)** Kalkreiche keramische Matrix. Sintertemperatur ist hoch gewesen, da das Gefüge einen glasigen Zustand zeigt. Der mittig liegende, gelblich aussehende Punkt ist vermutlich Siderit. Kolloidaler Eisenhydroxide als rot-braune Aggregate zu erkennen.

**b)** Enstatit als Relikt von Gesteinsaggregaten im Gefüge einer kalkhaltigen Matrix. Der Korn ist in dem Bild mit Biotit vergesellschaftet. Daneben eine Anhäufung brauner Fe-haltige Kolloide in den Poren.

**c)** Carbonatisierter Kalk im Gefüge. Besonders sind die Reaktionssäume als schwarze Bänder um den Kalkspatz.

**d).** Nicht carbonatisierter Kalk im kalkreichen Gefüge



## 6 Oberflächencharakterisierung durch die Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)

### 6.1 Oberflächenstörungen der mineralische Magerung

Keramikbildende Minerale (Magerung) weisen je nach ihren materialwissenschaftlichen Eigenschaften unterschiedliches Verhalten im Gefüge auf. Quarzkörner wandeln sich auf Grund des so genannten Quarzsprungs bei 570°C von Quarz- $\alpha$  zu Quarz- $\beta$  um. Allerdings ist die Umwandlung von Quarz- $\alpha$  zu Quarz- $\beta$  und die resultierende Volumenzunahme eine reversible Reaktion (Grimmer, H., 2006). Daher wird sich das Volumen bei der Abkühlung wieder verringern. Als Folge dieser Umwandlung kommt es zu einer sekundären Hohlräumbildung im Randbereich vom Quarz, wodurch Haftvermögens der Matrices sich verringert. Dem Vorkommen der Rissbildung liegt die Quarzumwandlung zu Grunde, wodurch die Phase ihrer Fließgrenze überschreitet und dadurch den Duktilitätsbereich erreicht. Rissstrukturen auf dem Quarzkorn verbreitern sich fast symmetrisch auf der Oberfläche des Kornes. Die Risse beginnen sich in der Kornmitte zu bilden und verbreitern sich dann in der Matrix weiter (Abb. 6-1). Die Breite solcher Risse liegt bei ca. 1-3  $\mu\text{m}$ .

AFM-Aufnahmen geben generell ausreichend signifikante Informationen über die Strukturen von Kornbestandteilen auch bei einer sehr feinkörnigen, tonhaltigen Matrix. AFM-Phasenaufnahmen ergeben jedoch Hinweise auf die Homogenität sowie Heterogenität derselben Oberfläche. Die Darstellung bzw. Modellierung für die Porenbildung bzw. die Grenzflächenbeschaffenheit eines Kornes in einer Matrix gibt Hinweise auf die Dauerhaftigkeit und Festigkeit des zu untersuchenden Werkstoffs (Fink, D. et al. 1980).

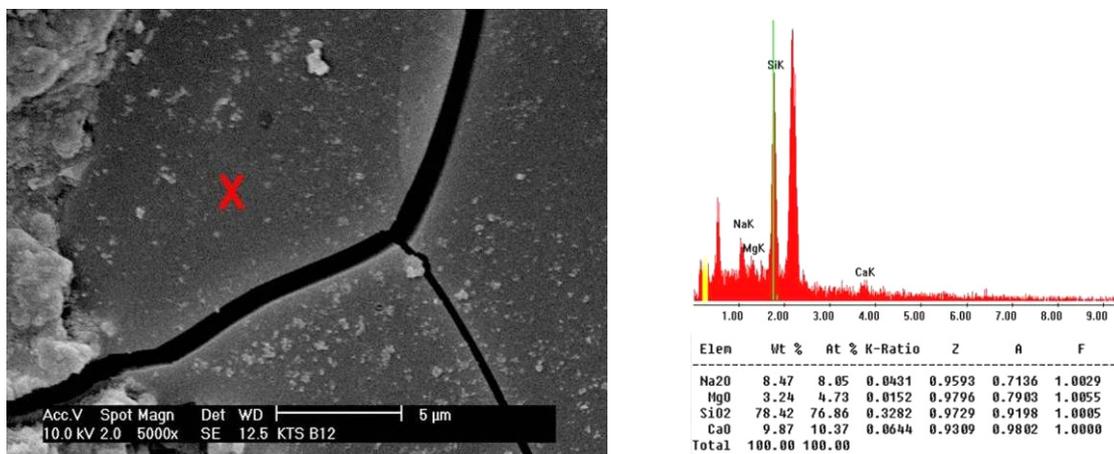
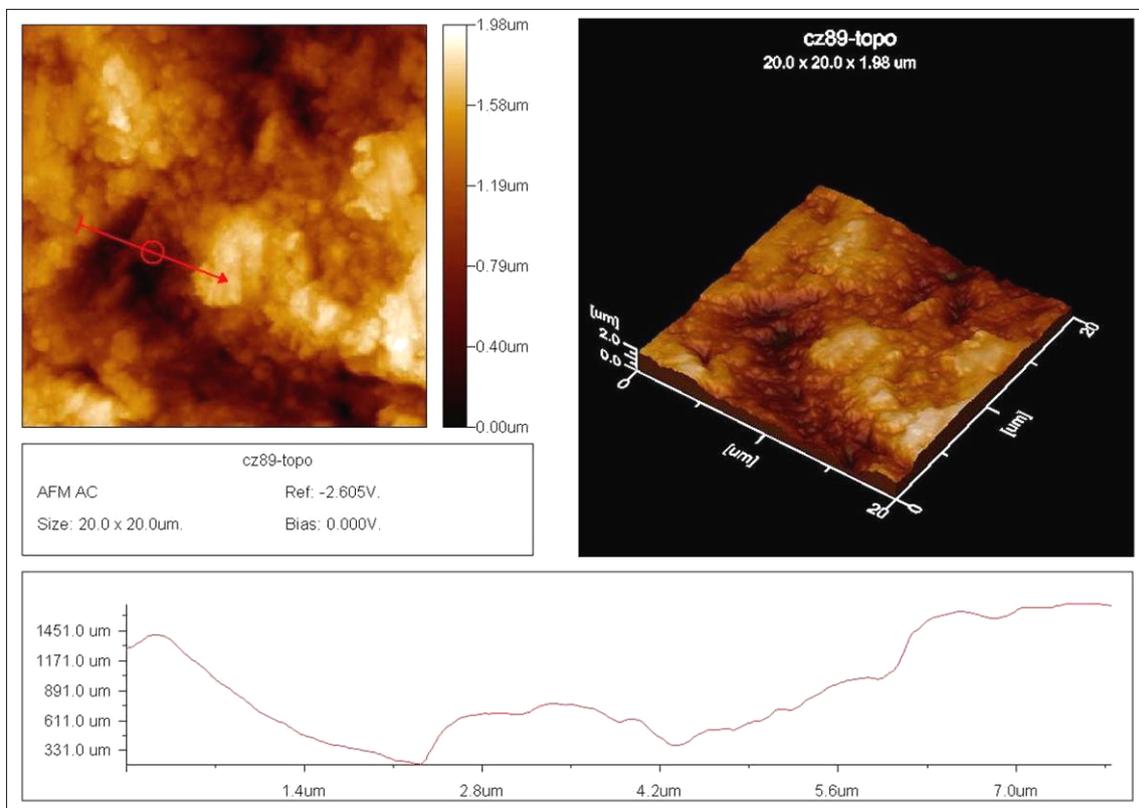
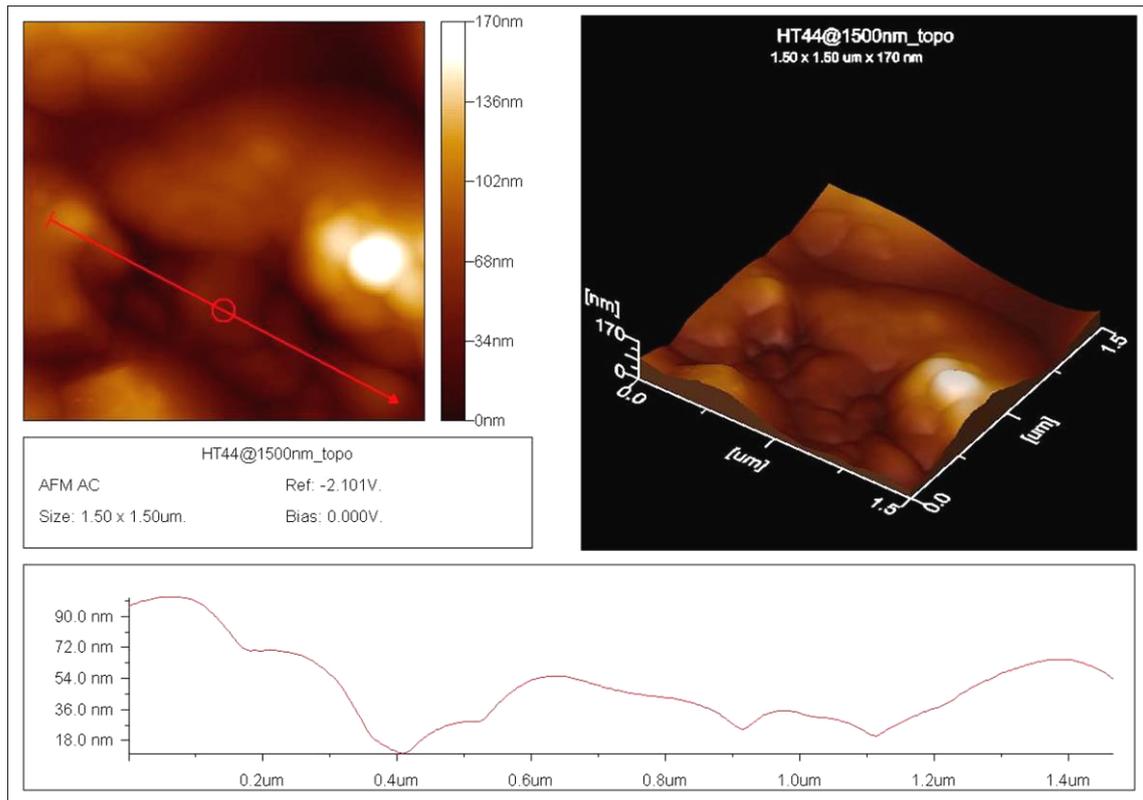


Abbildung 6-1. REM-Aufnahme (mit EDX) der Rissbildungen auf der Quarzoberfläche

Die AFM-Aufnahme einer Quarzoberfläche stellt eine topographische Änderung an Oberflächenstrukturen die auf Grund des Sinterprozesses zu Stande gekommen sind (Abb. 6-2). Beim Quarz handelt es sich um eine Erweiterung der Rissstruktur durch mehrere Störungsstufen, die eine hohe Differenz bei ca. 1,5 nm verursachen. Wie aus dem dargestellten Oszillogramm in der Abbildung 6-2 zu sehen ist, handelt es sich dabei um eine typologisch scharfkantige Struktur bei 2,2 µm. Linkes und rechts dieses Bereichs ist eine hügeligen Deformationen zu beobachten. Das scharfkantige Oszillogramm auf der Oberfläche deutet auf vorkommende Nanorisse auf der Oberfläche des Quarzes hin. Inhomogenität auf der Oberfläche des Quarzes deutet an, dass die Oberfläche im Laufe dem Sintern typologische Änderungen durchlaufen haben (Abb. 6-2). Im Gegensatz dazu zeigen Plagioklase und Feldspäte keine Rissstrukturen auf ihrer Oberfläche (Abb. 6-3). Dies deutet darauf hin, dass im Laufe der Sinterung und dem folgenden Abkühlungsprozess, Plagioklase und Alkali-Feldspäte eine gute plastische Eigenschaft aufweisen. Dieser strukturelle Verhalt stimmt sich überein mit der Tatsache, dass Plagioklase sowie Alkalifeldspäte auf Grund des hohen Anteils an  $K^+$  sowie  $Na^+$  bessere viskose Eigenschaften aufweisen. Wie das Oszillogramm des Feldspates zeigt, beträgt der maximale Höhenunterschied der Faltungsstruktur 527 nm.



**Abbildung 6-2.** AFM Mikrographs in AC-Mode zeigt die Rissbildung und Inhomogenität auf der Quarzoberfläche.



**Abbildung 6-3.** AFM-Aufnahme in AC-Mode zeigt Plagioklas im Keramische Magerung und Strukturell homogene Faltung auf der Oberfläche.

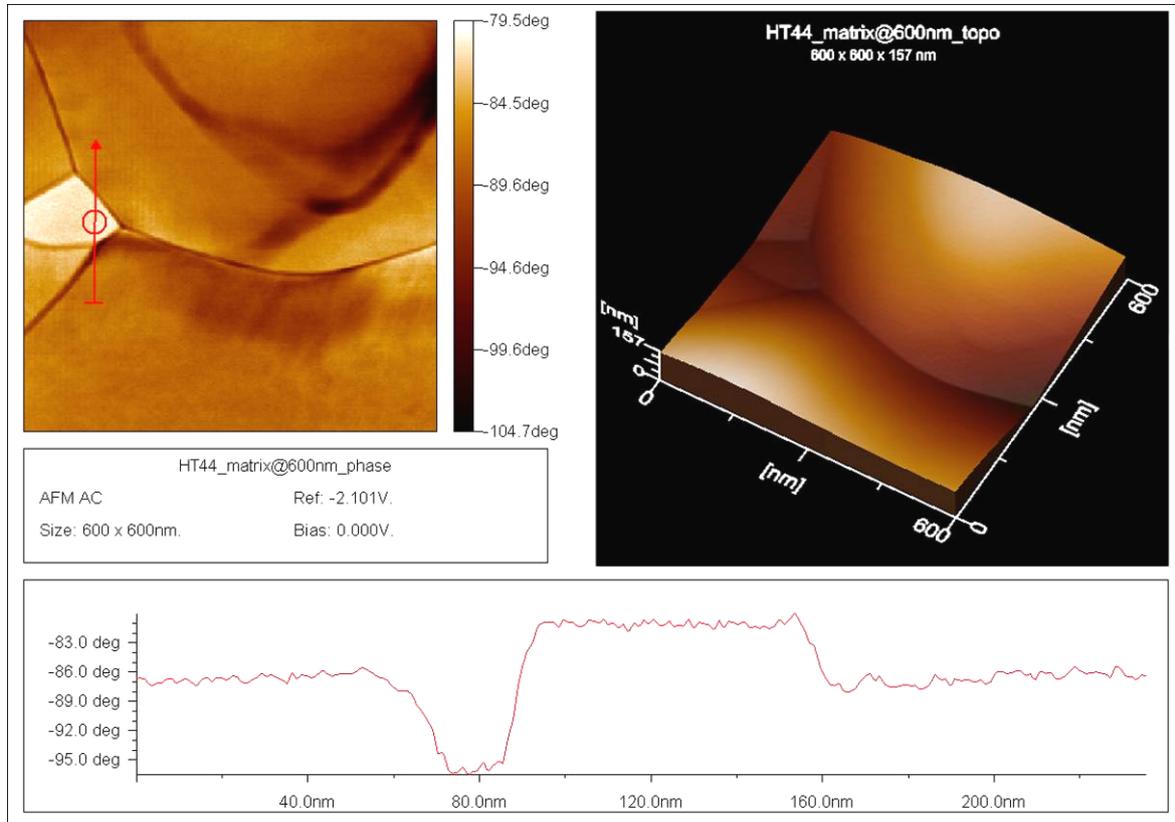
## 6.2 Sinterstrukturen, Sinterprodukte und Rekristallisation

Keramische Werkstoffe sind polykristalline Materialien, die sich über ihre Korngrenzen miteinander verbinden. Poren treten zwischen den Körnern in der Matrix als Folge von Sinterprozessen und Volumenreduzierung auf (Kebblinski, P. et al. 1996). Die Oberfläche der Keramiken wird als ein Bereich zwischen der festen Phase und der Luft bzw. dem Vakuum angesehen, wobei in diesem Bereich werden die Grenzflächenreaktionen vom Festkörper zur Matrix stattfinden. Durch diese Prozesse wird der so genannte „Green State“ (Carter, C. B., Norton, M. G., 2007) verursacht, der eigentlich ein Übergang vom fein bzw. locker gepackten Pulvermaterial zum Sinterprodukt mit hoher Dichte darstellt. Die hohe Temperatur ist allerdings erforderlich, weil in dem Bereich Diffusionskoeffizienten einzelner Festkörper in der solid-solution weniger werden (Fink, D. et al. 1980) und dadurch der Festkörper in einen stabilen Zustand übergeht. Sinterung und Sinterprozess sind abhängig von der Kristallmorphologie bzw. Geometrie und der freien Energie auf der Oberfläche des Korns. Im Korngrenzbereich werden die kristallinen Bestandteile in der Richtung aufwachsen, in der minimale innere Energie herrscht. In der Keramikherstellung wird die Sintertemperatur erreicht indem die feine tonhaltige Matrix anfängt aufzuschmelzen und somit das Bindevermögen zwischen den Korngrenzen

erhöht. Solche Reaktionen erhöhen die Dichtigkeit als Folge der Reduzierung der Poren zwischen den kristallinen Grenzen. Die Dichtigkeit erfolgt durch Schwindung der Grenze und bevorzugt eine Intersphäre zwischen den Körnern (Abb. 6-4). Zweidimensionale Sinterstrukturen haben meist weniger als 6 Flächen und der Winkel zwischen Sinterstrukturen beträgt somit meist  $120^\circ$ , wobei kann davon ausgegangen werden, dass es sich in diesem Gefüge um ein Reliefbildung zum inneren des Gefüges handelt (Abb. 6-4).

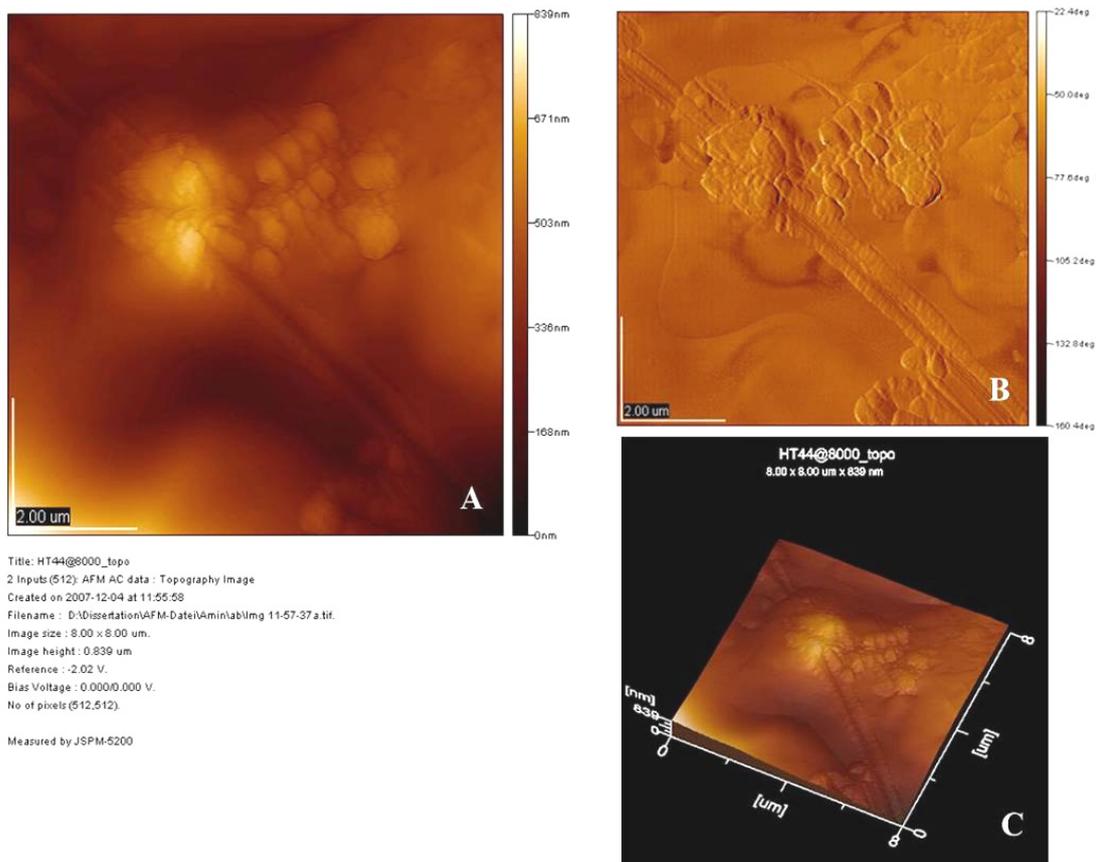
Auf Grund der Änderungen an den mechanischen Eigenschaften der Phasen, die bezüglich der Messspitzenbiegung bei der Messung zu Stande kommen, kann die höhere Kompaktion der Sinterprodukte direkt auf der Korngrenzestruktur interpretiert werden.

Die topographischen Bilder zeigen auch, dass die Aufwölbung am meisten nach außen kristallisiert (Abb. 6-4). Diese Erscheinung kommt auf Grund der Konsumierung des Kristallwachstums nach der Sinterung vor. Ein Kristallwachstum erfolgt in die Richtung wo maximale Materialdiffusion stattfindet und führt somit zur Minderung des Porenvolumens. Die Änderung bezüglich des Flächenwachstums solcher Strukturen deutet auf die Migration bzw. Erweiterung der Grenzflächen, wodurch die Korngrenzestrukturen werden dann komprimiert.



**Abbildung 6-4.** AFM-Aufnahme einer Quarzoberfläche und Korngrenze im AC-Modus der Probe aus Haft Tappeh

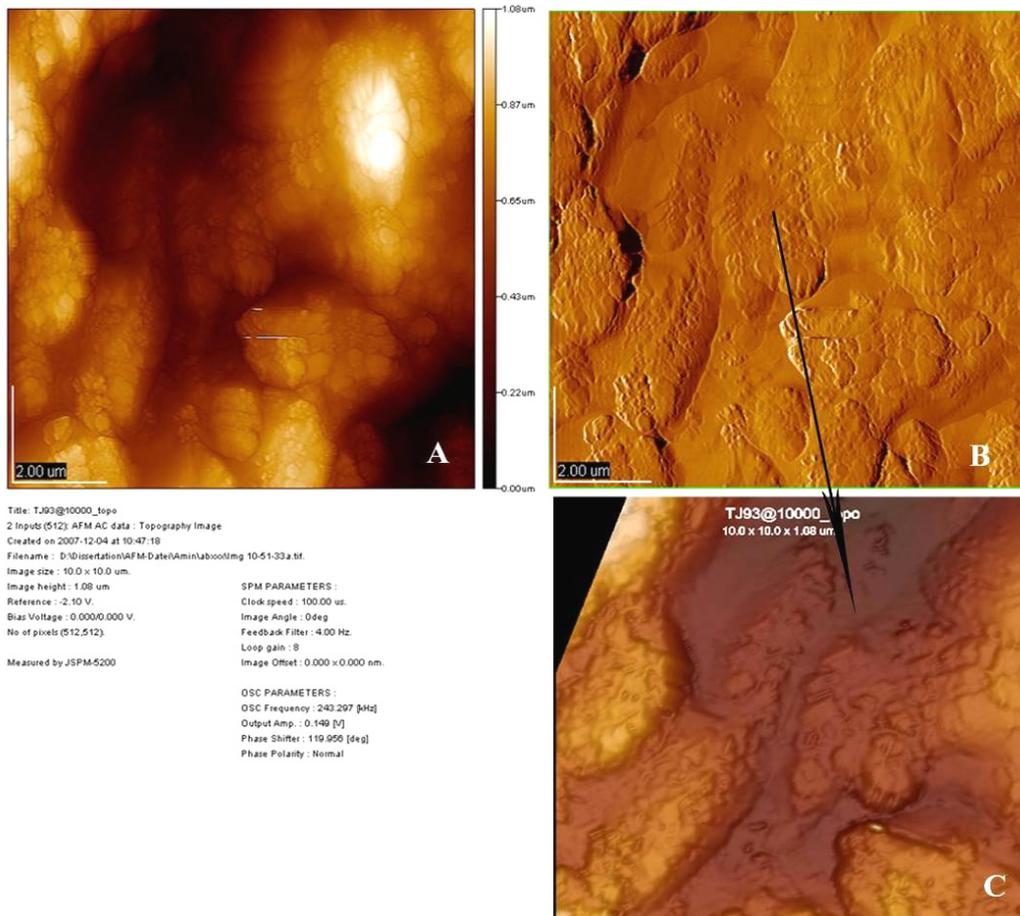
Die Änderung der Umgebungsbedingungen führt meistens zur Verunreinigungen, sekundäre Kristallisation und Verwitterung. Als Folge der Rekristallisation in der Schmelze kommen Kristalle in hexagonaler Form entlang der Rissbildungen vor, die die Grundmasse zusammendrücken (Abb. 6-5A, B, C). Das Kristallisationswachstum verläuft in der Richtung niedriger freier Energie auf der Oberfläche. Dies kann anhand der spitzenförmigen Kristallisation – die parallel zur Hauptkristallachse senkrecht zur Oberfläche orientiert sind – beobachtet werden. Die Kristallisationsabfolge schneidet die Sinterstrukturen quer durch die Oberfläche und gibt Hinweise auf die sekundäre Kristallisation nach der Sinterung (bzw. Verzögerung bei der Sinterung) (Abb. 6-5B). Materialdiffusion bzw. Materialtransport ist durch Rissbildungen auf der Oberfläche verursacht worden.



**Abbildung 6-5.** AFM-Aufnahme einer sekundären Kristallisation in der Schmelze im AC-Modus

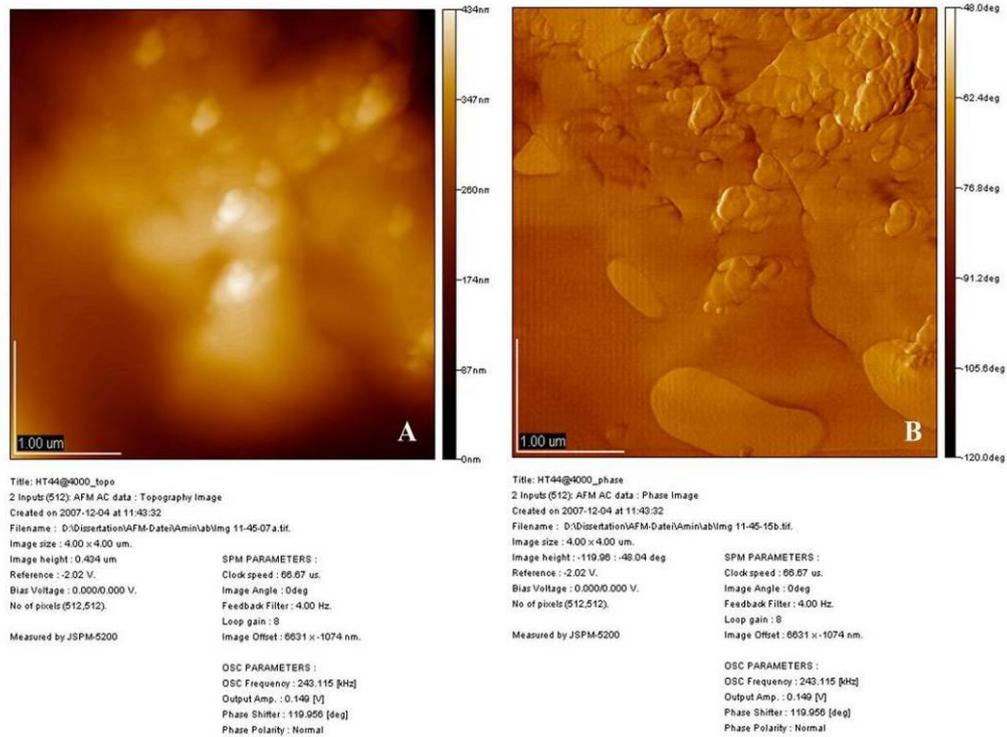
Kristallographische Untersuchungen spielen eine wichtige Rolle bei der Feststellung der Geometrie gebildeter Kristalle und den Reaktionen zwischen der Glas-Kristallgrenze. Abbildung 6-6 zeigt die Vorzugsorientierung und Kristallisation einiger Kristalle, die aus der Schmelze auskristallisiert sind. Die Kristalle scheinen parallel zur kristallographische

Achse ausgerichtet zu sein. In unserer Messung auf der Grenze, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um trigonale Strukturen des Quarzes handelt.



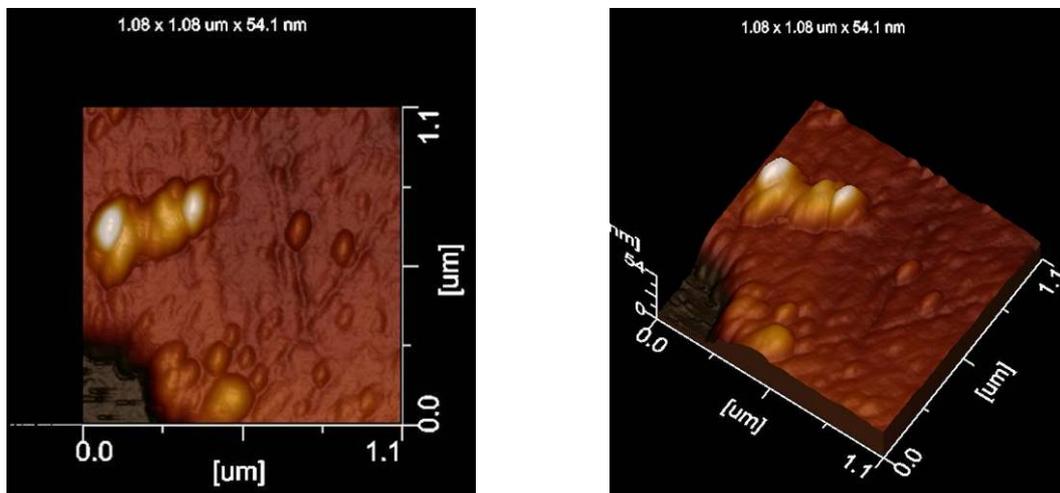
**Abbildung 6-6.** AFM-Aufnahme einer Kristallisation als Folge des Wachstums zur Basisfläche im AC-Modus.

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht auch die Interpretation der Homogenisierung von Poren nach der Sinterung. Die durch die Sinterung hervorgerufene Reduzierung des Porenvolumens kann entweder als Folge der ausgeübten Drücke aus der Umgebung (Interface) auf die Poren zu Stande gekommen sein, oder als Folge vorgeschrittener Polymerisation vor der Kristallisation in den Poren mit ähnlicher Zusammensetzung zum Interface (Abb. 6-7B). In diesem Fall bilden sich die flächigen Sinterstrukturen als elliptischen Strukturen aus (Abb. 6-7B). Die Phasenbilder zeigen dann Inhomogenitäten in der Matrix, wobei die Topographien keine Rekristallisationen in demselben Bereich aufweisen.



**Abbildung 6-7.** AFM-Aufnahmen im AC-Modus der inhomogenen Schmelzprodukte als Folge der Polymerisierung vor der Kristallisation

Die Orientierung der Kristallisation in den Sinterprodukten ist in einem Bereich bei ca. 1  $\mu\text{m}$  und Frequenzresonanz bei 243,115 kHz gemessen worden. Die Phasenstrukturen der Aufgewölbten Neubildungen weist eine bestimmte Orientierung in Richtung niedriger Viskosität auf (Abb. 6-8). Die Diffusion bzw. der Materialtransport läuft durch Sinterprodukte schneller ab als durch die gebundenen Korngrenzen (Kennett, D. J., 2002). Der Grund dafür liegt in der höheren inneren Energie der Sinterprodukte zu Starrte Korngrenzen.



**Abbildung 6-8.** AFM-Aufnahme im AC-Modus zeigt eine Kristallisation entlang der Korngrenze des Sinterprodukts

Die Rasterkraftmikroskopie wurde an nicht abgedeckten Keramikdünnschliffen durchgeführt\*. Von großem Interesse für die Fragestellung in dieser Arbeit waren die Änderung der mechanischen Eigenschaften nach der Sinterprozesse an den Grenzflächen der vorkommenden Minerale (Quarz, Plagioklase und Feldspäte). Diese deutete darauf hin, dass die Bestandteile eines polykristallinen Systems generell einen direkten Einfluss auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des Systems haben. Durch die Änderung der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile im Laufe eines technischen Prozesses werden sich auch die mechanischen Eigenschaften des Systems ändern. Als Folge solcher Änderung kommt es zur Bildung von Störungsstrukturen wie Rissbildungen, Öffnungen und Neubildungen. AFM-Bilder geben durch ihre hohe Auflösung (200-50 nm) genügend Hinweise auf die Sinterung in einem Korn und die Verbreitung dieses Prozesses von der Korngrenze bis in die Matrix der Keramikbildenden Magerungen. Die topographischen Bilder in Korrelation mit den Phasenbildern lassen Interpretationen zur Änderung der plastischen bzw. elastischen Eigenschaften eines Minerals zu.

Im Laufe des Sinterprozesses bei der Keramikherstellung werden Änderungen der mechanischen bzw. physikalischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile hervorgerufen. Als Ergebnisse solche Änderungen kommen Neigungen, Biegungen, Verschiebungen und Drehungen im Bereich elastischer bzw. plastischer Änderung (Hook'sches Gesetz) vor. Die Risse oder Oberflächenstörungen kommen als Folge des überkritischen Verhaltens zu Stande. Solche Störungen sind häufig nur in einem sehr kleinen Bereich (Nanometerbereich) detektierbar, der durch normale lichtmikroskopische Verfahren nicht mehr zugänglich ist.

Die Informationen zur Interpretation der topographischen Besonderheiten einer Oberfläche ermöglichen Aussagen über die Vorzugsorientierung der Störung und auch der Kristallisationsrichtung in einer Schmelze. Die Methode ermöglicht auch die Interpretationen zur Bestätigung der Homogenität oder Inhomogenität eines Sinterprodukts in einem synthetisch hergestellten Produkt.

---

\* Die Rasterkraftmikroskopie ist mit dem Gerät JSPM-5200 der Firma Jeol durchgeführt worden.

## 7 Übergreifende Bewertungen der Ergebnisse

Vergleichende physikalisch-chemische Untersuchungen von zwei Gebieten der elamischen Epoche liefern ein nahezu vollständiges Bild über die Herstellungsprozesse der Keramiken. Die chemischen Zusammensetzungen der kristallinen Keramikphasen sind im Vierstoffsystem  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{MgO} + \sum \text{Fe}_x\text{O}_y$  in der Abbildung 7-1 dargestellt.

Bei den Keramiken dolomitischer Herkunft – aus Haft Tappeh (Abb. 7-1 Oben) – kann anhand des Gleichgewichtssystems  $\text{CaO-MgO-CO}_2$  auf den Grenzflächen Periklas ( $\text{MgO}$ ), als Folge des reduzierenden Brands, koexistieren.  $\text{SiO}_2$ -reiches Material im Stabilitätsfeld von Cristobalit und Kalifeldspat, als Flussmittel (durch hohe Gehalte an  $\text{K}_2\text{O}$  sowie  $\text{Na}_2\text{O}$ ) im Gefüge, tragen dazu bei, dass die Sintertemperatur absinkt, wodurch die Bildung von Mullit im Laufe des Vorgangs sich stetig reduziert. In Haft Tappeh beginnt die Dehydroxylierungsreaktion ab  $550^\circ\text{C}$  und deutet auf eine Dolomitisch-illitische Ausgangszusammensetzung hin. Die Sintertemperatur beginnt bei  $650^\circ\text{C}$ , wobei in diesem Bereich Plagioklase zu zerfallen beginnen (bis  $700^\circ\text{C}$ ). Die Umwandlung der Kristallstruktur der Tonminerale dehnen sich über einen sehr breiten Bereich aus.

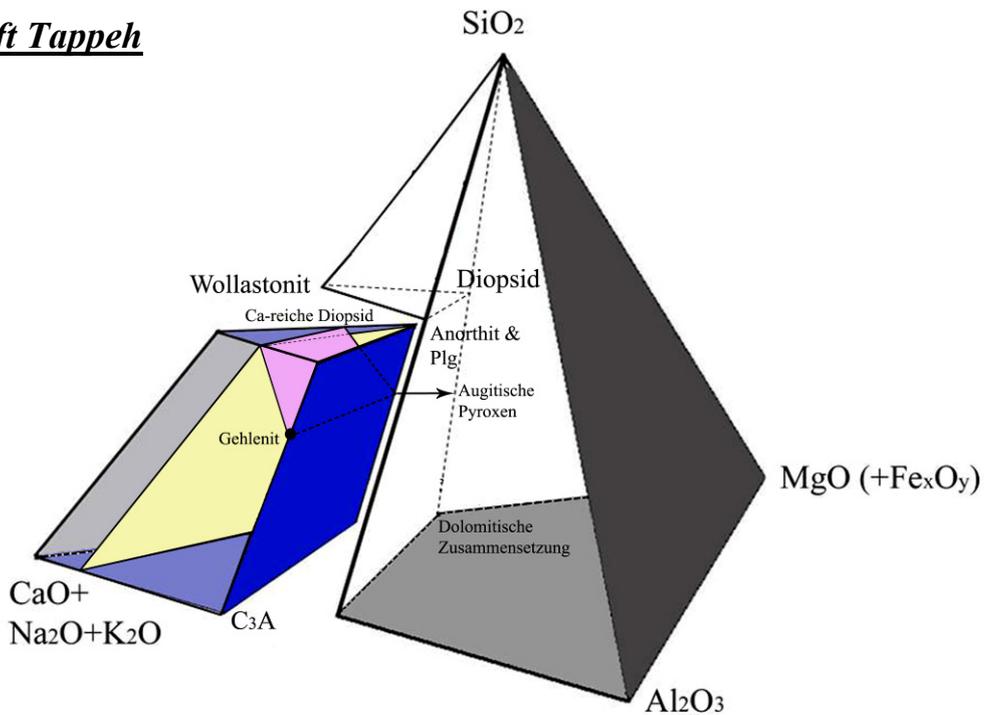
In dieser Gruppe tritt bei  $850^\circ\text{C}$  die Neubildung von Diopsid und Spinell auf. Die wichtigsten Minerapargenesen sind:

- i. Anorthit – Calcit – Diopsid
- ii. Gehlenit – augitische Pyroxen – Ca-reicher Diopsid – Ca-Plagioklas
- iii. Pseudo-Wollastonit – Anorthit – Diopsid

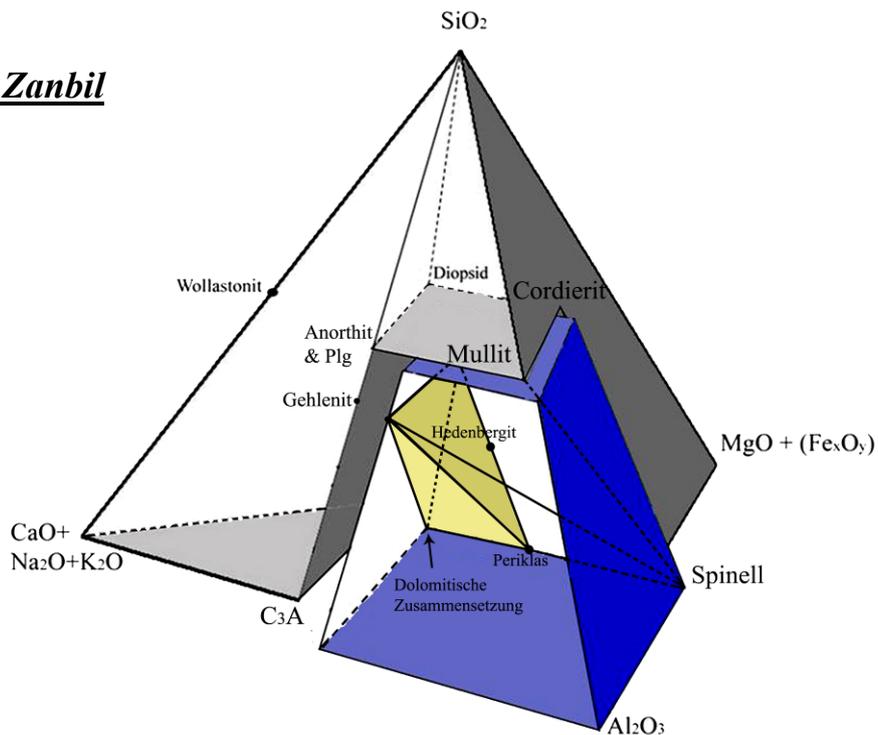
In den quarzreichen Keramiken aus Čoĝā Zanbil (Abb. 7-1 Unten) wird ab etwa  $950^\circ\text{C}$  Gehlenit in sekundären Calcit umgewandelt. In dem Fall bleibt Gehlenit metastabil im Gefüge. In kalkreichen Keramiken gehören Gehlenit, Anorthit und Diopsid im Bildungsbereich von etwa  $900^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$  zu den stabilen Phasen im Gefüge. Die Sintertemperatur wird durch einen hohen Gehalt an Plagioklasen bis auf  $1000^\circ\text{C}$  herabsetzt, wobei dies ohne Bildung von Mullit geschieht. Die Paragenese Hämatit – Magnetit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) resultiert aus eine Verfahrenstechnik unter reduzierenden Bedingungen, wobei das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen abhängig vom  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Ofenatmosphäre ist. Oberhalb  $800^\circ\text{C}$  bildet sich Diopside. In CaO-reichen Keramiken liegt dessen Stabilitätsfeld bei  $1000^\circ\text{C}$ . Die wichtigsten vorkommenden Paragenesen in den Keramiken sind:

- i) Periklas – Hedenbergit – Spinell
- ii) Gehlenit – Diopsod (- Augit) – Dol. Zusammensetzung
- iii) Dol. Zusammensetzung – Periklas – Gehlenit
- iv) Gehlenit – Alkalifeldspat – Fe-Diopsid

### Haft Tappeh



### Čogā Zambil



**Abbildung 7-1.** Mineralparagenese in den Keramikproben aus Haft Tappeh (Oben) und Čogā Zambil (Unten) in der Tetraederdarstellung des Systems  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{MgO} + \sum \text{Fe}_x\text{O}_y)$

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Das Königsreich des Elams zur Zeit seines Imperiums war einer der beeindruckendsten Kulturen Mesopotamiens. Ihre einmaligen pyramidenartigen Tempelbauten, die sogenannten Zikkuraten, sind heute wichtige Kulturdenkmäler der Welt. Die älteste elamische Zikkurat liegt im heutigen Čogā Zambil im Iran und gehört zum UNESCO-Weltkulturerbe. Elamische Keramiken waren über Jahrtausende hinweg und sind bis heute auf Grund ihres historischen Hintergrunds sehr wertvolle Fundgüter der archäologischen Ausgrabungen im Südiran.

Zur Charakterisierung und Bestimmung der in den relevanten Epochen angewandten Verfahrenstechniken sind unterschiedliche Keramikexemplare durch mineralogisch-chemische Methoden untersucht worden. Die Vorbereitung und Untersuchungsmethoden orientiert sich nach den Erfordernissen einzelnen Proben.

Die Untersuchungen basieren auf der allgemeinen chemischen Zusammensetzung (RFA) und der Bestimmung des kristallinen Phasenbestands (QXRD). Durch Clusteranalyse wurde es möglich, die untersuchten Proben anhand der Ähnlichkeitsgerade auf der Basis der darin den vorkommenden Phasen in bestimmte Gruppen einzuteilen. Polarisationsmikroskopische Beobachtungen ließen Rückschlüsse auf die petrologisch-petrographische Besonderheiten hinsichtlich der Gefügeentwicklung zu. Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen lieferten zusätzliche Informationen zum mikroskopischen Aufbau einzelner Phasen sowie die Elementverteilung in bestimmten Phasen. Die Topographische Darstellungen sowie die Deformation der polykristallinen Matrix sind durch die AFM-Methode ermittelt worden. Thermoanalytische verfahren erlaubten die Erkenntnisse über die Sintertemperatur zu gewinnen.

Die chemische Zusammensetzung der wichtigsten keramischen Bestandteile sind auf das Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} + \text{MgO}$  beschränkt. Dadurch werden Keramiken aus Čogā Zambil als CaO-arme und die aus Haft Tappeh als CaO-reiche Keramiken klassifiziert. Kalkhaltige Magerung stellt eine eloquente Kennzeichnung für die entsprechende Herstellungsart der Keramiken im Südwesten des Irans dar. Bei den Keramiken aus Čogā Zambil erkennt man, in Anbetracht der chemischen Zusammensetzung innerhalb des  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO})$  Bereichs, einen Wandel des verwendeten Materials von  $\text{SiO}_2$ -reicher zu CaO-reicher Keramik. Der hohe Anteil an CaO begünstigt die sekundäre Kristallisation des Calcits und erhöht das Stabilitätsfeld der Ca-Pyroxene. Die Besonderheit in den keramischen Gefügen liegt in der homogenen

Entmischung im Bereich  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  durch die sich in den Keramiken Mischkristalle von diopsidischen bis zu hedenbergitischen Pyroxenen bilden können.

Röntgendiffraktometrische Analysen führen zum Ergebnisse, dass die Keramiken aus Čogã Zambil mehr K-Na-führende Phasen aufweisen, während in Haft Tappeh mehr Ca-Na-führende Phasen auftreten. Keramiken aus Čogã Zambil bestehen hauptsächlich aus Quarz und Calcit. Eine qualitativen Berechnung des Diffraktogramms zeigt, dass es sich um zwei bestimmte Gruppen handelt:  $\text{Qz} > \text{Cc} + \text{Mus} + \text{An}$  und  $\text{Qz} < \text{Cc} + \text{Mus} + \text{An}$ . Die Keramiken aus Haft Tappeh bestehen hauptsächlich aus  $\text{Qz} + \text{Cc} + \text{Plg}$ .

Im Allgemeinen ist der höhere Pyroxen-Gehalt in den Proben aus Haft Tappeh häufiger beobachtet worden. Dagegen ist das Vorkommen von Analcim in den Proben aus Čogã Zambil viel mehr ersichtlicher. Das Vorkommen von Analcim ist abhängig vom Quarzgehalt sowie vom Wasser im System, wobei die unregelmäßige Anwesenheit von Analcim auf die Änderung der Rohstoffquelle hin.

Charakterisierungen der mineralischen Magerung dienten überwiegend zur Interpretation der mechanisch-physikalischen Eigenschaft des Fundstückes um genaue Informationen über die Eigenschaften des verbrauchten Tones zu erhalten. Aufgrund der petrologischen Beobachtungen der mineralischen Magerung konnten Rückschlüsse auf das verwendete Material gezogen werden. Anhand der Untersuchungen werden Verwendung der Rohstoffe, Entwicklung des Verfahrens sowie effizienter Materialeinsatz (Quarz, Calcit, Ton, Kaolin, Illit, Feldspat, Graphit sowie Bitumen) im Gefüge des Fundgutes erkannt. Die keramischen Fundstücke bezogen auf die mineralische Magerung und die Matrix zeigt ein sehr unterschiedliches Gefüge.

Quarz ist einer der Hauptbestandteile der Magerung. Kantige Aggregate deuten auf einen metamorphen (gneisisch) bzw. magmatischen (granitisch) Ursprung hin und runde Aggregate gehen auf sedimentäre Vorgänge zurück. Dünnschliffbeobachtungen an Quarzkörnern zeigen häufig vorkommende Eisenanreicherungen, welche sich auf höhere oxidierende Bedingungen während des Prozesses hin deutet. Polykristalliner Quarz stammt aus einem metamorphen Tonschiefer und weist eine niedrigere Beständigkeit gegen Verwitterung auf.

Calcit kommt als primärer sowie sekundärer Bestandteil in der Matrix und in der Magerung vor. Primärer Calcit stammt aus einer Kalkschiefer-Lagerstätte im Gebiet Čogã Zambil. Keramiken – aus dem gleichen Gebiet – zeigen calcitische Relikte mit einem roten  $\text{Fe}^{3+}$ - bzw.  $\text{Mg}^{2+}$ -haltigen Reaktionssaum, als Folge ihrer Akkumulation unter oxidierende Bedingungen. Ein nachweisbarer Magnesium-Gehalt deutet auf die Verwendung von

Dolomit als Rohmaterial während des Brandes unter hohem  $\text{CO}_2$  partial Druck hin. Sekundärer Calcit wird als Folge der Zersetzung von Gehlenit in den Porenräumen beobachtet. Gehlenit ist in den tonigen Rohstoffen vorhanden und wird durch Beeinflussung von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aus der Umgebung (z.B. bitumenreicher Böden) zu sekundärem Calcit umgewandelt.

Alkali-Feldspäte und Plagioklase variieren sehr oft. Die Variationen sind abhängig von den Mischungsverhältnissen Al-Si und Na-K. Plagioklase und Alkali-Feldspäte sind die Hauptflussmittel in der Matrix.

Kettensilikate wie Diopsid und Augit sind die wichtigsten Ca-führenden Minerale in der Matrix. Diopsid, Augit und Gehlenit kommen als Paragenese zwischen carbonatischer Phase und tonigen Rohstoffen vor. Das Vorkommen von Pyroxenen ist abhängig von der Sintertemperatur und den Ca/Mg-Mischungsverhältnissen. Die grüne Farbe bei den Keramiken aus Haft Tappeh kommt durch den hohen Diopsid Gehalt. Gehlenit zeigt eine gelbe Färbung, wobei dieses Mineral durch sein hohes  $\text{Fe}^{3+}$ -Aufnahmevermögen charakterisiert werden kann.

Schichtsilikate aufgrund thermoanalytischer Daten sind die Materialien aus Haft Tappeh illitischer Herkunft und die aus Čogã Zambil illitischer und kaolinitischer Herkunft. Der hohe Gehalt an Muskovit deutet auf eine illitische Herkunft der Rohstoffe aus Čogã Zambil, da die Umwandlung von Illit zu Muskovit während der Verwitterung durch mobile nicht gebundene  $\text{K}^+$ -Ionen möglich ist. In diesem Fall bildet sich Muskovit als sekundärer Sericit auf der Feldspatoberfläche.

Thermoanalytische Untersuchungen zeigen, dass je nach verbrauchtem Tonmaterial die Sintertemperatur bei der Herstellung der entsprechenden Keramiken unterschiedlich gewesen ist. Die Sintertemperaturen lagen bei den Keramiken aus Čogã Zambil bei ca.  $1100^\circ\text{C}$ . Bei den Keramikscherben in der ältesten Epoche der Čogã Zambil handelt es sich um die ursprünglichen kaolinitischen Rohstoffe. Die Sintertemperatur bei den Keramiken aus Haft Tappeh lag bei  $1000^\circ\text{C}$ , da die Herkunft der Rohstoffe auf eine sedimentäre Neubildung zurückzuführen ist. Illit ist ein typisches Mineral für solche sedimentäre Neubildungen im Gebiet von Haft Tappeh. Dies zeigt, dass die Keramikherstellung in Haft Tappeh in jeder Epoche und in Čogã Zambil in etwa 400 Jahren aus lokalen Rohstoffen erfolgte.

Aus den Untersuchungen kann außer dem abgeleitet werden, dass die Keramikherstellung im Gebiet von Čogã Zambil und Haft Tappeh eine Einheimischen-Technologie gewesen.

## 8.1 Ausblick

Eine sinnvolle zukünftige Ergänzung der bisher durchgeführten Untersuchungen ist die genauere Bestimmung des Alters der Proben.

Untersuchungen zur Archäometrie eines Objektes lassen sich durch die Altersbestimmung des Objektes ergänzen. Die Datierungsmethoden ermöglichen nicht nur die systematische Gruppierung eines Fundstücks, sondern geben Hinweise auf die Zugehörigkeit (regional, sowie global) zu den Rohstoffquellen. In diesem Zusammenhang sollte die Thermolumineszenz als eine geeignete Methode zur Altersbestimmung der archäologischen Fundstücke eingesetzt werden. Thermolumineszenz ermöglicht die Altersbestimmung anhand der Temperatur, der Intensität und des Spektrums der im gesinterten Material gespeicherten Radioaktivität.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Aharoni, Y.: (1967), 'Excavation at Tel Arab, preliminary report on the second season' *Israel Exploration Journal*, 17, S. 233-249.
- [2] Alden, J. R.: (1978), 'Excavations at Tal-e Malyan. Part 1. A Sasanian Kiln', *Iran* 16, S. 79-86.
- [3] Alipour, K., Hushmandzadeh, A.: (1997), 'History of Geology and Mining in Iran', *Ministry of Mine and metals, Geological Survey of Iran. Tehran*, S. 115-135.
- [4] Alizadeh, A.: (2007), 'Excavation at Čogā Bonut, Southern Iran' *Oriental Institute of the University of Chicago*, 1996-1997 Annual Report.
- [5] All-Saad, Z.: (2002), 'Chemical Composition and Manufacturing Technology of a Collection of Various Types of Islamic Glazes Excavated from Jordan', *Journal of Archaeological Science*, 29, S. 803-810.
- [6] Allmann, R.: (2003), *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer.
- [7] Amadori, M., Frantini, F., Levis, S., Pecchioni, E.: (1995), 'The bronze age pottery of Coppa Nevigata (FG-Italy)', *raw materials and production. Actes del simposi sobre ceramica antiga. Generalitat de Catalunya, Departmen de Cultura. Barcelona*, S. 45-51.
- [8] Amadori, M. L., Fabbri, B., Pacciarelli, M.: (2002), 'The Interpretation of the Complex Fabrics of Bronze Age Potteries from Imola (Italy)', *Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics BAR International Series 1011*, S. 185-193.
- [9] Ardenne, M.: (1938), 'Das Elektronenmikroskop, praktische Ausführung', *Tesch. Physic*, 19, S. 707-416.
- [10] Wilkinson R. H.: (2003), 'Die Welt der Götter im alten Ägypten. Glaube, Macht, Mytologie', 1. Auflage, Theiss Verlag.
- [11] Arroyabe, E., Krüger, H., Kahlenberg, V.: (1967), 'Untersuchungen zum Hochtemperaturphasenübergang im Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>', *Acta Crystallographica* 22, S. 37.
- [12] Bahroudi, A., Koyi, H. A.: (2004), 'Tectono-sedimentary framework of the Gachsaran Formation in the Zagros foreland basin', *Marine and Petroleum Geology*. vol. 21, S. 1295–1310.
- [13] Bartel, H. G., Dolata, J., Mucha, H. J.: (2000), 'Klassifikation gestempelter römischer Ziegel aus Obergermanien', *Archäologie und Denkmalpflege, Kurzberichte 2000*.
- [14] Bartel, H. G., Mucha, H. J., Dolata, J.: (2001), 'Parametrische und nichtparametrische Identifikationsmethoden, dargestellt am Beispiel römischer Baukeramik aus Obergermanien', *Archäometallurgie und Denkmalpflege, Kurzbericht*.
- [15] Baruch, U.: (1983), 'The Palynology of a late Holocene Core from Lake Kinneret', Master's thesis, Institute of archaeology, Hebrew university Jerusalem.
- [16] Baselt, D.: (1993), 'The tip-sample interaction in atomic force microscopy and its implications for biological applications', PhD thesis, California Institute of Technology.
- [17] Becker, C., Dohrmann, R.: (2000), 'Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) - A new method in clay science', *Applied Mineralogy* 2, S. 715-719.
- [18] Benedix, R.: (2005), *Bauchemie, Einführung in die Chemie für Bauingenieure.*, 3. Auflage, Teubner Verlag.
- [19] Blackman, M. J.: (1981), 'The Mineralogical and Chemical Analysis of Banesh Period Ceramics from Tal-e Malyan Iran', In *Scientific Studies in Ancient Ceramics. British Museum Occasional Studies* 19, S. 7-20.

- 
- [20] Blunk, B., Brand, J., Kollo, H., Ludwig, U.: (1988), 'zum Einfluss der Korngrößenverteilung von Hüttensand und Klinker auf die Eigenschaften von Hochofenzement', *Zement-Kalk-Gips*, vol. 12, S. 616-623.
- [21] Bolshakova, N., Azuaje, F.: (2003), 'Improving Expression Data Mining through Cluster validation', *Proceeding of 4th Annual IEEE Conference on Information Technology Application, UK*, S. 19-22.
- [22] Borger, R.: (1967-1975), '*Handbuch der Keilschriftliteratur*', 3 Bde., Berlin.
- [23] Bowen, H. K., Uhlmann, D. R.: (1976), '*Introduction to Ceramics*', 2. Auflage, New York: Wiley and Son.
- [24] Brothwell, D. R., Pollard, A. M.: (2001), '*Handbook of Archaeological Science*', Chichester.
- [25] Bullard, R. G.: (1970), 'Geological studies in field archaeology', *Biblical Archaeologist* vol. 33, S. 98-132.
- [26] Burstein, G., Liu, C., Souto, R., Vines, S.: (2004), 'Origins of pitting corrosion', *Corrosion Engineering, Science & Technology* vol. 39, issue 1, S. 25-30.
- [27] Butleel, D., Garcia-Diaz, E., Vernet, C., Zanni, H.: (2002), 'Alkali-silica reaction. A method to quantify the reaction degree', *Cement and Concrete Research* vol. 32, S. 1199-1206.
- [28] Byers, S. C., Mills, E. L., Stewarts, P. L.: (1978), 'A Comparison of Methods of Determining Organic Carbon in Marine Sediments, with Suggestions for a Standard Method', *Hydrobiologia* vol. 58, I, S. 43-47.
- [29] Böttger, K. G., Thiedig, F., Knöfel, D.: (2002), 'Keltisch-römische Mörtel vom Magdalensberg in Kärnten', *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege*, vol. 8, S. 19-41.
- [30] Carter, C. B., Norton, M. G.: (2007), *Ceramic Materials. Science and Engineering*, Springer Science + Business Media, LLC.
- [31] Carter, E.: (1996), '*Excavations at Anshan (Tal-e Malyan): The Middle Elamite Period. Malyan Excavation Reports*', vol. II. University Museum Monographs 82, Philadelphia: The University Museum of Archaeology and Anthropology.
- [32] Chakraborty, A. K.: (2005), 'Reinvestigation of Al-Si Spinell Phase in Diphasic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Gel', *Journal of American Ceramic Society*, vol. 88, S. 134-140.
- [33] Champness, P., Christie, J., Cowley, J., Heuer, A., Thomas, G., Tighe, M.: (1975), *Electron Microscopy in Mineralogy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [34] Chermak, J. A., Rimstidt, J. D.: (1989), 'Estimating the thermodynamic properties (~G<sup>o</sup> and ~H<sup>o</sup>) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions', *American Mineralogist*, vol. 74, S. 1023-1031.
- [35] Chirdona, W. M., O'Brien, W. J., Robertson, R. E.: (2006), 'Diffuse reflectance of short-fiber-reinforced composites aligned by an electric field' *Dental Materials*, vol. 22, S. 57-62.
- [36] Cliff, G., Lorimer, G.: (1975), 'The quantitative analysis of thin specimens', *Journal of Microscopy*, vol. 103, S. 203-207.
- [37] Coleman, R.: (1977), *Ophiolites*, Springer Netherland.
- [38] Colman-Sadd, S.: (1978), 'Fold development in Zagros simply folded belts, Southwest Iran.', *American Association of Petroleum Geologists. Bulletin* 62, S. 984-1003.
- [39] Connan, P. J., Deschesne, O.: (1996), *Le Bitume a'Suse*, Collection de Musée de Louvre. Department des Antiquité's Orientales.
- [40] Craddock, P. T., Hughes, M. J.: (1985), 'Furnaces and Smelting Technology in Antiquity', *British Museum, occasional Paper No: 48*.
- [41] Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J.: (1991), *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, Longman Scientific & Technical.

- 
- [42] Dill, H. G., Bosse, H. R., Henning, K. K., Fricke, A., Ahrendt, H.: (1997), 'Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru', *Mineralium Deposita*, vol. 32, S. 149-163
- [43] Dolata, J.: (2001), 'Archäologische Analytik: Aussagemöglichkeiten von Verbreitung-Studien zu Römischen Ziegelstempeln. Vorarbeiten zu einer Niederbieber-Gruppe der Legio VIII Augusta.' *Beiträge der Arbeitsgemeinschaft "Römische Archäologie" auf dem 3. Deutschen Archäologenkongress in Heidelberg 25.5.-30.5.1999*. BAR International Serie 929, S. 101-108.
- [44] Dolata, J.: (1999), 'Archäologische und naturwissenschaftlich-technische Untersuchungen zur Beschaffung römischer Baukeramik im nördlichen Obergermanien', *Akten des 1. Trierer Symposiums zur antiken Wirtschaftsgeschichte* Sonderdruck. Verlag Philipp von Zabern . Mainz, S. 193-208.
- [45] Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., de Faria, D. L. A., Monteiro, A. M. F., Afonso, M. C., De Blasis, P., Eggers, S.: (2001), 'Raman spectroscopic study of 3000-year-old human skeletal remains from a Sambaqui, Santa Catarina, Brazil', *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 32, S. 17-22.
- [46] Eisenmenger-Sittner, C., Bergauer, A.: (2001), 'The influence of the internal microstructure on the surface parameters of polycrystalline thin films', *Mat Res Soc. Proc. Spring Meeting 2001*.
- [47] Eleftheriadis, G. E.: (1988), 'Zoned Clinopyroxenes from the Volcanic Rocks of Almopia (Voras Mts), Central Macedonia, Greece', *Mineralogy and Petrology*, vol. 38, S. 117-126.
- [48] Elert, K., Rodrigues-Navarro, C., Pardo, E. S., Hansen, E., Cazalla, O.: (2002), 'lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings', *Study in Conservation*, vol. 47, S. 62-75.
- [49] Emami, M. A., Volkmar, J., Trettin, R.: (2007), 'Quantitative Characterization of Damage Mechanisms in Ancient Ceramics by Quantitative X-ray Powder Diffraction, Polarization Microscopy, Confocal Laser Scanning Microscopy and Non-contact Mode Atomic Force Microscopy', *Proceeding for Surface Modification Technologies XXI*, Edited by T. S. Sudarshan and M. Jeandin, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- [50] Fazeli, H., Coningham, R., Pollard, A.: (2001), 'Chemical characterisation of late neolithic and chalcolithic pottery from the Tehran plain, Iran', *Iran* vol. 1, S. 55-71.
- [51] Ferretti, D., Bazant, Z. P.: (2006), 'Stability of ancient masonry towers: Stress redistribution due to drying, carbonation, and creep', *Cement and Concrete Research* vol. 36, S. 1389-1398.
- [52] Fesharaki, O., García-Romero, E., Cuevas-González, J., López-Martínez, N.: (2007), 'Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Somosaguas, Madrid Basin, Spain', *Clay Minerals*, vol. 42, No. 2, S. 187-201.
- [53] Fink, D., Biersack, J. P., Riederer, J.: (1980), 'Messung der Tiefenverteilung offener Poren in Festkörpern.,', *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, vol. 5, S. 89-95.
- [54] Folk, R. L.: (1968), *Petrology of sedimentary rocks*. Austin, Texas: Hemphill's.
- [55] Foster, C. T. J.: (1981), 'A thermodynamic model of mineral segregations in the lower sillimanite zone near Rangeley-Maine.' *American Mineralogist*, vol. 66, S. 260-277.
- [56] Fraire-Luna, P., Escalante-Garcia, J. I., Gorokhovskiy, A.: (2006), 'Composite systems fluorgypsum–blastfurnance slag–metakaolin, strength and microstructures', *Cement and Concrete Research*, vol. 36, S. 1048-1055.

- 
- [57] Fuchs, R.: (1999), 'Mineralische Pigmente - Mineralaufbereitung. Pigmente aus Mineralen und ihre Aufbereitung nach historischen Rezepten', *Aufschluss*, vol. 50, S. 371-382.
- [58] Förster, H.: (1978), 'Mesozoic-Cenozoic metallogenesis in Iran', *Journal of the Geological-Society*, vol. 135, issue 4, S. 443-455.
- [59] Garbini, G.: (1968), *Alte Kulturen des vordern Orients. Schätze der Weltkunst. Band 2*, Bertelsmann Kunstverlag.
- [60] Gasparik, T.: (1990), 'A thermodynamic model for the enstatite-diopside join', *American Mineralogist*, vol. 75, S. 1080-1091.
- [61] German, K., Cramer, T.: (2005), 'Methoden der Herkunftsbestimmung für Naturwerksteine - das bespiel des Marmors', *Z. dt. Ges. Geowissenschaften*, vol. 156, S. 25-31.
- [62] Ghirshman, R.: (1966), *La Ziggurat Tchogha Zanbil (Dor Untash) Vol. I, Me'moires de la delegation archeologique en Iran*, S. 39.
- [63] Gladfelter, B. G.: (1977), 'Geoarchaeology: The geomorphologist and archaeology', *American Antiquity*, vol. 42, S. 519-538.
- [64] Glennie, K.W., Boeuf, M.G.A., Clarke, M.W., Stuart, M. Moody, Pilaar, W., Reinhardt, B. M.: (1973), 'Late Cretaceous nappes in Oman mountains and their geologic evolution', *American Association of Petroleum Geologists. Bulletin* 57, S. 5-27.
- [65] Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Smith, A. G.: (2004), 'A Geologic Time Scale.' Technical report, Cambridge University Press, and the official website of the International Commission on Stratigraphy (ICS) under [www.stratigraphy.org](http://www.stratigraphy.org).
- [66] Grattan, J. P., Gilbertson, D. D., Hunt, C. O.: (2007), 'The local and global dimensions of metalliferous pollution derived from a reconstruction of an eight thousand year record of copper smelting and mining at a desert-mountain frontier in southern Jordan', *Journal of Archaeological Science* 34, S. 83-110.
- [67] Grattan, P. E., Mitchell, L.: (2002), 'Preventing Concrete Deterioration Due to Alkali-Aggregate Reaction', *National Research Council of Canada. Construction Technology Update* 52.
- [68] Grimmer, H.: (2006), 'Quartz aggregates revisited', *Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography* A62, S. 103-108.
- [69] Guinier, A.: (1994), *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and amorphous Bodies*, Dover Publications, INC.
- [70] Gullini, G.: (1968-69), 'Contribution to the study of the preservation of mud-brick structures', *Mesopotamia* 3/4, S. 443-473.
- [71] Görres, M., Evangelakakis, C., Kroll, H., Kohl, V.: (2000), 'The application of mineralogical techniques to the characterization of archaeological ceramic finds', *Applied Mineralogy* 2, S. 985-087.
- [72] Hasse, T. (1968), *Keramik. 2. Auflage*, Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie.
- [73] He, Y., Traina, S.: (2007), 'Transformation of magnetite to goethite under alkaline pH-conditions', *Clay Minerals*, vol. 42, No., 1, S. 13-19.
- [74] Heimann, R.: (1979), 'Archäometrie: Methoden der Brenntemperaturbestimmung von antiker Keramik', *Fridreciana, Zeitsch. der Univ. Karlsruhe*, Heft 24, S. 17-34.
- [75] Heimann, R.: (1978), 'Mineralogische Vorgänge beim Brennen von Keramik und Archäothermometrie', *Acta praehistorica et archaeologica* 9/10, S. 79-101.
- [76] Hein, A., Kilikoglou, V., Kassianidou, V.: (2007), 'Chemical and mineralogical examination of metallurgical ceramics from a Late Bronze Age copper smelting site in Cyprus', *Journal of Archaeological Science*, vol. 34, S. 141-154.

- [77] Hennike, H. W.: (1967), 'Zum Begriff Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe', *Bericht der Deutsche Keramische Gesellschaft*, 44, S. 209-211.
- [78] Hermans, G.: (1992), 'Keramische Rohstoffe am Hassek Höyük und ihre Eigenschaften- Beobachtungen aus der Sicht des Praktikers', *Hassek Höyük; Naturwissenschaftliche Untersuchungen und lithische Industrie, Herausgegeben von M. R. Behm-Blancke* Bd. 38, S. 101-107.
- [79] Herms, G., Sakowski, J.: (2000), 'Contributions of diffraction experiments to our knowledge of anorganic glass-forming melts', *Applied Mineralogy*, vol. 1, S. 33-37.
- [80] Hessami, K., Koyi, H. A., Talbot, C. J., Tabasi, H., Shabanian, E.: (2001), 'Progressive unconformities within an evolving foreland fold-thrust belt, Zagros Mountains', *Journal of the Geological Society*, vol. 158; No. 6, S. 969-981.
- [81] Holland, T.: (1979), 'Experimental Determination of the Reaction Paragonite = Jadeite + Kyanite + H<sub>2</sub>O, and Internally Consistent Thermodynamic Data for Part of the System Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, With Applications to Eclogites and Blueschists', *Contributions to Mineralogy and Petrology* 68, S. 293-301.
- [82] Holzer, H.: (1971), 'Überblick über Geologie und Lagerstätten des Iran', *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* Jahrgang 116, Heft 8.
- [83] Hope, C. A., Blauer, H. M., Riederer, J.: (1981), 'Recent Analysis of 18th Dynasty Pottery', *Studien zur altägyptischen Keramik, Mainz*. 3, S. 34-37.
- [84] Hpffbauer, R., Shinoto, M.: (2000), 'Joint archaeological and mineralogical research on pottery production in Ancient Japan', *Applied Mineralogy*, vol. 2, S.989-993.
- [85] Jasmund, K., Lagaly, G.: (1993), *Tonminerale und Tone*, Steinkopff Verlag Darmstadt.
- [86] Jennifer A. Lewis, James E. Smay, John Stuecker, Cesarano, J.: (2006), 'Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, issue 12, S. 3599-3609.
- [87] Kantor, H.: (2000), 'The Ellamite cup from Çoğā Mish', *Journal oh Persian Studies*, vol.9, S. 11-16.
- [88] Kapmeyer, H.: (2003), 'Zur Herstellung urartäischer Palastkeramik', *Archäologische Mitteilungen aus Iran und Turan*, vol. 35-36, S. 313-333.
- [89] Kaufhold, S., Dohrmann, R., Meyer, F., Decher, A.: (2000), 'Potential and restrictions of the specific electric resistivity (SER) method for the in-situ estimation of smectite contents in bentonites', *Applied Mineralogy*, vol. 2, S.823-827.
- [90] Keglinski, P., Phillpo, S. R., Wolf, D., Gleiter, H.: (1996), 'Thermodynamic Criterion for the Stability of Amorphous Intergranular Films in Covalent Materials', *Physical Review Letters* 77, No. 14, S. 2965-2968.
- [91] Keemann, I., Bachmann, H., Hauptmann, A.: (1984), 'Klassifikation eisenreicher Schlacken nach dem Phasenbestand', *Fortschr. Miner.* 62, Beih. 1., S. 114-116.
- [92] Kennett, D. J.: (2002), 'Compositional Characterization of Prehistoric Ceramics: A New Approach', *Journal of Archaeological Science*, vol. 29, S. 443-455.
- [93] Khatib, J. M., Clay, R. M.: (2004), 'Absorption characteristics of metakaolin concrete', *Cement and Concrete Research*, vol. 34, S. 19-29.
- [94] Kilikoglou, V., Hein, A., Maiatis, Y.: (2002), 'Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics', *Papers presented at the European Meeting on Ancient Ceramics, Athens 1999. BRA International Series 1011*.
- [95] Kingery, W. D.: (1987), 'Microstructure Analysis as Part of a Holistic Interpretation of Ceramic Art and Archaeological Artefacts', *Archaeomaterials*, vol. 1, S. 91-99.
- [96] Klenk, G.: (1987), 'Geologisch-mineralogische Untersuchungen zur Technologie frühbronzezeitlicher Keramik von Lidar Höyük (Südostanatolien)', PhD, München.

- [97] Koch, R., Sobott, R.: (2005), 'Porosität in Karbonatgesteinen - Genese, Morphologie und Einfluß auf Verwitterung und Konservierungsmaßnahme', *Z. dt. Ges. Geowissenschaften*, vol. 156/1, S. 33-50.
- [98] Kraemer, N., Ebert, J., Petschelt, A., Frankenberger, R.: (2006), 'Ceramic inlays bonded with two adhesives after 4 years', *Dental Materials*, vol. 22, S. 13-21.
- [99] Krauskopf, K. B., Bird, D. K.: (1995), '*Introduction to Geochemistry*', McGraw-Hill International Edition, Earth Science and Geology Series, Third Edition.
- [100] Lawrence, W. G., West, R. R.: (1982), '*Ceramic Science for Potters*', *Second Edition*, Randor, Pennsylvania 19089 by Chilton Book Company.
- [101] Letsch, J., Noll, W.: (1983), 'Mineralogie und Technik der frühen Keramiken Thessaliens', *Jahresbericht der Mineralogie*, vol. 147, S. 109-146.
- [102] Linderholm, J.: (1994), 'Chemical characterization of Various Archaeological Soil Samples using Main and Trace Elements determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry', *Journal of Archaeological Science*, vol. 21, S. 303-314.
- [103] Litorowicz, A.: (2006), 'Identification and quantification of cracks in concrete by optical fluorescent microscopy', *Cement and Concrete Research*, vol. 36, S. 1508-1515.
- [104] Lowe, T.: (1989), '*Refractories in High-Carbon Iron Processing: A Preliminary study of the Deccani Wootz-Making Crucible*', Department of South and Southeast Asian Studies University of Berkeley, California.
- [105] Luke, C., Tykot, R. H., Scott, R. W.: (2006), 'Petrographic and Stable Isotope Analyses of Late Classic Ulua Marbele Vases and Potential Sources', *Archaeometry* vol. 48, No. 1, S. 13-29.
- [106] Luyten, J., Thijs, I., Vandermeulen, W., Mullens, S., Wallaey, B., Mortelmans, R.: (2005), 'Strong ceramic foams from polyurethane templates', *Advances in Applied Ceramics*, vol. 104, No. 1, S. 4-8(5).
- [107] Maggetti, M., Galetti, G.: (1982), 'Die Referenzgruppe(n) Lousana - mineralogische und chemische Untersuchungen der keramischen Produktion der Töpferwerkstätte Berna', *Jahresbericht der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte* vol. 65, S. 109-132.
- [108] Maggetti, M., Schwab, H.: (1982), 'Iron age fine pottery from Chatillon-s-Glane and the Heuneburg', *Archaeometry*, vol. 24, S. 21-36.
- [109] Malek-Abbasi, A.: (2004), 'Çoğā Zambil Survived, but why?', 32<sup>nd</sup>. International Geology Congress, Italy, Florence.
- [110] Maniatis, Y., Demokritos, N., Perdikatsis, V.: (1988), 'Assessment of IN-SITE Variability of Pottery from Sesklo, Thessaly', *Archaeometry*, vol. 30 issue 2, S. 264-274.
- [111] Maniatis, Y., Tite, M. S.: (1981), 'Technological examination of Neolithic-Bronze Age Pottery from central and southeast Europe and from the Near East', *Journal of Archaeological Science* vol. 8, S. 59-76.
- [112] Markl, G.: (2004), *Minerale und Gesteine*, Elsevier. Spektrum Akademischer Verlag.
- [113] Martineau, R., Walter-Simonnet, A. V., Grobéty, B., Buatier, M.: (2007), 'Clay Resources and Technical Choices for Neolithic Pottery (Chalian, Jura, France), Chemical, Mineralogical and Grain-Size Analyses', *Archaeometry*, vol. 49, No. 1, S. 23-52.
- [114] Mason, R., Cooper, L.: (2000), 'Grog, Petrology, and Early Transcaucasia's at Godin Tappeh', *Journal of Persian Studies*, vol. 9, S. 25-31.
- [115] Massa, W.: (1996), *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher.

- 
- [116] Mathé, V., Meunier, A., Lévêque, F.: (2007), 'Anthropic acceleration of a natural clay mineral reaction in marshland soils (Atlantic Coast, France)', *Clay Minerals*, vol. 42, No. 1, S. 1-12.
- [117] Matson, F.: (1971), 'A study of temperatures used in firing ancient Mesopotamian pottery', *Science and Archaeology*, ed. R.H. Brill, S. 65-79.
- [118] Matthes, Z.: (2001), *Mineralogie.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 6.Auflage.
- [119] Mattson, F. R.: (1971), 'A study of temperatures used in firing ancient Mesopotamian pottery', *Science and Archaeology* M.I.T. Press Cambridge.
- [120] McColm, I. J.: (1983), *Ceramic Science for Materials Technologists*, Chapman and Hall New York.
- [121] McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louer, D., Scardi, P.: (1999), 'Rietveld refinement guidelines', *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, S. 36-50.
- [122] Mecking, O., Lagaly, G.: (2000), 'A new method to determining the ancient firing temperatures of ceramics', *Applied Mineralogy*, vol. 2, S. 1021-1025.
- [123] Miller, N., Abdi, K.: (2003), '*Yeki bud, Yeki nabud. Essay on the archaeology of Iran in honour of William M. Sumner*', Monograph 48, Cotsen Institute of Archaeology University of California, Los Angeles.
- [124] Modarressi-Tehrani, D. (2004), 'Ein Ensemble frühlatenezeitlicher Metallverarbeitung aus der Siedlung von Eberdingen-Hochdorf (Lkr. Ludwigsburg)', *Metalla*, vol. 11, No. 1, S. 1-148.
- [125] Mofidi Nasrabadi, B.: (2003), 'Untersuchungen zu Siedlungsstrukturen an der Peripherie von Čogā Zambil (Dur Untasch)', *Archäologischer Mitteilungen aus Iran und Turan (AMIT)*, vol. 35-36, S. 241-265.
- [126] Mofidi Nasrabadi, B.: (2003), 'Archäologische Untersuchungen in Haft Tappeh, Iran', *Archäologische Mitteilungen aus Iran und Turan*, vol. 35-36, S. 225-239.
- [127] Molera, J., Vendrell-Saz, M.: (2001), 'Chemical and Textural Characterization of Tin Glazes in Islamic Ceramics from Eastern Spain', *Journal of Archaeological Science*, vol. 28, S. 331-340.
- [128] Mommsen, H.: (1986), *Archäometrie*, Stuttgart.
- [129] Monette, Y., Richer-LaFleche, M., Moussette, M., Dufournier, D.: (2007), 'Compositional analysis of local redwares: characterizing the pottery productions of 16 workshops located in Southern Quebec dating from late 17th to late 19th-century', *Journal of Archaeological Science*, vol. 34, issue 1, S. 123-140.
- [130] Monnin, Y., Degrugilliers, P., Butleed, D., Garcia-Diaz, E.: (2006), 'Petrography study of two siliceous limestone's submitted to alkali-silica reaction', *Cement and Concrete Research*, vol. 36, S. 1460-1466.
- [131] Morris, V. J., Kirby, A. R., Gunning, A. P.: (1999), '*Atomic Force Microscopy for Biologists*', Imperial College Press.
- [132] Mönke-Blankenburg, L., Gäckle, M., Günter, D., Kammel, J.: (2000), '*Processes of Laser Ablation and vapour transport to the ICP*', Department of Chemistry the Martin-Luther-University Halle-Wittenberg.
- [133] Müller-Wiener, M.: (1999), 'Innovation und Tradition- Zur Herstellung persischer Lüsterkeramiken des Mittelalters', *Aufschluss*, vol. 50, S. 393-397.
- [134] Negahban, N. O.: (1991), 'Excavation at Haft Tappeh. Iran', *University Museum Monograph 70, Philadelphia*.
- [135] Ness, W. D.: (2004), *Introduction to Optical Mineralogy, Third Edition*, Oxford University Press.

- [136] Neubauer, E., C. Eisenmenger-Sittner, H., Bangerta, G. K.: (2003), 'AFM and AUGER investigations of As-deposited and heat treated copper coatings on glassy carbon surfaces with titanium intermediate layers', *Vacuum*, vol. 71, S. 293-298.
- [137] Newton, R., Wood, B.: (1979), 'Thermodynamics of Water in Cordierite and Some Petrologic Consequences of Cordierite as a Hydrous Phase', *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 68, S. 391-405.
- [138] Nicholas, I. M.: (1990), 'The Proto-Elamite Settlement at TUV. Malyan Excavation Reports', *University Museum Monographs 69. Philadelphia: The University Museum of Archaeology and Anthropology*, vol. I.
- [139] Nissen, H. J.: (1995), 'Grundzüge einer Geschichte der Frühzeit des Vorderen Orients', Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 3. Auflage, Darmstadt. erweiterte engl. Übersetzung: The Early History of the Ancient Near East, 9000-2000 B. C., Chicago 1988.
- [140] Noll, W.: (1991), *Alte Keramiken und ihre Pigmente*, E.Schweizerbrat'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart.
- [141] Oudbashi, O., Emami, M. A., Bakhshandehfard, H.: (2007), 'Primary Study on Corrosion Procedure on Metal Objects from Haft Tappeh ancient site, Southwest Iran', 2nd International Conference Archaeometallurgy in Europe. Gardo & Aquileia.
- [142] Papadakis, E. J.: (1999), 'An AFM-SEM investigation of the effect of silica fume and fly ash on cement paste microstructure', *Journal of Materials Science*, vol. 34, S. 683-690.
- [143] Peters, T. J., Jenni, I. P.: (1973), 'Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen', *Geol. Schweiz, geotechnik Serie*, vol. 50, S. 1-59.
- [144] Peterson, V. K., Ray, A., Hunter, B. A.: (2003), 'Importance of Minor Phase Inclusion in the Rietveld Analyses of Cement Clinker', *11th, International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Durban, South Africa*, S. 146-150.
- [145] Pettijohn, E. J.: (1975), *Sedimentary Rocks*, Third Edition. Harper International Edition.
- [146] Pfefferkorn, G.: (1969), 'Beiträge zur Elektronenmikroskopischen Direktabbildung von Oberflächen', Band 2, Verlag R.A. Remy Münster.
- [147] Philpotts, A. R. (1994), 'Application of Petrofabric and Phase Equilibria Analysis to the Study of a Potsherd', *Journal of Archaeological Science*, vol. 21, S. 607-618.
- [148] Pilger, A.: (1971), *Die zeitlich-tektonische Entwicklung der iranischen Gebirge.*, Clausthaler Geologische Abhandlungen, vol. 8. S. 27.
- [149] Pingel, V.: (1971), 'Die glatte Drehscheibe-Keramik von Manching', *Die Ausgrabung in Manching Bd.4, Wiesbaden*.
- [150] Post, E., Blumm, J., Hagemann, L., Henderson, J. B.: (2001), 'Thermal Analysis for Ceramic Materials', *NETZSCH Industrial Applications*.
- [151] Pownceby, M. I., Clout, M. F.: (2000), 'Phase relation in the Fe-rich part of the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )- $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  at 1240-1300°C and oxygen partial pressure of 0.005 atm: Implication for iron sinter', *Trans. institute of Mining and Metallurgy (Mineral Process & Extractive Metallurgy)*, vol. 109, S. 36-48.
- [152] Qiu, J., Hotta, Y., Watari, K.: (2006), 'Enhancement of Densification and Thermal Conductivity in AlN Ceramics by Addition of Nano-Sized Particles', *The American Ceramic Society*, vol. 89, S. 377-380.
- [153] Rehren, L., Klappauf, L.: (1995), '... ut oleum aquis. Vom Schwimmen des Silbers auf Bleiglätte', *Metalla*, vol. 2, S. 19-28.
- [154] Rehren, T.: (1996), 'Alchemy and Fire Assay-An Analytical Approach', *Journal of Historical Metallurgical Society*, vol. 30/2, S. 136-142.

- 
- [155] Reimer, L.: (1967), *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Zweite Auflage*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [156] Reiner, R.: (1973), 'Inscription from a royal Elamite tomb', *Archiv für Orient-Forschung*, vol. 24, S. 87-102.
- [157] Rice, P.: (1987), 'Pottery Analysis', *University of Chicago Press, Chicago*.
- [158] Ibberson, R. M., Tellinga, Mark T. F., Parsons, S.: (2006), 'Structure determination and phase transition behaviour of dimethyl-sulphate', *Acta Crystallographica, Structural Science B62*, S. 280-286.
- [159] Riedel, E., Prick, D. N. W., Riederer, J.: (1992), 'Mössbaueruntersuchungen antiker ägyptischer Keramik', *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, vol. 11, S. 113-122.
- [160] Riederer, J.: (2004), 'Thin Section Microscopy Applied to the Study of Archaeological Ceramics', *Hyperfine Interactions*, vol. 154, S. 143-158.
- [161] Riederer, J.: (1995), 'Ansätze zur Bestimmung der Herkunft kulturgeschichtlicher Keramik durch mikroskopische Untersuchungen', *Veröffentlichungen des Brandenburgischen Landesmuseums für Ur- und Frühgeschichte*, vol. 19, S. 249-256.
- [162] Riederer, J.: (1992), 'The Microscopic Analysis of Calcite Tempered Pottery from Minshat Abu Omar', *Cahiers de la Ceramique Egyptienne*, vol. 3, S. 34-37.
- [163] Riederer, J.: (1989), 'The Microscopic Analysis of Egyptian Pottery from the Old Kingdom', *Akten des 4. Int. Ägypt. Congress* S. 221-230.
- [164] Riederer, J.: (1974), 'Mineralogische Untersuchung an der Keramik vom Dürrenberg', *Dürrenberg Jahresbericht*. Bd. II, S. 169-189.
- [165] Rieghternik, M. D.: (1942), 'Microscopic and X-Ray Investigation some Steatites Bodies', *Journal of American Ceramic Society*, vol. 30 issue 7, S. 214.
- [166] Romero-Serranow, A., Gomez-Yanez, C., Hallen-Lopez, M., Araujo-Osorio, J.: (2005), 'Thermodynamic Modeling of Alkali Metal Oxide-Silica Binary Melts', *Journal of American Ceramic Society*, vol. 88, S. 141-145.
- [167] Sack, R. O., Ghiorso, M. S.: (1994), 'Thermodynamics of multi-component pyroxenes: I. Formulation of a general model', *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 116, S. 277-286.
- [168] Salguero, W., Somoza, A., Cabrera, O., Consolati, G.: (2004), 'Porosity study on free mineral addition cement paste', *Cement and Concrete Research*, vol. 34, S. 91-97.
- [169] Salmang, H., Scholze, H.: (1983), *Keramik, Teil2. Keramische Werkstoffe. 6. Aufl.*, Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York.
- [170] Salmang, H., Scholze, H.: (1982), *Keramik, Teil1. Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften. 6. Aufl.*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [171] Schneider, G.: (1978), 'Anwendung quantitativer Mineralanalysen zur Herkunftsbestimmung antiker Keramik', *Berliner Beitrag zur Archäometrie*, vol. 3, S. 63-122.
- [172] Scholz, P.: (2002), 'Archäometrische Untersuchungen an Keramik des 9. - 17. Jahrhunderts der Stadtgrabung Braunschweig', Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [173] Schultze, J., Davepon, B., Karman, F., Rosenkranz, C., Schreiber, A., Voigt, O.: (2004), 'Corrosion and passivation in nanoscopic and microscopic dimensions. The influence of grains and grain boundaries', *Advances in Applied Ceramics*, vol. 39, No. 1, S. 45-52.
- [174] Secundi, Pilinius C.: (2005), 'Naturalis Historia', Ausgewählte, übersetzt und herausgegeben von Marion Giebel, Philip Reclam jun. Stuttgart

- [175] Shrimmer, F. H.: (2005), 'Progress in the Evaluation of Alkali-Aggregate Reaction in Concrete Construction in the Pacific Northwest, United States and Canada', *Chapter K of Contributions to Industrial-Minerals Research Bulletin 2209-K*.
- [176] Skudenly, D., Weiss, R.: (1983), 'Mineralische Füllstoffe aus Quarz, Cristobalit und Quarzglas', *Quarzwerk GMBH, 36. Jahrgang*, Heft 11, S. 1-11.
- [177] Spear, F. S., Selverstone, J.: (1983), 'Quantitative P-T Paths from Zoned Minerals: Theory and Tectonic Applications', *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 83, S. 348-357.
- [178] Stephan, D., Wistuba, S.: (2006), 'Crystal structure refinement and hydration behaviour of  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  solid solutions with  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, S. 141-148.
- [179] Stoneley, R.: (1981), 'The geology of the Kuh-e Dalneshin area of southern Iran, and its bearing on the evolution of southern Tethys', *Journal of the Geological Society*, vol. 138, No. 5, S. 509-526.
- [180] Stöcklin, J.: (1968), 'Salt deposits of the Middle East In: R.B. Mattox, Editors, Saline deposits', *A symposium based on papers from the International Conference on Saline Deposits, Geological Society of America, Special Paper, Houston, Texas*, vol. 88, S. 158-181.
- [181] Sumner, W.: (1989), 'Achaemenid Settlement in the Perspolis Plain', *American Journal of Archaeology*, vol. 90.
- [182] Sumner, W. M.: (1988), 'Malyan, Tall-e Anshan', *In Reallexikon der Assyriologie und vorderasiatischen Archäologie*. Band 7, (3/4), S.306-20.
- [183] Sumner, W. M.: (1974), 'Excavations at Tall-e Malyan, 1971-72', *Iran*, vol. 12, S. 155-180.
- [184] Tang, C. C., MacLean, E. J., Roberts, M. A., Clarke, D. T., Pantos, E.: (2001), 'The Study of Attic Black Gloss Sherds using Synchrotron X-ray Diffraction', *Journal of Archaeological Science*, vol. 28, S. 1015-1024.
- [185] Tehrani, K.: (1989), '*Stratigraphy of Iran and Type Sections of Formation*', Tehran University Publication, 1977.
- [186] Tertian, R., Claisse, F.: (1982), '*Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*', Heyden & Son Ltd.
- [187] Tiano, P., Cantisani, E., Sutherland, I., Paget, J. M.: (2006), 'Biomediated reinforcement of weathered calcareous stones', *Journal of Cultural Heritage*, vol. 7, S. 49-55.
- [188] Tite, M.: (1991), 'Archaeological Science-past achievements and future prospects', *Archaeometry*, vol. 33, issue 2, S. 139-152.
- [189] Tucker, M.: (1996), '*Methoden der Sedimentologie*', Übersetzt von Gerd Hintermaier-Erhard Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- [190] Vendrell-Saz, M., Pradell, T., Molera, J., Garcia, M.: (1995), 'Estudis Sobre ceramica Antiga', *Actes del symposi sobre ceramica antiga*, S. 45-51.
- [191] Vincenzini, P.: (1995), '*The Ceramics Cultural Heritage*', Academy of Ceramics.
- [192] Wagner, G. A.: (1980), 'Thermolumineszenz und Altersbestimmung', *Naturwissenschaften*, vol. 67, S. 216-226.
- [193] Waltradu, M. K.: (1988), 'Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, issue.12, S. 1021-1030.
- [194] Wiesendanger, R.: (1998), '*Scanning Probe Microscopy (Analytical Methods)*', Springer.
- [195] Winkler, H. G. F.: (1954), 'Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse', *Deutsche Keramische Gesellschaft*, vol. 31, S. 337-343.

- 
- [196] Wong, H. S., Buenfeld, N. R.: (2006), 'Euclidean Distance Mapping for computing microstructural gradients at interfaces in composite materials', *Cement and Concrete Research*, vol. 36, S. 1091-1097.
- [197] Wüst, R. A. J.: (2000), 'The Origin of Soluble Salts in Rocks of the Thebes Mountains, Egypt: the damage Potential to Ancient Egyptian Wall Art', *Journal of Archaeological Science*, vol. 27, S. 1161-1172.
- [198] Zacharias, N., Michael, C., Philaniotou-Hadjianastasiou, O., Hein, A., Bassiakos, Y.: (2006), 'Fine-grain TL dating of archaeometallurgical furnace walls', *Journal of Cultural Heritage*, vol. 7, S. 23-29.
- [199] Zollfrank, C., Heino S.: (2005), 'Microstructure Evolution and Reaction Mechanism of Biomorphous SiSiC Ceramics', *Journal of American Ceramic Society*, vol. 88, S. 51-58.
- [200] *Phase Equilibrium Diagrams*, (1993), Version 2.2, American Ceramic Society.



## Anhänge

### Anhang I Keramikscherben aus Haft Tappeh und Čogā Zanbil

Keramiken des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappeh



Keramiken des 11.-12. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil



Keramiken des 9.-10. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil



Keramiken des 7.-8. Jh. v. Chr. aus Čogā Zanbil



Keramiken des 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappeh



## Anhang II Ergebnisse der Dünnschliffmikroskopische Beobachtungen

Präparat- Nummer	MATRIX CHARAKTER				EFFEKTIVE MAGERUNG			MINERALISCHE MAGERUNG									
	T	fK	gS	C	p	s	d	Qz	Cc	Plg <sup>1</sup>	Kfd <sup>2</sup>	Pyx <sup>3</sup>	Bi	Mus	Mell <sup>4</sup>	Op	Fe <sup>5</sup>
<b>Keramiken des 14. Jh. v. Chr. aus Haft Tappah</b>																	
HT 80-131-1		○		●			●	●	●	○		±		±	±		
HT 80-131-6			●	○			●	●	●		±	○		○		±	○
HT 80-131-8				●	○	●		●	●							±	±
HT 80-131-10		○		●			●	●	●	●	○	○		○	±		±
HT 80-131-21		○		●	○	●		●	●	○	±	○		±	±		○
HT 80-131-23		○		●	○	●		●	○			○	○	±	±		±
HT 80-131-37		○		●			●	●	○	○	○	●		●	±		○
HT 80-131-63		○		●	○	●		●	●	●	●	○	○	±	±		±
HT 80-131-60			●	●			●	●	●		±	○	○	○		±	
HT 80-131-75			●	●			●	●	●	●	○	●	○	○	○		○
HT 80-131-50			●				●	●	●	●	○	○	±	○	○	±	○
HT 80-131-59			●				●	●	○	○	○	●	±	○		±	○
HT 80-131-81			●	○	○	●		●	●	○	○	○		±	±		○
HT 80-131-82			●	○			●	●	●		○	○	±	○	±		○
HT 80-131-91			●	○	○	●		●	●	●	●	±		○	±		±
HT 80-131-160		●					●	●	●	○	○	±		±	±	±	
HT 80-131-202		○		●			●	●	●		○	○	±	○	±	±	
HT 80-131-96		○		●	○	●		●	●	○	○	○	±	±			
<b>Keramiken des 2. Jh. v. Chr. bis 2. Jh. n. Chr. aus Haft Tappah</b>																	
HT 78-1,12			●	●			●	●	●		●	○		±			○
HT 78-1,1			●	●			●	●	●	○		●		●	±		○
HT 78-1,2			●	●			●	●	●		○	○		○	±		○
HT 78-1,25			●	●			●	●	●	±	○	±		±			○
HT 78-1,34		○		●			●	●	●	±	○	±		±	±		○
HT 78-1,5		○		●		○	●	●	●			±		±	±		○
HT 78-1,17		○		●			●	●	●	○	○	○			±		○
HT 78-1,18			○	●		○	●	●	●	●	±	●		●	±		○
HT 78-1,24		○		●		○	●	○	○	○	○	○		○	±		
HT 78-1,7		○		●			●	●	●			●		○			○
<b>Keramiken aus 11. bis 12. Jh. v. Chr. aus Čoĝā Zanbil</b>																	
CZ 81-15,2-7		○		●		●		●	○			●	±	○		±	●
CZ 81-588c-325		○		●		●		●	●	●	○	○	○	±	±	±	○
CZ 81-14-12		○		●		●		●	●			○		○		±	●
CZ 81-588c-338			○	●		●		●	●	●	±	●	±	±	±	±	●
CZ 80-14-36			○	●		●		●	●	○	○	±	±	±	±	±	●
CZ 80-16-17			○	●		●		●	●	●		○		±	±	±	●

Präparat- Nummer	MATRIX CHARAKTER			EFFEKTIVE MAGERUNG			MINERALISCHE MAGERUNG										
	T	fK	gS	C	p	s	d	Qz	Cc	Plg <sup>1</sup>	Kfd <sup>2</sup>	Pyx <sup>3</sup>	Bi	Mus	Mell <sup>4</sup>	Op	Fe <sup>5</sup>
<b><i>Keramiken des 9. bis 10. Jh. v. Chr. aus Čogů Zanbil</i></b>																	
CZ 80-652-80		○		●			●	●	●		○	○		○			
CZ 81-19-67			○	●			●	●	○		○	●		○			
CZ 80-16-6	○	●		○	○	●	●	●	○		±	●		●	±		
CZ 81-720-161	○	●		○	○	●	●	○	○		±	○		±	±		
CZ 80-14-35		●		○			●	●	●		●	○		○	±		○
CZ 80-14-42		●		○			●	●	●		±	±		○	±		
CZ 80-14-44		●		○			●	●	●		●	○		○	±		
CZ 80-16-8		●		○	○	●	●	●			●	●		±	±		○
CZ 81-19-66		○		●	○	●	●	●	○		±	○			±		
CZ 81-588c-349		○		●	○	●	●	●	●		●	●					○
CZ 81-19-85	○	●		○		●	●	●	○			±	○				●
CZ 80-725-437			●	●		●	●	●	●		○	±	○				
CZ 80-628-2			●	●		●	●	●	●		●			○			○
CZ 81-588c-510			●	●	○		●	●	○	○	○			○	±		
CZ 80-628-48	○	●		○	○	●					●	±	●		±		
CZ 81-588c-382		○		●			●	●	●		●	±	●				
CZ 81-588c-306			●	○		●	●	±	±		●	±	●				
CZ 80-14-17			●	○		●	○	●	○		±	±		±	±		
CZ 81-14-6	●	○				●	●	±			○			±			
CZ 80-627-34			●	●			●	●	○	○	○			○	±		
<b><i>Keramiken des 7. bis 8. Jh. v. Chr. aus Čogů Zanbil</i></b>																	
CZ 81-653-175	○	●			○	●		●	○	●	○	●		±			●
CZ 80-725-344	○	●			○	●		●	○		○	○		○			●
CZ 81-652-131	○	●			○	●		±	●	±	±	○		±			●
CZ 81-724-61	○	●		●	○	●		●	●	○		●		●	±		○
CZ 81-640-4	○	●		●	○	●		±	±	○	○	±		±	±		±
CZ 81-640-56	○	●		●	○	●		○	±		○	○		±	±		
CZ 80-627-148		●			○	●		●	●		●	○		●	±		
<b><i>Nicht datierbare Keramiken aus Čogů Zanbil</i></b>																	
CZ 80-725-293			○	●			●	●	●		●	●		○			○
CZ 81-16-75			○	●			●	●	●		●	●		●			●
CZ 81-588c-287		●			○		●	●	●		●	●		±	±		●
CZ 80-725-288			○	●			●	±	●	○	○	●		●	±		○
CZ 81-588c-502	○		●			●		●	●	○	●	○		○	±		○
CZ 80-131-100			○	●			●	●	●	○	±	●	○	●	±		
CZ 81-653-125		●				●		●	●	○	○	●	○	●			
CZ 80-725-306			○	●			●	●	●	○	○	●		●			
CZ 80-725-292			○	●			●	○	±	±	±	●		±			
CZ 80-720-161			○	●		●		●	●	○	○	○		±			
CZ 80-725-281			○	●			●	●	●		○	○		○			
CZ 80-725-282			○	●		●		●	●			○		±			

Präparat- Nummer	MATRIX CHARAKTER				EFFEKTIVE MAGERUNG			MINERALISCHE MAGERUNG									
	T	fK	gS	C	p	s	d	Qz	Cc	Plg	Kfd	Pyx	Bi	Mus	Mell	Op	Fe
CZ 80-725-428								●	●	○	○	○					±
CZ 80-725-274								●	●	○	○	●			○		±
CZ 81-588c-254			○	●			●	●	○	○	○	○			○		±
CZ 80-725-344		●					●	○		○	○	○			○		±
CZ 81-653-182	○			●		●		±	○	○			±	±	±		±

*Nicht datierbare Keramiken aus Haft Tappeh*

HT 80-131-26			○	●			●	●	○	±	○						○
HT 80-131-16			●	○			●	○	○	○	○						○
HT 80-131-153			●	○			●	●	●			○					○
HT 80-131-13			●	●			●	●		±	○						○
HT 80-131-56	○		●			●	●	●	±	○	±						±
HT 78-1,31			○	●			●	●	●	●	○						±
HT 80-131-70			○	●			●	●	±	○	±						●
HT 80-131-36			○	●			●	●	●			●					
HT 80-131-131			○	●			●	●	○	○	○	●					○
HT 80-131-183			○	●	○	●	●	●	○	○							
HT 80-131-14			○	●	○	●	●	●	±	±	±	±					±
HT 80-131-28			○	●	●	○	●	○			±						○

**Präparatnummer:** CZ- Čogā Zambil, HT- Haft Tappeh

**Matrix Charakter:** T- tonig, fK- fein Kies, gS- grob Sand, C- Carbonatisch

**Effektive Magerung:** p- porös, s- sandig, d- dicht

**Mineralische Magerung:**

**Qz-** Quarz, **Cc-** Calcit, **Plg-** Plagioklase (alle Mischkristallreihe von Albit bis Anorthit), **Kfd-** Alkali-Feldspäte (alle Mischkristallreihe von Albit bis Orthoklas aber mehr tendiert zu Sanidin-Mikroclin Reihe), **Pyx-** Pyroxene (alle Mischkristalle im Angesicht der System Forsterit – Ferrosilit – Wollastonit), **Bi-** Biotite, **Mus-** Muskovit, **Mell-** Melilithe (hauptsächlich Gehlenit, Åkermanit kommt sehr selten vor), **Op-** optisch opake, nicht lichtdurchlässige Minerale wie Metalle, **Fe-** eisenhaltiger Anteil in Form  $Fe^{3+}$  oder  $Fe^{2+}$ . Diese kommen häufig als kolloidale Anhäufung vor.

●- Gut ausgebildete grobe Kristalle die auf dem gesamten Dünnschliff vorhanden sind. Konoskopische Untersuchungen sind auch möglich.

○- Schlecht ausgebildete statistische Anhäufungen. Die Kristallstruktur ist umgewandelt bzw. verändert worden. Eine konoskopische Begutachtung ist auf Grund sehr feiner Kristalle sehr schwierig gewesen.

±- Sehr selten zu sehen. Auf Grund sehr feiner undeutliche Strukturen schwierig zu erkennen. Allerdings sind diese nur Anhand des Kristallsystems, Interferenzfarbe und Charakter der Hauptzone zu erkennen. Kann man als Einsprenglinge im Gefüge beurteilen. Konoskopische Begutachtung ist nicht möglich gewesen.

### Anhang III Ergebnisse der Pauschalchemischen Analysen durch RFA

Pauschalchemische Analysen von Haupt-, Neben- und Spurelemente der Keramikstücke durch Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA). Haupt- und Nebenelemente, Angaben in Gew.%.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO
HT. 80-131-59	0,442	3,68	10,5	38,08	0,29	0,603	0,041	2,71	23,28	0,564	0,0845	5,299	0,124
HT. 78-1.18	0,746	3,18	9,42	38,78	0,16	0,65	0,171	2,2	25	0,62	0,0882	5,358	0,155
HT. 80-131-16	0,584	4,39	11,1	45,56	0,438	0,511	0,059	2,61	18,32	0,651	0,0918	5,981	0,105
HT. 80-131-56	0,557	4,36	10,8	43,99	0,454	0,362	0	2,64	20,08	0,637	0,0764	5,801	0,136
HT. 78-1.24	0,94	4,8	11,1	44,94	0,15	0,355	0,231	1,74	21,67	0,661	0,0936	6,208	0,137
HT. 80-131-91	0,775	4,48	11,4	43,23	0,265	0,462	0,035	2,19	20,52	0,709	0,0988	6,261	0,117
HT. 80-131-23	0,754	5,31	10,1	39,27	0,374	0,521	0,026	1,91	19,78	0,624	0,0908	5,708	0,104
HT. 80-131-50	0,556	4,43	10,7	44,12	0,432	0,378	0,037	2,62	18,88	0,719	0	6,232	0,104
HT. 78-1-17	1,08	3,07	8,49	34,24	0,19	0,715	0,11	2,22	27,53	0,571	0,0868	4,846	0
HT. 78-1.5	0,967	4,02	9,61	34,43	0,18	1,26	0,167	2,14	25,63	0,676	0,103	5,552	0,269
HT. 80-131-60	0,565	3,99	9,48	45,32	0,449	0,528	0,048	2,39	19,04	0,584	0,0775	5,311	0,129
HT. 80-131-13	0,559	4,03	9,66	36	0,328	0,822	0,034	2,84	22,76	0	0,0906	5,315	0,145
HT. 80-131-36	0,859	5,07	10,3	42,23	0,306	0,438	0,027	1,85	20,47	0,626	0,0878	6,015	0,113
HT. 80-131-21	0,612	4,21	10	36,45	0,314	0,679	0,067	2,48	21,03	0,645	0,0814	5,55	0,108
HT. 78-1.7	0	3,8	9,53	36,67	0,18	1,02	0,247	2,54	24,72	0,56	0,0799	5	0,17
HT.80-131-26	0,63	4,5	9,75	43,13	0,358	0,716	0,047	2,41	18,81	0,617	0,0949	5,523	0,096
HT. 80-131-8	0,681	5,01	10,4	38,12	0,241	0,5	0,032	2,61	23,33	0,661	0,0777	4,311	0,111
HT. 80-131-63	0,544	4,6	10,27	42,11	0,143	0,44	0,021	2,55	21,54	0,674	0,0685	4,225	0,098
HT. 78-1,25	0,661	3,9	10,1	44,7	0,193	0,881	0,011	2,54	29,5	0,671	0,1	5,99	0,189
HT. 78-1,12	0,969	5,98	11,8	47,5	0,19	0,41	0,252	1,76	21,5	0,662	0,092	6	0,135
HT. 80-131-96	1,02	4,51	8,5	41,32	0,188	0,39	0,115	1,66	27,32	0,641	0,0931	5,662	0,142
HT. 80-131-37	0,984	5,06	9,1	39,51	0,175	0,64	0,231	2,74	25,68	0,633	0,0854	5,447	0,146
HT. 80-131-6	0,99	3,1	8,3	40,55	0,223	0,66	0,258	2,65	24,31	0,601	0,0906	5,127	0,099
HT. 80-131-202	0,537	2,7	8,1	46,66	0,018	0,62	0,188	1,35	22,36	0,599	0,0905	4,796	0,163
HT. 78-1,2	0,832	4,32	11,5	45,3	0,189	0,662	0,222	1,85	26,5	0,653	0,12	5,88	0,167
HT. 80-131-183	0,889	4,4	6,5	33,41	0,371	0,31	0,23	2,01	27,65	0,541	0,099	6,02	0,165
HT. 80-131-1	0,549	5,07	11,4	45,9	0,506	0,612	0,0717	2,96	20,4	0,725	0,104	6,47	0,12
HT. 80-131-166	0,448	3,8	5,77	37,52	0,441	0,11	0,044	2,88	21,05	0,711	0,111	6,43	0,121
HT. 80-131-14	0,512	4,46	11,4	39,99	0,369	0,58	0,11	2,64	21,55	0,675	0,0749	6,551	0,116
HT. 80-131-131	0,542	5,05	10,7	35,64	0,333	0,74	0,026	1,87	24,96	0,694	0,07998	4,778	0,115
CZ. 80-14-35	0,825	4,64	12,2	46,37	0,17	0,588	0,046	2,56	16,05	0,77	0,0847	6,337	0,0694
CZ. 81-653-175	1,26	4,47	12,2	54,92	0,636	0,197	0,043	2,73	10,62	0,756	0,0706	6,399	0,0941
CZ. 80-725-293	0,595	4,18	10,2	41,42	0,232	0,463	0,058	2,25	20,38	0,628	0,0886	5,69	0,0921
CZ. 80-14-44	0,877	4,5	12,1	47,33	0,14	0,331	0,058	2,56	15,31	0,756	0,0843	6,224	0
CZ. 80-720-161	0,848	5,86	13,1	45,36	0,265	0,203	0,038	2,13	17,57	0,785	0,112	6,965	0,105
CZ. 81-19-85	0,979	5,01	13	41,86	0,208	0,378	0,09	2,48	19,09	0,703	0,107	6,812	0,0972
CZ. 80-14-42	1,14	4,56	12,4	44,21	0,43	3,78	0,064	2,4	16,83	0,733	0,101	6,631	0,061
CZ. 81-19-67	0,858	4,61	12	42,88	0,272	0,31	0,075	2,56	18,78	0,721	0,0979	6,446	0,0815
CZ. 81-588c-349	1,01	4,97	12,7	47,34	0,336	0,275	0,032	2,11	16,9	0,837	0,107	6,885	0,109
CZ. 80-16-6	1,19	5,92	12	44,28	0,247	0,258	0,05	1,59	18,56	0,634	0,0967	5,943	0,134
CZ. 80-16-17	1,17	4,43	10,2	36,23	0,225	0,514	0,072	1,48	25,02	0,644	0,105	5,494	0,104
CZ. 81-588c-325	0,573	4,83	8,66	35,62	0,242	0,821	0,039	2	24,93	0,567	0,0903	4,768	0,137
CZ. 81-653-182	2,02	5,73	10,5	40,4	0,203	0,663	0,164	1,91	22	1,13	0,132	5,41	0,15
CZ. 81-588c-254	0,71	5,85	11,6	45,7	0,331	0,88	0,0752	2,71	22,1	0,801	0,117	6,77	0,12

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO
CZ. 81-588c-510	0,721	3,9	12,4	49,9	0,278	0,68	0,076	2,32	21,1	0,774	0,119	6,95	0,0988
CZ. 80-628-48	1,05	6,32	13,1	54,7	0,198	0,402	0,0472	2,81	12,2	0,811	0,122	7,1	0,0888
CZ. 80-725-282	0,668	4,81	10,37	38,2	0,283	0,444	0,061	2,81	20,3	0,631	0,118	6,11	0,0822
CZ. 81-588c-306	0,603	5,7	11,13	47,1	0,275	0,77	0,0414	2,32	24,3	0,701	0,111	6,01	0,0997
CZ. 81-640-4	2,02	5,78	11,3	46,1	0,277	0,899	0,0611	2,71	2,08	0,764	0,111	6,33	0,0677
CZ. 80-640-56	1,97	6,6	12,8	46,3	0,203	0,263	0,163	1,78	16,5	0,778	0,122	6,88	0,0798
CZ. 80-725-288	0,581	4,84	9,86	38,3	0,272	0,433	0,065	2,02	17	0,627	0,123	5,99	0,0937
CZ. 80-725-306	0,571	4,74	9,15	36,9	0,261	0,432	0,059	2,01	17	0,615	0,111	5,83	0,0877
CZ. 81-588c-338	0,515	5,5	9,45	43,9	0,293	1,13	0,039	2,33	30,2	0,671	0,105	5,48	0,16
CZ. 80-652-131	2,03	7,3	13,88	46,9	0,204	0,278	0,165	0,752	19	0,795	0,121	7,22	0,0805
CZ. 81-724-61	1,48	6,69	13	52	0,183	0,148	0,0482	1,63	14,7	0,811	0,11	7,11	0,0614
CZ. 80-652-80	0,674	5,75	9,17	38,4	0,201	0,864	0,141	1,94	35	1,16	0,131	6,12	0,18
CZ. 80-14-36	0,836	5,47	11,5	44,3	0,29	0,788	0,0621	2,28	25,5	0,869	0,105	6,68	0,153
CZ. 80-628-2	1,01	6,07	14,2	53,6	0,209	0,412	0,188	2,88	12,9	0,846	0,126	7,18	0,0913
CZ. 81-15,2-7	1,09	5,56	12,6	42,8	0,194	5,98	0,202	2,46	21,4	0,708	0,101	5,7	0,997
CZ. 80-16-8	0,773	5,7	13,7	54	0,203	0,181	0,0284	2,72	14	0,906	0,126	7,37	0,0663
CZ. 81-588c-502	0,733	6,13	13,8	52	0,262	0,22	0,0454	2,34	16,3	0,764	0,118	7,01	0,0744
CZ. 81-14-12	2,01	4,79	11	45,3	0,312	1,37	0,724	3,18	18,4	0,797	0,118	6,83	0,0753
CZ. 81-588c-382	0,666	5,74	12	45,8	0,339	0,894	0,0887	2,81	23,4	0,802	0,123	6,84	0,122
CZ. 80-627-148	0,921	6,49	11,9	55	0,164	0,37	0,0342	2,32	12,1	0,951	0,111	6,98	0,0797
CZ. 80-725-437	0,575	4,75	9,55	37,8	0,284	0,453	0,062	2,22	19	0,635	0,119	5,95	0,0889
G3	1,32	6,27	12,2	44,8	0,147	2,55	0,499	1,98	23,2	0,766	0,11	5,9	0,0792
R1	0,432	6,18	11,1	44,6	0,205	0,183	0,0358	1,93	27,4	0,969	0,111	6,64	0,061
E2	1,82	6,18	12,8	44	0,15	0,893	0,625	2,17	24,29	0,786	0,106	5,99	0,065
A2	2,26	6,11	10,5	42,4	0,137	1,86	0,642	1,62	28,5	0,762	0,0647	4,98	0,0427

Pauschalchemische Analysen der Spurelemente der Keramikstücke durch Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA). Angaben in ppm.

	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	BaO	PbO	Rb <sub>2</sub> O	CoO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Rh	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Pd	LOI
HT. 80-131-59	541	0	225	130	0	0	0	110	23	166	344	0	0	0	14,22
HT. 78-1.18	553	0	0	0	1000	0	0	120	10	177	600	0	0	0	13,38
HT. 80-131-16	373	0	0	0	0	0	0	130	22	172	777	0	0	0	9,53
HT. 80-131-56	665	0	0	0	0	0	0	155	31	166	741	0	0	0	9,98
HT. 78-1.24	441	0	0	0	0	0	0	60	21	167	555	0	0	0	6,94
HT. 80-131-91	317	0	0	0	0	0	0	110	11	155	761	0	0	0	9,39
HT. 80-131-23	216	0	0	0	0	0	0	150	45	147	665	0	0	0	15,34
HT. 80-131-50	448	0	0	0	0	0	0	444	36,6	161,2	558	0	0	0	10,74
HT. 78-1-17	549	0	1440	0	0	10930	0	122	51	172	20	0	0	0	15,57
HT. 78-1.5	224	0	1900	0	0	0	0	144	44	171	332	0	0	0	14,73
HT. 80-131-60	417	0	0	0	0	0	0	125	39,5	168	411	0	0	0	12,01
HT. 80-131-13	488	0	0	0	0	0	0	120	50,1	177	386	0	0	0	16,68
HT. 80-131-36	576	0	0	0	0	0	0	156	55,7	166	338	0	0	0	11,53
HT. 80-131-21	321	0	0	0	0	0	0	110	41,6	170	412	0	0	0	17,72
HT. 78-1.7	342	0	0	0	1100	0	43	130	51,1	175	330	0	0	0	14,51
HT.80-131-26	492	170	185	158	0	0	0	6	50,7	169	410	0	0	0	13,2
HT. 80-131-8	521	0	175	0	1200	0	0	16	50,8	200	381	0	0	0	13,66
HT. 80-131-63	223	141	166	0	1500	0	0	0	31	240	385	0	0	0	12,45
HT. 78-1,25	595	152	172	131	1240	0	49	135	39,7	194	715	38,2	0	0	0,22
HT. 78-1,12	353	129	156	125	0	0	44,5	130	36	152	770	0	0	0	2,56
HT. 80-131-96	371	0	255	122	1400	0	41	127	21,1	151	331	0	0	0	8,16

	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	BaO	PbO	Rb <sub>2</sub> O	CoO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Rh	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Pd	LOI
HT. 80-131-37	551	116	222	124	1600	0	38	128	34	147	20	0	0	0	9,27
HT. 80-131-6	552	151	0	0	1200	0	510	188	40,5	156	30	0	0	0	12,76
HT. 80-131-202	613	135	134	120	980	0	45	0	32,2	184	316	0	0	0	11,56
HT. 78-1,2	377	151	166	126	1110	0	47	134	38,7	168	332	27,1	0	0	1,54
HT. 80-131-183	366	0	175	159	0	0	0	0	21,1	178	410	0	0	0	17,27
HT. 80-131-1	451	146	167	134	0	0	58,7	133	51,2	192	651	0	0	0	4,91
HT. 80-131-166	456	116	159	162	0	0	56	131	47,7	179	684	0	0	0	20,36
HT. 80-131-14	444	131	162	158	0	0	55	122	39,5	177	667	0	0	0	10,78
HT. 80-131-131	471	122	141	0	0	0	0	100	37	165	741	0	0	0	14,29
CZ. 80-14-35	333	122	161	228	0	0	65,3	110	51,1	222	641	0	0	0	9,24
CZ. 81-653-175	388	111	251	26	0	0	22,1	7	53,1	222	781	0	0	0	5,53
CZ. 80-725-293	419	20	164	311	0	0	51	149	48,3	189	344	0	0	0	13,68
CZ. 80-14-44	418	24	321	588	0	0	65,5	170	52,1	228	311	0	131	71,4	9,59
CZ. 80-720-161	522	651	111	361	670	0	48	151	50,1	198	321	0	0	0	6,54
CZ. 81-19-85	503	355	225	414	0	0	82,1	130	47,8	222	19	0	0	0	9,11
CZ. 80-14-42	411	544	184	215	0	0	63,1	140	55,5	186	416	0	0	0	6,65
CZ. 81-19-67	416	158	175	264	0	0	83,1	163	57,4	219	11,8	0	0	0	10,27
CZ. 81-588c-349	225	177	186	118	1100	0	73,8	147	52,2	200	412	0	0	0	6,27
CZ. 80-16-6	331	188	163	99	0	0	88,1	166	52,2	231	22,1	0	188	66,6	8,99
CZ. 80-16-17	4660	261	183	164	0	0	79,5	165	54,4	222	11,6	0	0	0	14,27
CZ. 81-588c-325	344	351	211	152	0	0	74,4	156	49,4	199	411	0	0	0	16,7
CZ. 81-653-182	4860	173	150	503	0	0	23,8	154	56,9	229	717	0	0	0	8,90
CZ. 81-588c-254	421	149	183	133	0	0	84	160	52,7	198	412	0	0	0	2,06
CZ. 81-588c-510	399	145	181	129	0	0	70	165	53	200	411	0	122	0	0,50
CZ. 80-628-48	566	151	147	127	0	0	79,9	291	53,1	238	419	0	188	0	0,82
CZ. 80-725-282	371	98	153	177	0	0	61,1	139	44,4	181	388	0	0	0	14,95
CZ. 81-588c-306	391	147	160	141	0	0	75,1	131	52	202	311	0	111	0	0,67
CZ. 81-640-4	332	127	166	443	0	0	66,3	175	53,8	188	299	0	0	0	21,32
CZ. 80-640-56	418	111	148	125	0	0	22,1	158	53,8	205	222	0	0	0	5,41
CZ. 80-725-288	405	117	163	130	0	0	66	142	55	147	611	0	0	0	19,61
CZ. 80-725-306	336	99	150	151	0	0	61,8	97	45,3	92	221	0	0	0	22,11
CZ. 81-588c-338	438	52,4	187	159	0	0	76	118	20	235	2	0	153	0	0,08
CZ. 80-652-131	421	199	147	143	0	0	23,7	174	40	207	339	0	0	0	1,11
CZ. 81-724-61	404	184	157	123	0	0	54	152	49,5	204	333	0	3310	0	1,53
CZ. 80-652-80	507	128	180	557	0	0	23,1	8	57,6	231	774	0	0	0	0,02
CZ. 80-14-36	453	131	173	244	0	0	66,2	130	50,8	231	761	0	0	0	0,94
CZ. 80-628-2	577	152	148	129	0	0	86,4	321	54,4	239	415	0	276	75,4	0,04
CZ. 81-15,2-7	382	145	141	126	0	0	80,6	144	52,2	174	444	0	0	0	0,04
CZ. 80-16-8	484	147	184	189	0	0	89,5	167	56,9	224	221	0	275	68,8	0,02
CZ. 81-588c-502	388	155	153	134	0	0	74,2	159	52,5	192	313	0	0	0	0,04
CZ. 81-14-12	377	151	184	153	0	0	92,1	137	58,4	196	338	0	0	0	4,93
CZ. 81-588c-382	433	154	182	175	1630	0	74,6	159	53,4	200	413	0	111	81,1	0,01
CZ. 80-627-148	495	147	149	139	0	0	72,9	175	52,6	221	422	0	0	0	2,39
CZ. 80-725-437	396	111	157	112	0	0	62,7	137	54,3	131	0	0	0	0	18,40
G3	501	188	149	111	0	0	69,9	137	44,2	188	273	69,2	0	0	0,01
R1	381	90,7	200	145	0	0	66,9	148	53,6	197	0	0	0	0	0,02
E2	410	48,6	164	120	0	0	78,4	0	49,1	206	0	0	0	0	0,01
A2	507	70,6	134	0	0	0	51,4	100	41,8	198	0	0	0	0	0,01

## Anhang IV

### IV-1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugung ist eine der Hauptmethoden zur Beschreibung des kristallinen Phasenbestands und der Kristallstruktur eines Festkörpers (Guinier, A., 1994). XRD wird sinngemäß mit mikroskopischen Untersuchungen gekoppelt um eine gute Charakterisierung eines Werkstoffes zu gewährleisten. Die qualitative bzw. quantitative Phasenbestimmung anhand der Geometrie der Kristallgitter wird mit Hilfe der Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Netzebene eines Kristalls bestimmt (Massa, W., 1996; Allmann, R., 2003). Dieser Resultat wird letztlich durch die Bragg'sche Gleichung ( $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ) berechnet. Monochromatoren werden hauptsächlich zur Erzeugung monochromatischer Strahlung eingesetzt um hierdurch die gewonnene Intensität zu erhöhen. Die Goniometer steuern den Detektor im Laufe der Messung auf dem Fokussierungskreis, sodass dieser  $2\theta$  abtastet. Zur Charakterisierung eines Röntgenstrahls wird die charakteristische  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlung eines Elements (auch so genannte Emissionslinien) benutzt. Berechnete  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlung werden für spezielle Anwendungen durch verschiedene Filterung geändert und eliminiert um die Genauigkeit der Messung zu verbessern (Allmann, R., 2003 & Markl, G., 2004). Die erzeugte Interferenz bei der Röntgenstrahlung wird dann nach Gleichung IV-1 für die dreidimensionale Anordnung der Kristallstrukturen berechnet<sup>1</sup>.

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \cos \Phi_a - \mathbf{a} \cdot \cos \Phi_{a0} &= h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot \cos \Phi_b - \mathbf{b} \cdot \cos \Phi_{b0} &= k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot \cos \Phi_c - \mathbf{c} \cdot \cos \Phi_{c0} &= l\lambda \end{aligned} \quad (\text{IV-1})$$

<sup>1</sup> Die Parameter in der Laue-Gleichung hängen sehr eng mit den Miller'schen Indizes zusammen. Die Vektoren in der Gleichung zeigen die Abhängigkeit zwischen den Symmetrieelementen und dem Koordinatensystem eines Kristalls. Die Intensitäten der jeweiligen Phasen eines Röntgenspektrums ist abhängig von verschiedenen Kriterien: den Miller'schen Indizes und der Symmetrie eines Kristalls. Mathematisch wird dieser Zusammenhang wie folgt beschrieben:

$$\mathbf{I} = \mathbf{S} \cdot (\mathbf{L} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{E}) \cdot [\mathbf{H} \cdot \mathbf{T}^2 \cdot f_{hkl}^2 \cdot \mathbf{G}_{hkl}^2]$$

**I:** Intensität

**$f_{hkl}$ :** Atomfaktor; abhängig von der Energie der angeregten Elektronen in der jeweiligen Elektronenschale.

**$\mathbf{G}_{hkl}$ :** Phasenfaktor; wird definiert durch die Position von Atomen in der Elementarzelle.

**T:** Temperatur

**H:** Faktor für die Identifizierung der Zahl identischer kristallographischer Ebenen

**E:** Extinktion

**A:** Absorption

**L & G:** Lorenz und Geometrie Faktoren.

**P:** Polarisationsfaktor.

**S:** Skalierungsfaktor

## IV-2 Gerätebeschreibung und Einstellung

Eingesetzt wurde ein Röntgendiffraktometer „X-Pert Pro“ der Firma PANalytical. Die Einstellungen wurden unter Berücksichtigung der Zielsetzungen sowie materialwissenschaftlichen Fragstellungen festgesetzt. Die quantitative Phasenanalyse sowie die Auswertung der Ergebnisse erfolgten hauptsächlich durch die Rietveld-Methode. Untersuchungsobjekten wurden als Pulvertablette gemessen und vorher bis auf die Rauigkeit  $\leq 1$  mm gemahlen um eine geeignete Oberfläche zu erreichen (Mathé, V. et al. 2007). Um beste Resultate aus der Analyse zu gewinnen müssen mögliche Präparationsfehler wie Kontamination bzw. Verschmutzung der Probe (durch Oxidation, Carbonatisierung bzw. Adsorption von Wasser an der Probenoberfläche) sowie Veränderung der chemischen Zusammensetzung und dem zu Folge Änderung der Eigenschaften der Oberfläche und Veränderung des Kristallgitters der zu untersuchenden Probe vermieden werden. Die Geräteeinstellungen werden wie folgt beschreiben:

Anfahrstellung [ $^{\circ}2\theta$ ]	3,00
Endstellung [ $^{\circ}2\theta$ ]	61,79
Schrittweite [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,01
Scandauer [s]	1
Temperatur	Raumtemperatur
Anodenmaterial	Cu
$K_{\alpha}$	1,54060
$K_{\beta}$	1,54443
Generatoreinstellung	40 mA, 45 kV
Goniometerradius	240,00

## IV-3 Das Prinzip der Rietveld-Methode

Das Prinzip der Rietveld-Verfeinerung beruht auf einer rechnerischen Anpassung eines simulierten Diffraktogramms an eine Messung (McCusker, L. B. et al. 1999). Dazu wird mit den Kristallstrukturen der in der Probe vorhandenen Phasen sowie aus probenspezifischen Parametern zunächst ein simuliertes Diffraktogramm berechnet. Im nächsten Schritt wird die Simulation an das gemessene Diffraktogramm angepasst.

Die Verfeinerung durch diese Methode beruht auf verschiedenen rechnerischen Anpassungen bezüglich Probeneigenschaften und Geräteparameteren des jeweiligen Diffraktogramms. Die Einzelschritte für eine Strukturbestimmung sind (McCusker, L. B. et al. 1999):

- (i) Datenerfassung und Untergrundbestimmung
- (ii) Peak-Shape-Identifizierung
- (iii) Verfeinern von Profil-Parametern
- (iv) Verfeinerung der Strukturparameteren sowie Vorzugsorientierung
- (v) Verfeinerung der Asymmetrie des Peaks

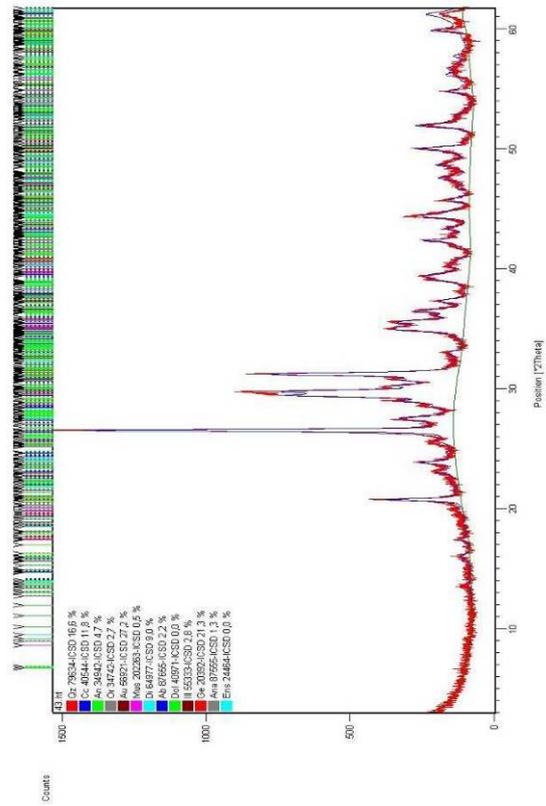
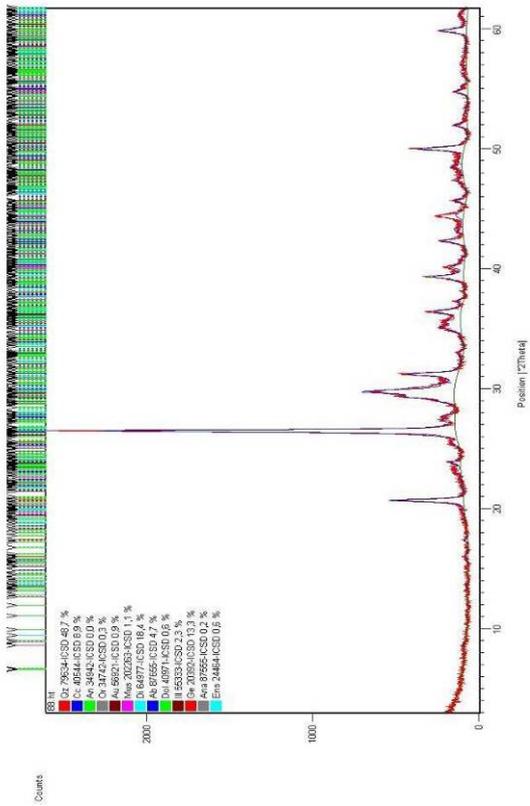
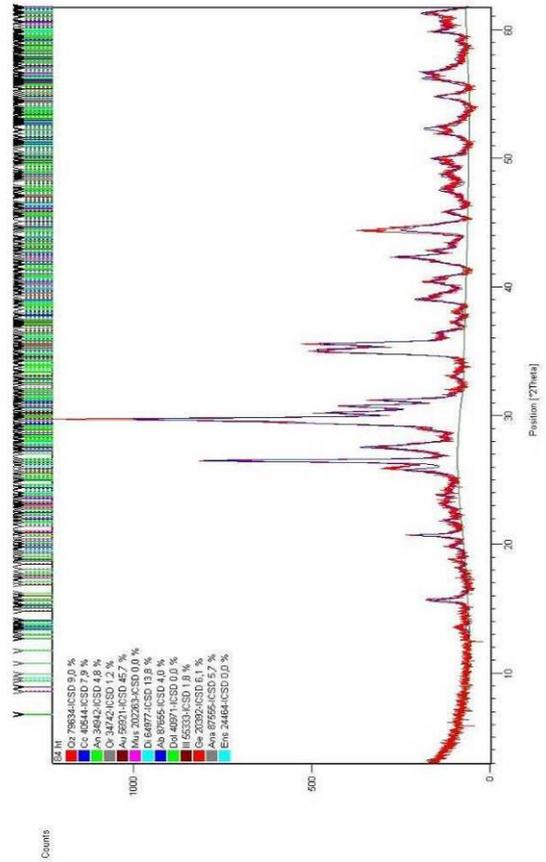
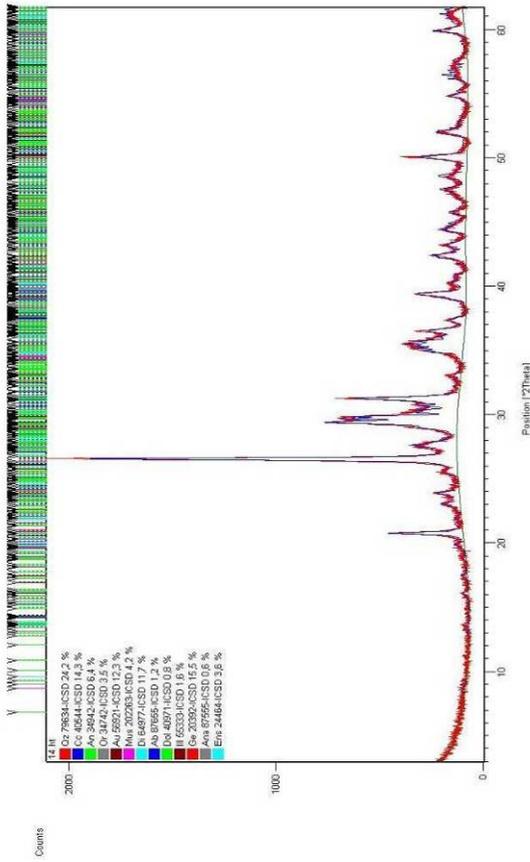
Für optimale Ergebnisse zur Berechnung und Verfeinerung der Daten bei der Rietveld-Methode ist die Qualität des Diffraktogramms sehr wichtig. Bei der Rietveld-Methode werden auf Basis kristallographischer Strukturdaten einzelne Phase berechnet und dadurch für jede Phase bestimmte experimentelle Parameter bestimmt. Mathematisch gesehen wird zur Bestimmung des Untergrunds eine lineare Erweiterung zwischen den einzelnen Peaks festgesetzt und dann abgezogen. (Peterson V. K. et al. 2003). Für eine Identifizierung der Peak-Shapes sollte man auf die Eigenschaften der Probe wie Härte, Druck/Stress, Kristallstruktur sowie Geometrie und die Größe der Blende des Geräts achten. Alle diese Parameter sind von  $2\theta$  abhängig. Die Verfeinerung von  $2\theta$  in Anbetracht verschiedener Probenpositionen ist abhängig von der Geometrie der Probe und des Diffraktometertyps (Allmann, R., 2003; Peterson V. K. et al. 2003). Bei der Beschreibung des Reflex-Profiles werden verschiedene Faktoren wie Reflexlage, integrale Reflexintensität, Halbhöhenbreite und Asymmetrie berücksichtigt. Fehlerberechnung bei der Methode liegt bei 5-7%.

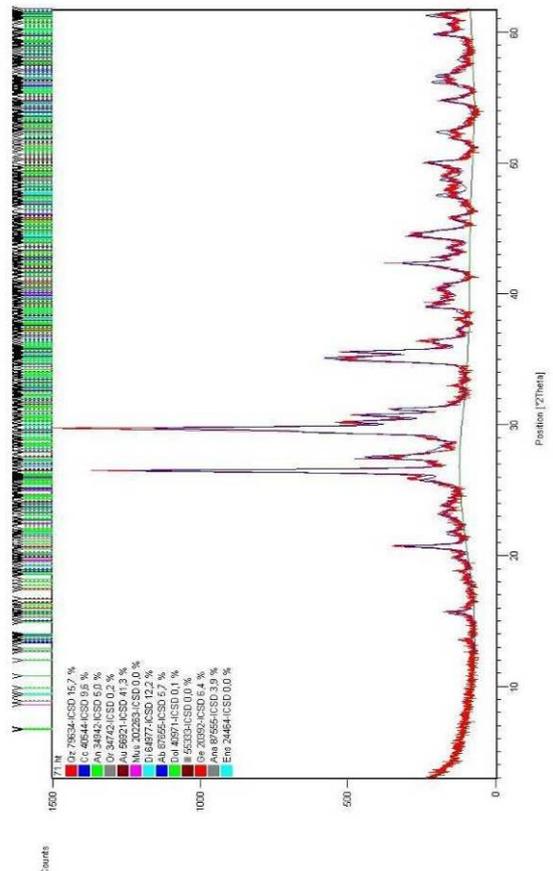
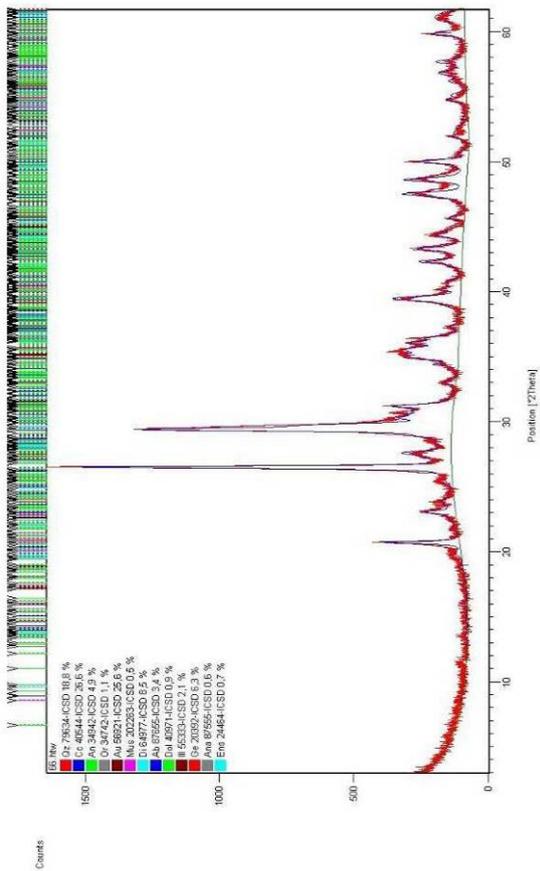
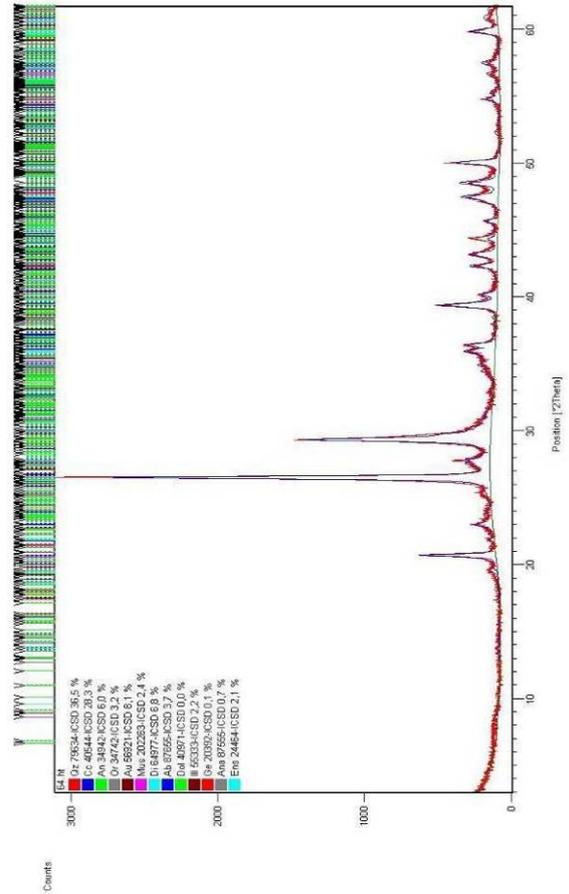
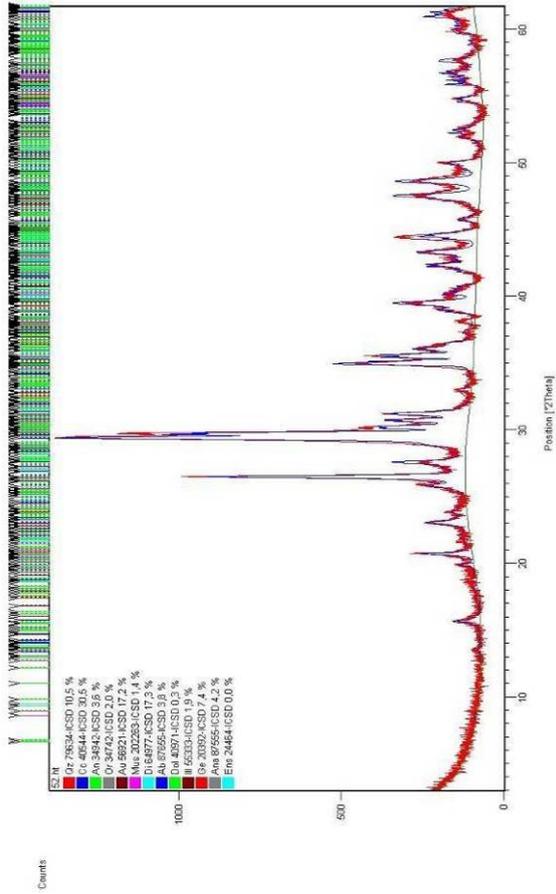
#### IV-4 Ausgewählte Diffraktogramme

Die berechneten Phasen sind nach ihren ICSD-Nummern dargestellt.

IV-4.1 und IV-4.2 Keramiken aus Haft Tapph	IV-4.3, IV-4.4 und IV-4.5 Keramiken aus Çoğā Zambil
Quarz (Qz. 79634)	Quarz (Qz. 40009)
Calcit (Cc. 40544)	Calcit (Cc. 16710)
Dolomit (Dol. 40971)	Dolomit (Dol. 40971)
Anorthit (An. 34942)	Anorthit (An. 85158)
Albit (Ab. 87655)	Albit (Ab. 87654)
Orthoklas (Or. 34742)	Orthoklas (Or. 34742)
Augit (Au. 56921)	Sanidin (Sa. 81384)
Diopsid (Di. 64977)	Mikroclin (Mic. 100495)
Enstatit (Ens. 24464)	Augit (Au. 85158)
Åkermanit (Åk. 20391)	Diopsid (Di. 69701)
Gehlenit (Geh. 20392)	Enstatit (Ens. 24464)
Muskovit (Mus. 202263)	Gehlenit (Geh. 20392)
Illit (Ill. 55333)	Muskovit (Mus. 60569)
Analcim (Ana. 87555)	Illit (Ill. 55333)
	Analcim (Ana. 87555)

IV-4.1

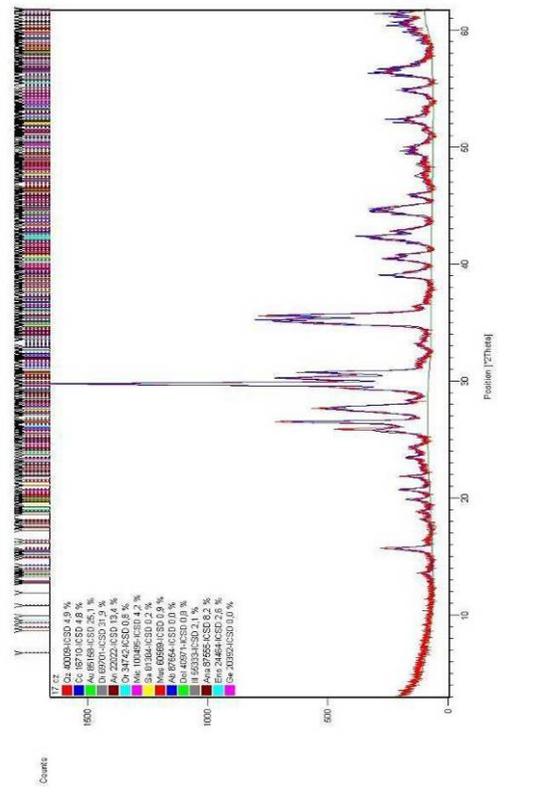
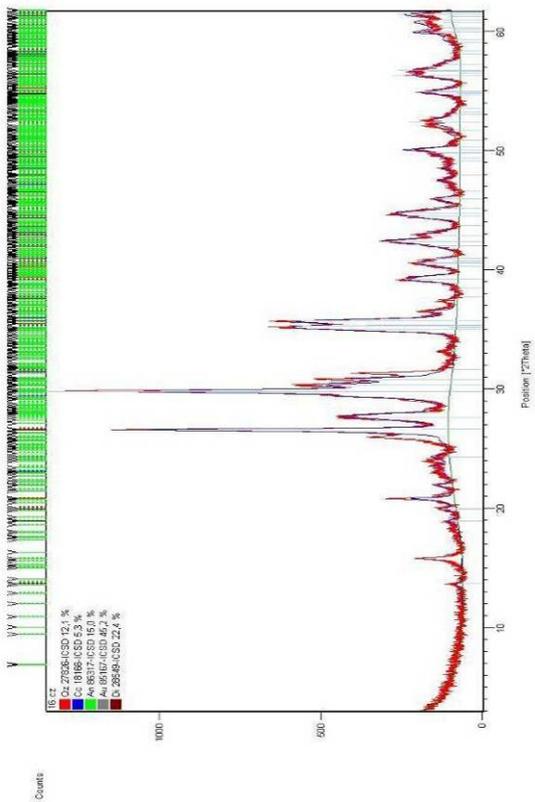
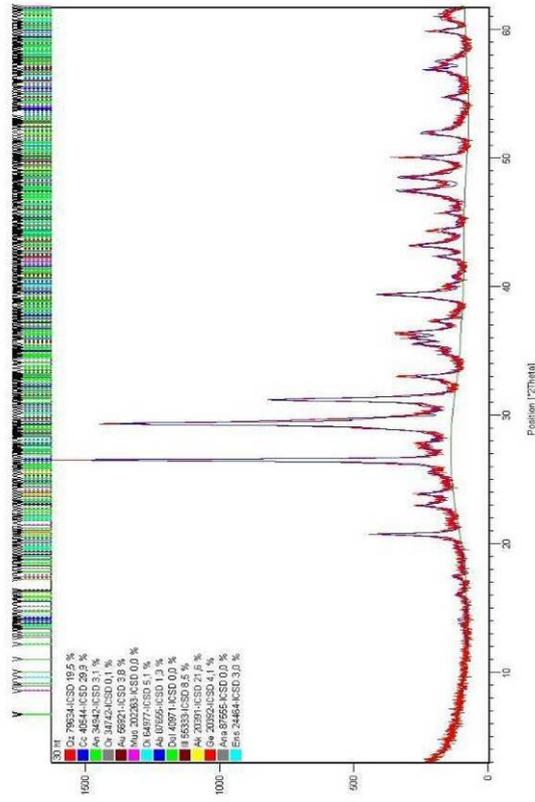
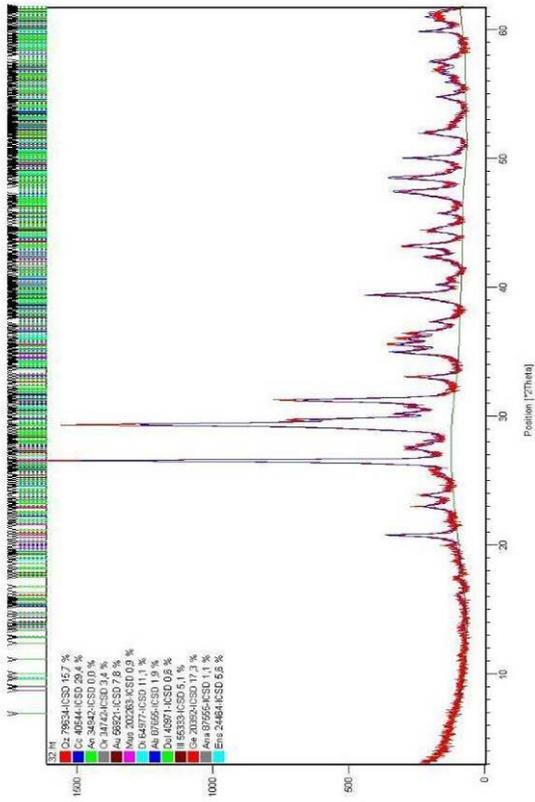


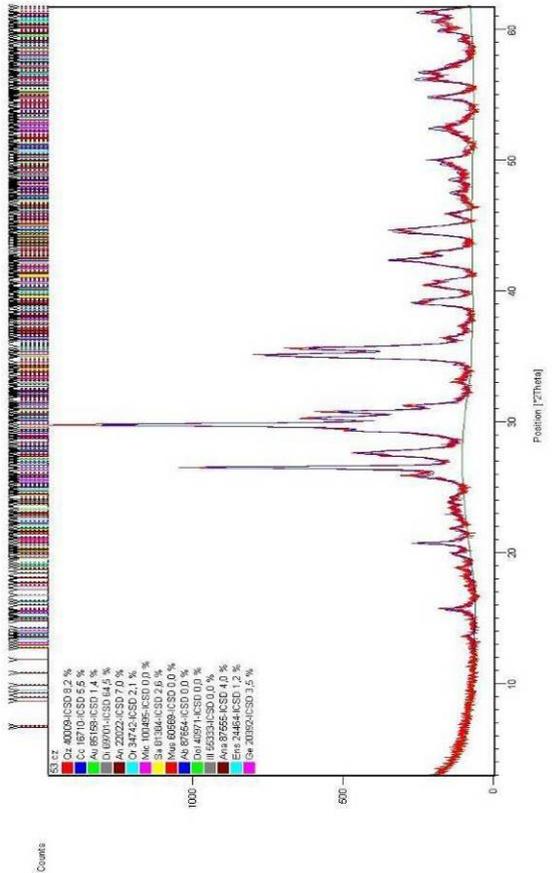
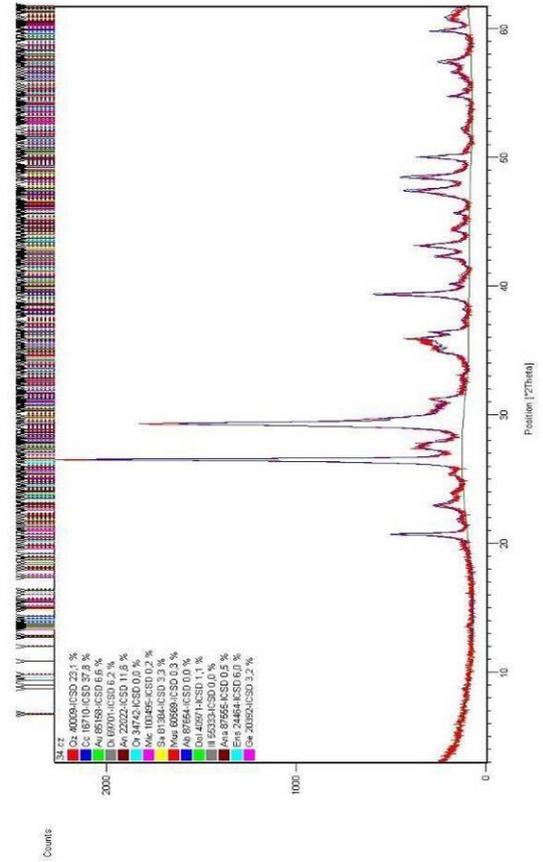
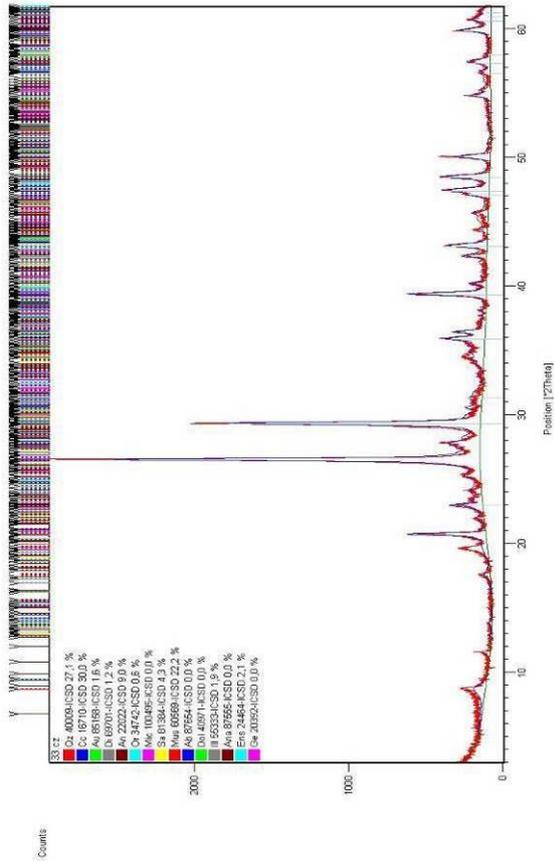




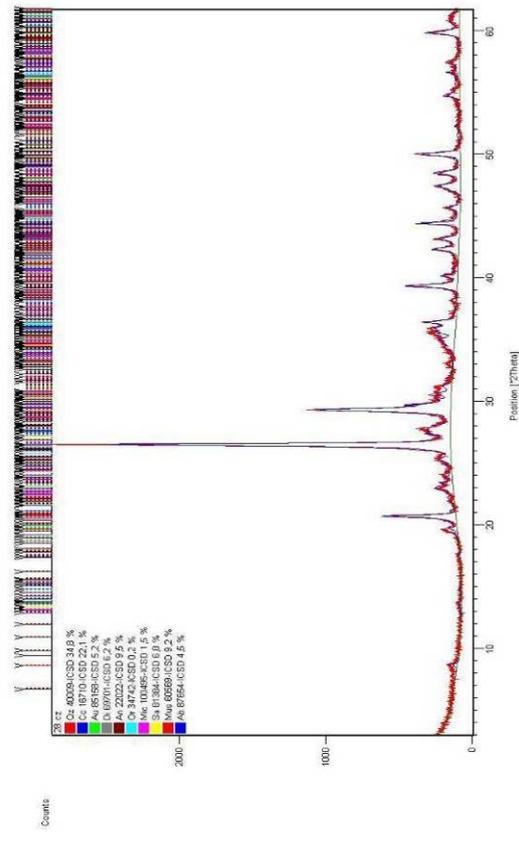
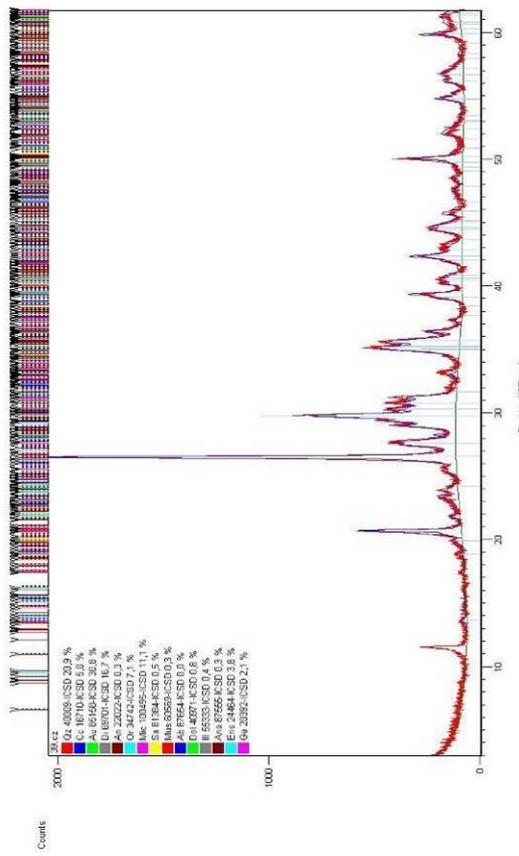
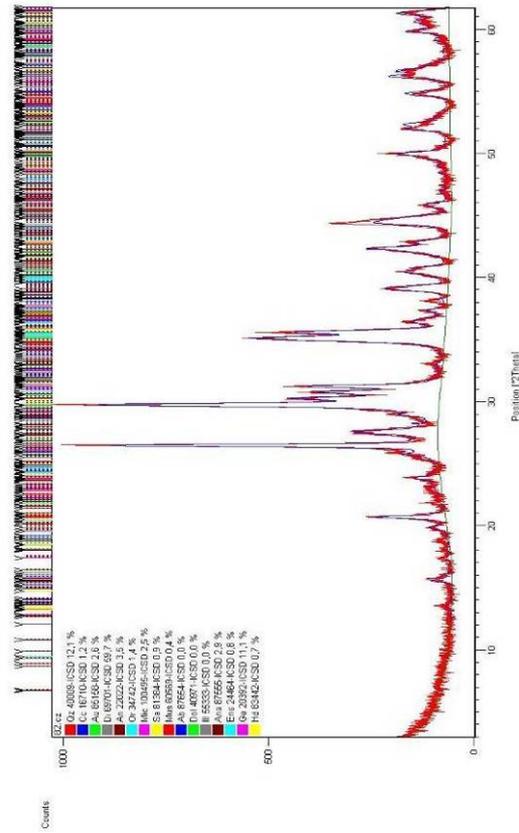
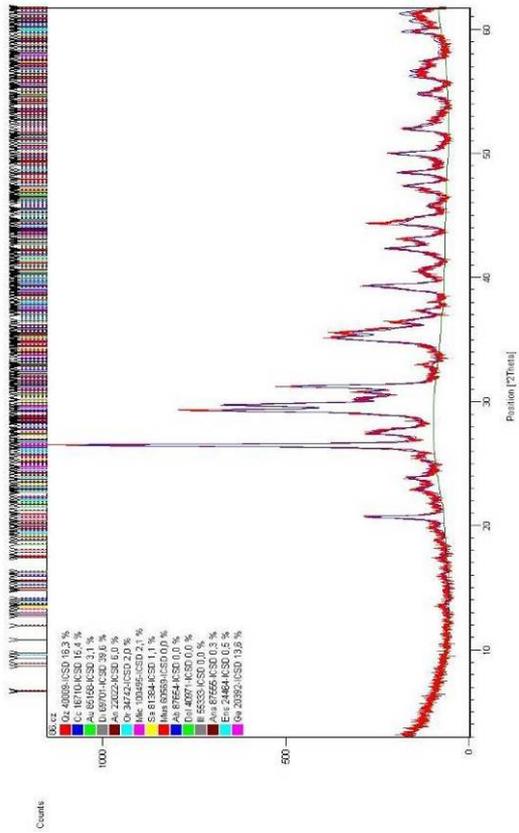


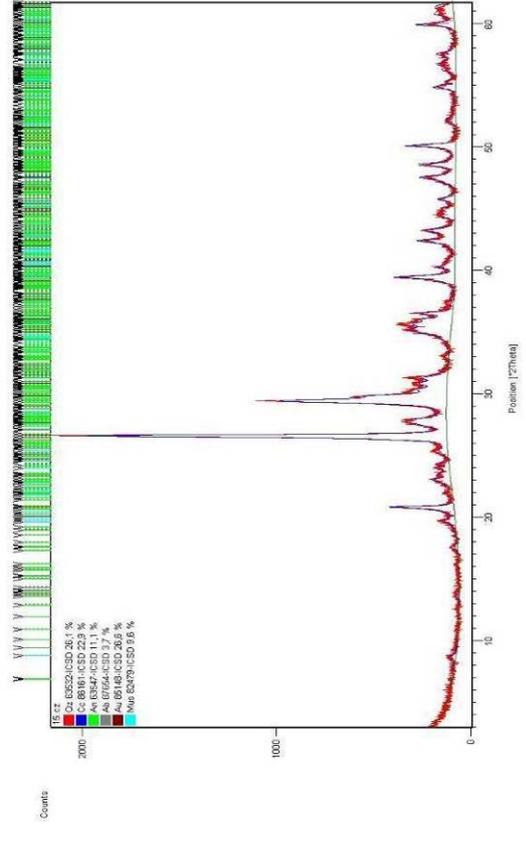
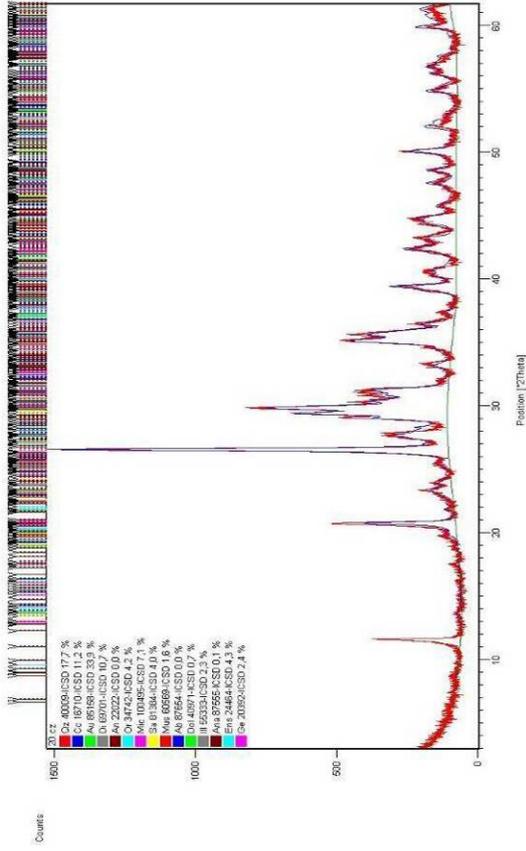
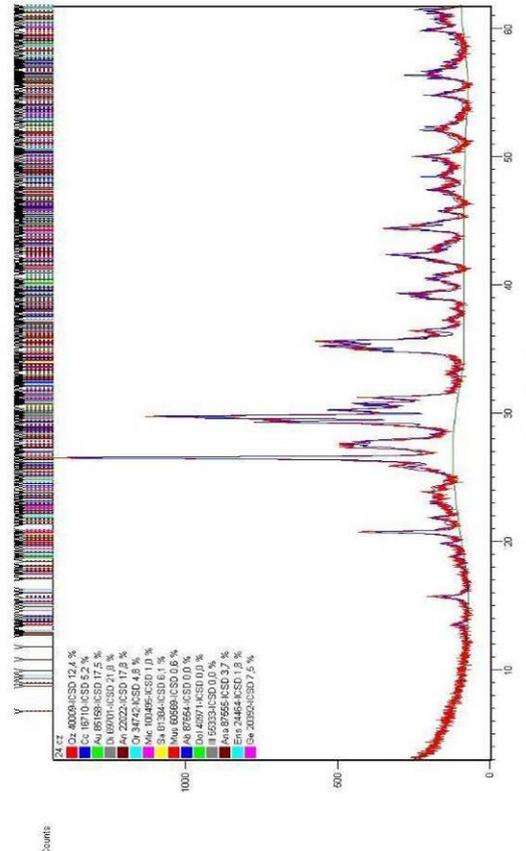
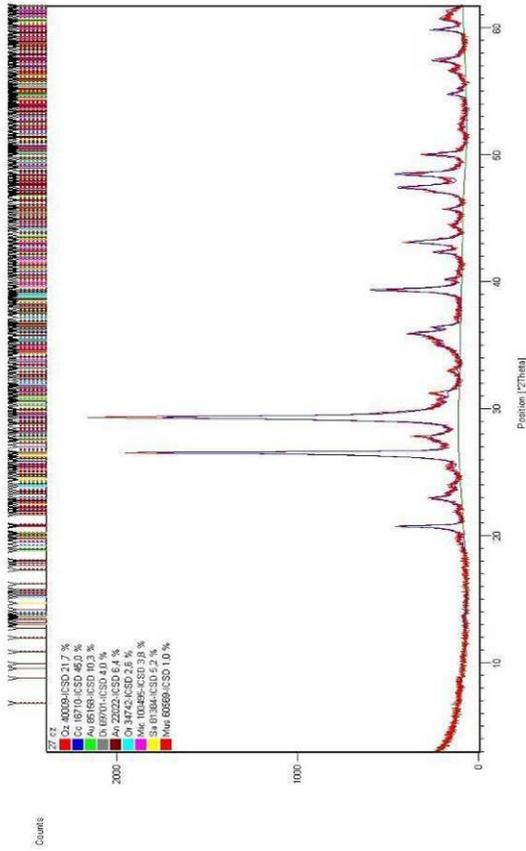
IV-4.3

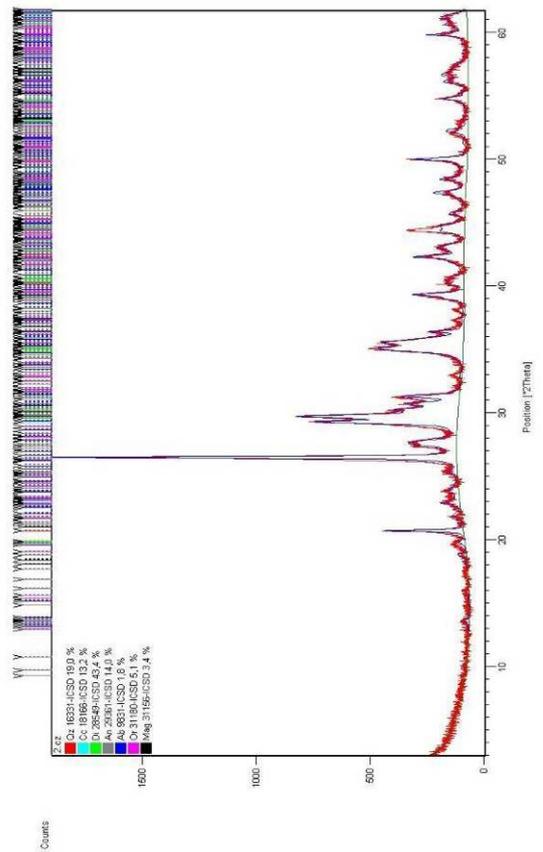
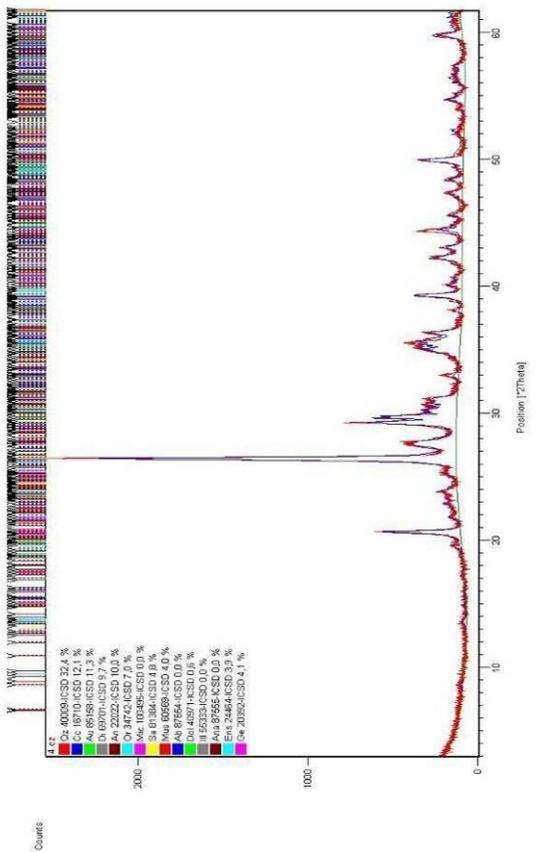
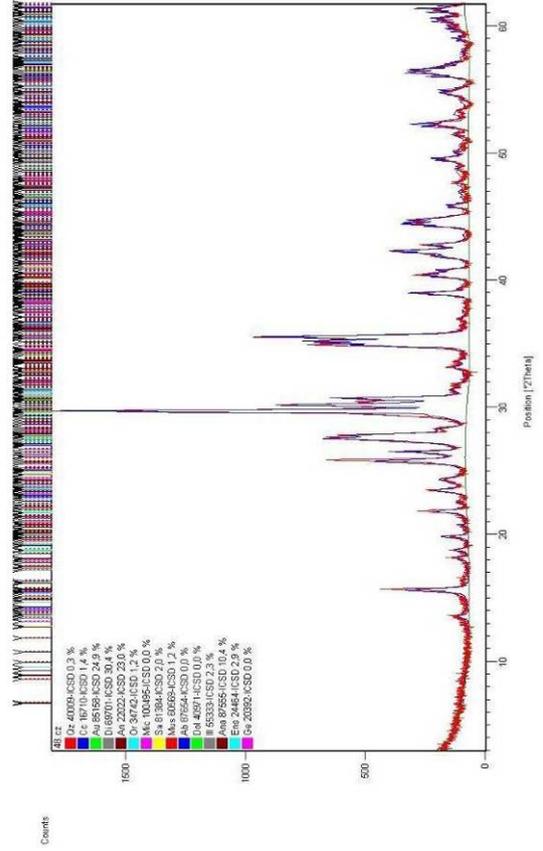
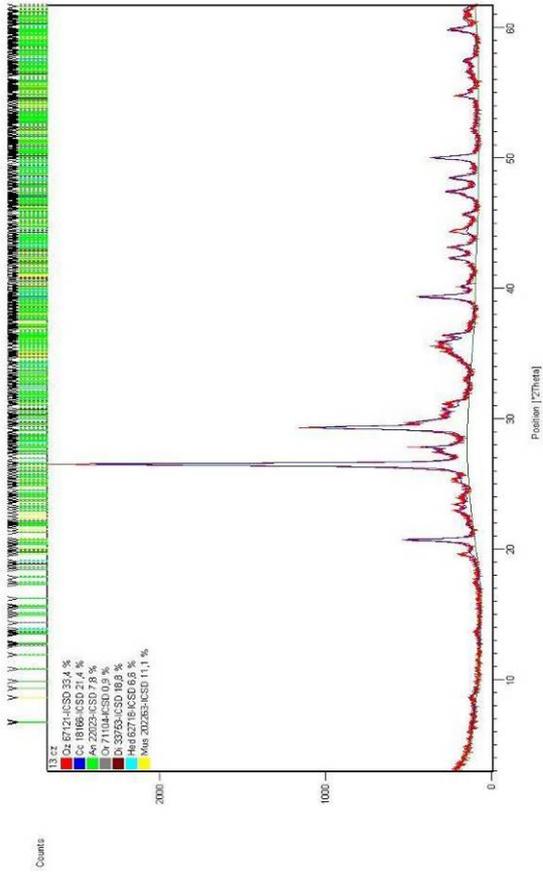




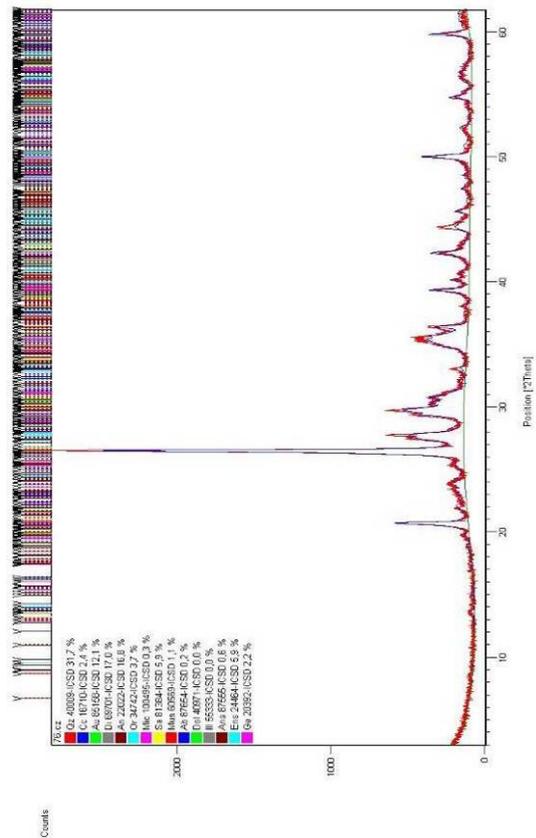
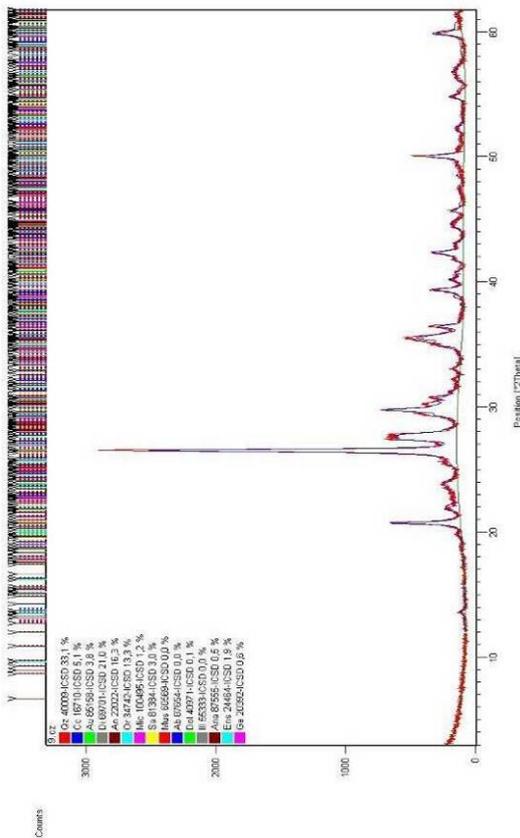
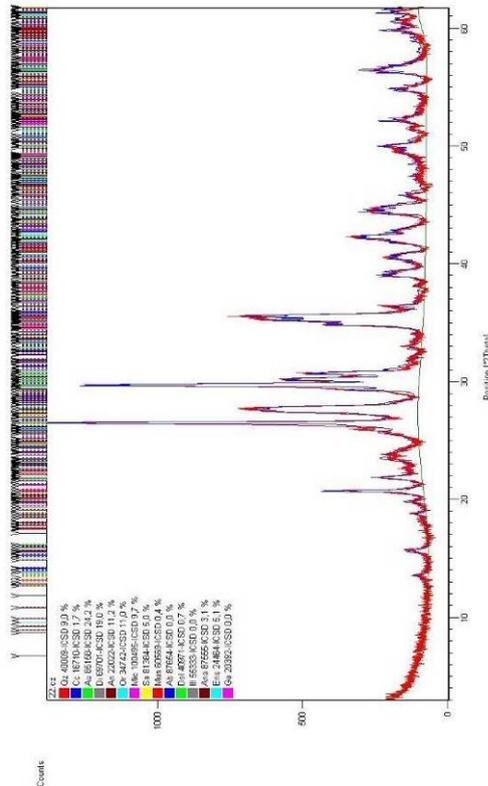
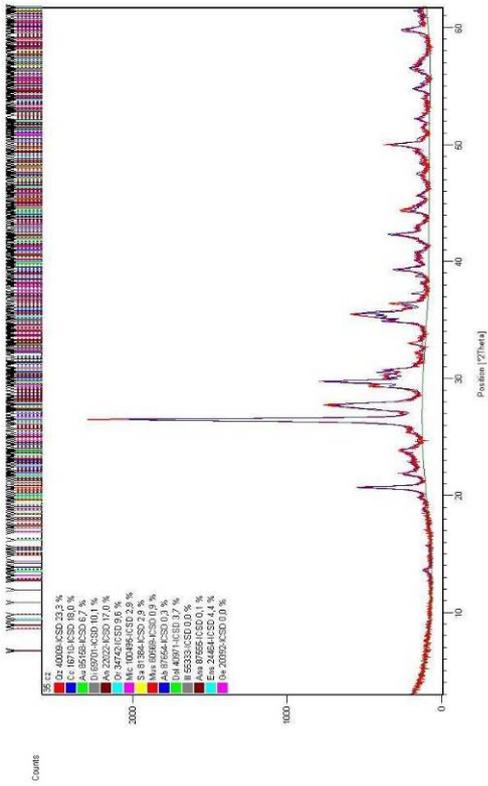
IV-4.4







IV-4.5



## Anhang V Ausgewählte Korrelationsmatrizes der Clusteranalysen

i) Haft Tappeh, 14. Jh. v. Chr.

Datasets	1_84.ht	2_74.ht	3_88.ht	4_14.ht	5_31.ht	6_43.ht	7_46.ht	8_52.ht	9_53.cz	10_64.ht	11_66....	12_71.ht
1_84.ht	57	44	40	51	81	54	75	56	79	34	43	78
2_74.ht	44	92	71	64	48	64	39	54	39	48	61	57
3_88.ht	40	71	95	69	47	64	38	51	38	56	62	53
4_14.ht	51	64	69	98	57	72	45	54	49	53	64	56
5_31.ht	81	48	47	57	94	59	74	60	79	37	47	76
6_43.ht	54	64	64	72	59	91	46	56	49	45	62	60
7_46.ht	75	39	38	45	74	46	97	49	78	29	35	65
8_52.ht	56	54	51	54	60	56	49	93	53	45	66	65
9_53.cz	79	39	38	49	79	49	78	53	95	29	35	68
10_64.ht	34	48	56	53	37	45	29	45	29	92	64	40
11_66....	43	61	62	64	47	62	35	66	35	64	98	53
12_71.ht	75	57	53	56	76	60	65	65	68	40	53	94
13_72.ht	30	42	50	49	33	41	27	42	28	74	57	35

ii) Haft Tappeh, 2. Jh. v. bis 2. Jh. n. Chr.

Datasets	1_56.ht	2_6.ht	3_30.ht	4_32.ht	5_41.ht	6_42.ht	7_44.ht	8_45.ht	9_47.ht
1_56.ht	94	59	48	60	74	68	65	80	76
2_6.ht	59	94	66	72	69	77	78	54	61
3_30.ht	48	66	93	74	59	63	71	41	54
4_32.ht	60	72	74	94	71	73	79	56	69
5_41.ht	74	69	59	71	93	75	73	68	75
6_42.ht	68	77	63	73	75	95	81	61	70
7_44.ht	65	78	71	79	73	81	96	58	70
8_45.ht	80	54	41	56	68	61	58	90	72
9_47.ht	76	61	54	69	75	70	70	72	92
10_54.ht	73	47	37	51	64	53	51	78	66

iii) Čogā Zambil, 11.-12. Jh. v. Chr.

Datasets	1_34.cz	2_17.cz	3_33.cz
1_34.cz	94	36	53
2_17.cz	36	95	22
3_33.cz	53	22	94
4_53.cz	42	78	25

iv) Čogā Zambil, 9.-10. Jh. v. Chr.

Datasets	1_86.cz	2_90.cz	3_2.cz	4_4.cz	5_5.cz	6_13.cz	7_15.cz	8_20.cz	9_24.cz	10_27.cz	11_28.cz	12_39.cz
1_86.cz	95	61	79	61	48	55	65	68	69	49	49	67
2_90.cz	61	94	64	56	47	44	49	61	66	33	40	67
3_2.cz	79	64	93	66	53	60	69	72	70	51	53	70
4_4.cz	61	56	66	94	78	74	74	60	59	52	69	62
5_5.cz	48	47	53	78	94	78	72	50	48	52	75	51
6_13.cz	55	44	60	74	78	95	79	53	49	65	80	50
7_15.cz	65	49	69	74	72	79	94	60	56	68	72	57
8_20.cz	68	61	72	60	50	53	60	96	62	44	45	80
9_24.cz	69	66	70	59	48	49	56	62	94	41	41	66
10_27.cz	49	33	51	52	52	65	68	44	41	95	61	44
11_28.cz	49	40	53	69	75	80	72	45	41	61	93	45
12_39.cz	67	67	70	62	51	50	57	80	66	44	45	94
13_82.cz	66	71	64	50	40	40	47	60	73	34	34	66

v) Čogā Zambil, 7.-8. Jh. v. Chr.

Datasets	1_48.cz	2_22.cz	3_35.cz	4_76.cz
1_48.cz	94	63	33	25
2_22.cz	63	95	66	51
3_35.cz	33	66	96	76
4_76.cz	25	51	76	95
5_9.cz	29	60	81	74

## Anhang VI Theoretische Grundlagen des AFM

Die AFM-Methode beruht auf der Messung von Kräften zwischen einer Probeoberfläche und einer Messspitze. Durch den sehr geringen Durchmesser der Messspitze können im Idealfall Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen gemessen werden. Es ist wichtig zu berücksichtigen, dass van-der-Waals Kräfte in atomaren Bereichen überall auftreten, sogar in elektrisch neutralem Material (Isolatoren) (Morris, V. J. et al. 1999). In diesem Bereich wirken zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen der untersuchten Oberfläche und der Messspitze zur Charakterisierung der Probenoberfläche. Aus diesem Grund wird die potenzielle Energie zwischen zwei Atomen (Nachbaratomen) bzw. ein Atompaar gemessen (Gl. VI-1). In Anbetracht des paulischen Gesetzes das besagt, dass sich nicht alle Elektronen eines Atoms in einem beliebigen Energie Zustand befinden können, werden die potenzielle Energie in Abhängigkeit von Atomradius ( $\sigma$ ) und der Anstand zwischen zwei Nachbarn ( $r$ ) abgeleitet (Morris, V. J. et al. 1999).

$$E^{pair}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{Gl. VI-1})$$

$E^{pair}(r)$ : Wechselwirkungspotenzial

$\left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}$ : minimaler Abstand in dem die Atome sich abstoßen

$\left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$ : Der Abstand in dem eine minimale van-der-Waals'sche Kraft messbar ist.

$\sigma$  und  $\epsilon$ ; sind materialspezifisches Parameter die sich materialabhängig ändern.

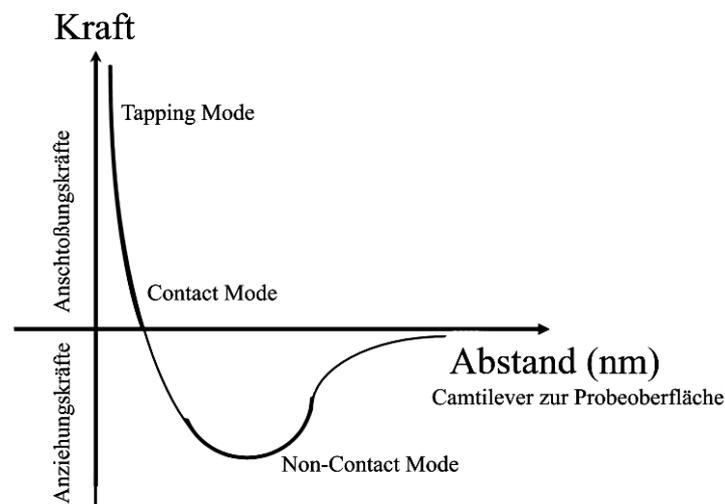
Die Methoden können in Abhängigkeit des Abstands des Cantilevers zur Probenoberfläche und der Kraft auf die Messspitze eingruppiert werden.

*Contact Mode AFM*: Wird bevorzugt bei Untersuchungen an festen Probenoberflächen genutzt. Bei diesem Modus wird die Messspitze sehr nahe an die Probe herangeführt bis der z-Piezo angeregt wird. In vielen Fällen wird die Probe sogar berührt. Mit dieser Methode kann man sehr gute topographische Bilder erzeugen, deren Qualität von der Rauigkeit der Probe abhängig ist. Jedoch führt dieser Modus im Laufe der Messungen zu einer Schädigung der Messspitze. Daher bei der Messung sollte das erzeugte Oszillogramm immer betrachtet werden, damit der Cantilever nicht zu fest an die Probe gedrückt oder umgekehrt nicht in den Mikrorissen haften bleibt. Cantilever aus SiO<sub>2</sub> mit einer Länge von 10 µm sind für solche Messungen besonderes geeignet.

*Non-Contact Mode (AC-Mode)*: In diesem Modus werden praktisch minimale van-der-Waals Kräfte zwischen den Atomen auf der Oberfläche und der Messspitze gemessen. Der

Cantilever bleibt in diesem Fall während der Abtastung in einem Abstand von ca. 50-150 nm (Baselt, D., 1993) über der Probenoberfläche. Bei Nutzung des AC-Modus schwingt der Cantilever bei einer bestimmten Frequenz, die durch den z-Piezo-Scanner bei konstanter Amplitude und Phase im Laufe der Aufnahme gehalten werden. Bei solchen Messmethoden kann auch in Flüssigkeiten (*in situ* Messungen zur Bestimmung der Veränderung bzw. Entwicklung einer Oberfläche) gemessen werden.

*Tapping Mode*: Der Cantilever tippt senkrecht auf die Oberfläche und wird nicht wie beim Contact Modus über die Oberfläche gezogen. Die Amplitude der Cantileverschwingungen ist größer als der Bereich der Adhäsionskräfte. Abbildung VI-1 zeigt die Abhängigkeit zum Abstand und die herrschenden Kräfte zwischen Messspitze und der zu untersuchenden Oberfläche (Morris, V. J. et al. 1999). Der Oberflächencharakter wird durch die Dichte, mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften beeinflusst. Die Oberflächen werden als porös-weich (Biologie), porös-hart (Thermische Produkte), dicht-feinkörnig (Werkzeugtechnik) und dicht-monokristallin (Elektrotechnik) klassifiziert (Eisenmenger, C., 2001).



**Abbildung VI-1.** Bevorzugte Messbereiche für verschiedene Messmethoden nach Morris, V. J. et al. 1999