

Ingo Keesmann und Christian Schmitz

Räumliche Darstellung von Analysendaten.

Spatial representation of multi component systems by tetrahedrons.

Das Programm „Analysen-Tetraeder“.

Zusammenfassung

Die Darstellung von Mehrkomponenten-Systemen verlangt graphische Formen, die von der Anzahl der Variablen abhängen. Drei unabhängige Variablen können als Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks dargestellt werden, für Systeme mit vier Variablen bieten sich räumliche Grafiken an. Vier Dreiecksdarstellungen werden ohne Projektionsfehler durch ein einziges Tetraeder ersetzt. Das Programm *Analysen-Tetraeder* übernimmt die Berechnung und grafische Darstellung analytischer Daten im Tetraeder. Es arbeitet auf Mac- und PC-Rechnern.

Summary

The visualization of multi component systems demands graphical illustrations according to the number of components. Three independent variables can be represented by the corners of an equilateral triangle. Four variables should be illustrated by 3D constructions. Four triangular graphs can be replaced by only one tetrahedron and without any projection errors. *Analysen-Tetraeder* overcomes the difficulties of the calculation of data positions and of understanding the spatial distribution of analytical data in tetrahedral graphs. It works on Mac and PC platforms.

Einleitung

Anlässlich der Hannover-Messe 1993 erschien im Forschungsmagazin der Universität Mainz ein Artikel eines der Autoren (IK) zum Thema "Metalle in der Geschichte. - Methoden und Ergebnisse der Archäometallurgie". Die dort aufgezeigten Verfahrensweisen archäometallurgischer Arbeit haben sich in der Zwischenzeit als wei-

terhin sehr fruchtbar erwiesen. Zugleich haben die Erfahrungen jedoch auch deutlich gemacht, dass in vielen einzelnen Teilbereichen insbesondere der Auswertetechnik analytischer Daten noch sehr viel Arbeit investiert werden muß. Es ist das Ziel, arbeitsfähige Instrumente zu entwickeln, die nicht nur in der Archäometallurgie sondern ganz im Sinne dieser multidisziplinären Arbeitsrichtung in vielen unterschiedlichen Wissens- und Arbeitsbereichen eingesetzt werden können. Ein Ergebnis ist die hier vorgestellte Methode zur graphischen Datenauswertung mit dem Rechenprogramm *Analysen-Tetraeder*.

Chemische Analysen und mineralogische Beobachtungen

Petrologische Untersuchungen umfassen zunächst die petrographische Beschreibung von natürlichen Gesteinen und schließlich die theoretische Auswertung der Beobachtungen, die im wesentlichen chemische und phasenanalytische Daten liefern. Im weiteren Sinne sind diese petrographischen und petrologischen Methoden natürlich auch unmittelbar auf "künstliche Gesteine" anwendbar, d.h. auf Produkte der Zement, Glas- und keramischen Industrie ebenso wie auf die silikatischen Abfälle aus Verhüttungsprozessen. In diesem Sinne sind – streng genommen - auch metallographische und metallurgische Untersuchungen an Festkörpern "Petrologie". Die Methode umfaßt demnach ein sehr umfangreiches und weit gefächertes Materialspektrum, unabhängig von den Eigenheiten der jeweils spezifischen Untersuchungsmethoden. Es ist dabei unerheblich, ob die schließlich vorliegenden Daten mittels AAS, RFA, ICP, EMS, etc., etc. gewonnen wurden, oder ob die Mineral- bzw. Phasenbestimmung z.B. röntgendiffraktometrisch, im Durchlichtmikroskop oder mit Auflichtmethoden gewonnen wurden. In allen Fällen liegen schließlich komplexe Datensätze vor, aus denen Aussagen unterschiedlicher Art herausgefiltert werden müssen. Dies ist naturgemäß umso schwieriger, je mehr Variablen das System insgesamt umfaßt. Als Systemvariablen in archäometallurgischen Untersuchungen sind z.B. zu berücksichtigen:

- Qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung der Komponenten des Gesamtsystems (Erz, Ofenbaumaterial, Abfall, Metall) und von allen vorliegenden festen Phasen der Einzelkomponenten („Minerale“);
- Identität der festen Phasen und Konstanz bzw. Variabilität der Zusammensetzung bis in den Aufbau von einzelnen Kristallindividuen;
- Temperaturbedingungen der Schmelz- und Abkühlungsvorgänge;

- Parameter der Reduktions- und Oxidationsvorgänge;
- sekundäre Veränderungen, z.B. Umwandlungen während der Bodenlagerung.

Chemische Zusammensetzungen, mineralogischer Phasenbestand und die Prozeßparameter bedingen sich gegenseitig und bilden ein in sich geschlossenes System. Das bedeutet, daß sich z.B. bei unterschiedlichen äußeren Bedingungen aus identischen Ausgangszusammensetzungen unterschiedliche Mineralparagenesen bilden können. Die Mineralparagenese bzw. Kristallisationsabfolge wird damit zum Indikator für bestimmte äußere Bedingungen. Die Schwierigkeiten liegen in der Interpretation der vielen Einzelbeobachtungen. Dies gilt bereits dann, wenn es sich "nur" um den Vergleich von Pauschalanalysen z.B. einer Reihe von Erzen oder von Schlacken handelt. Als Beispiel dienen die Schlackenzusammensetzungen in Tabelle 1.

Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	ZnO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	"LOI"	Summe *)
630	13,45	0,57	3,70	67,50	0,60	0,90	n.b.	4,51	n.b.	0,36	2,03	0,24	-3,21	90,65
631	25,70	0,74	8,04	45,30	6,52	0,65	n.b.	6,86	n.b.	0,24	1,93	0,31	0,83	97,12
632	21,08	1,08	7,84	53,30	5,00	0,60	n.b.	4,83	n.b.	0,24	2,33	0,25	-2,86	93,69
633	14,94	0,71	4,62	65,60	3,35	0,44	n.b.	3,01	n.b.	0,23	0,75	0,15	-4,26	89,54
634	20,70	0,82	5,02	59,40	2,25	0,56	n.b.	3,80	n.b.	0,34	1,29	0,17	-3,81	90,54
635	21,53	1,09	7,88	58,40	2,27	0,62	n.b.	3,16	n.b.	0,29	2,62	0,18	-3,81	94,23
636	23,68	0,99	9,50	53,50	4,64	1,21	n.b.	4,15	n.b.	0,30	1,98	1,14	-2,93	98,16
1647	21,80	0,35	6,65	58,80	2,18	0,96	n.b.	3,27	n.b.	0,73	1,16	3,26	-5,34	93,82
1649	13,78	0,14	5,56	64,70	3,18	1,07	0,00	2,24	0,40	0,62	1,19	3,52	-6,24	90,16
1653	21,69	0,16	2,99	56,20	0,17	0,54	0,00	3,33	0,10	0,52	1,36	1,44	-3,61	84,89
1654	23,34	0,20	5,97	47,80	2,30	1,00	0,00	6,99	0,00	0,48	1,61	2,96	-3,26	89,39
1655	16,62	0,25	7,99	66,70	3,57	1,34	0,00	2,84	0,30	0,60	1,18	3,48	-5,60	99,27
1658	19,39	0,18	6,32	57,10	3,58	1,07	0,00	7,53	0,20	0,50	1,68	4,00	-4,75	96,80
1660	17,90	0,26	7,96	60,40	2,94	1,46	0,00	4,51	0,00	0,39	2,30	4,01	-5,18	96,95
1661	18,88	0,22	7,66	50,70	3,37	1,13	0,00	7,23	0,60	0,39	2,30	3,18	-4,95	90,71
1664	18,93	0,15	7,82	51,20	7,11	1,23	0,00	8,55	0,60	0,25	1,47	5,35	-5,13	97,53
1665	15,53	0,17	7,01	63,60	2,20	1,14	0,00	3,49	0,30	0,61	1,84	3,21	-6,33	92,77
1667	11,44	0,15	5,68	68,70	2,61	1,13	0,00	2,41	0,50	0,30	1,36	1,45	-6,80	88,93
1668	23,19	0,19	8,20	47,10	5,23	1,31	0,00	8,91	0,40	0,64	2,39	4,25	-4,72	97,09
1669	19,79	0,19	7,72	53,80	3,71	1,09	0,00	6,72	0,30	0,73	1,44	3,50	-4,70	94,29
1673	28,02	0,42	15,03	40,70	3,19	1,91	0,00	7,85	0,20	1,36	3,14	3,35	-3,47	101,70
1676	32,68	0,31	12,81	34,70	2,17	1,57	0,00	9,85	0,10	0,73	3,02	3,14	-0,98	100,10
1677	22,73	0,28	11,40	46,60	4,73	1,42	0,10	9,31	0,30	0,59	2,06	4,71	-3,73	100,50
1682	13,11	0,09	3,47	73,60	0,36	0,94	0,00	2,52	0,00	0,73	0,98	5,80	-4,14	97,46
1683	22,59	0,31	7,19	50,90	2,20	0,90	0,00	2,66	0,10	0,42	1,27	1,98	-4,28	86,24
1684	13,87	0,20	5,67	70,00	1,59	1,02	0,00	1,38	0,00	0,36	0,84	1,02	-6,77	89,18
1686	24,29	0,37	10,71	34,90	3,44	1,45	0,00	18,90	0,20	0,86	2,65	4,80	-1,67	100,90
1687	16,70	0,19	5,79	61,10	1,62	0,92	0,00	4,65	0,10	0,38	1,65	3,87	-3,91	93,06
1690	21,17	0,28	9,01	51,70	3,51	1,60	0,00	9,79	0,20	0,75	2,46	5,07	-3,74	101,80
1691	17,80	0,13	4,24	63,10	0,54	1,92	1,80	5,05	0,00	0,30	1,60	2,40	-5,72	93,16
1695	18,48	0,18	6,25	59,70	2,84	1,10	0,00	6,14	0,30	0,85	1,10	5,04	-4,54	97,44
1696	15,43	0,14	5,76	65,00	3,14	0,97	0,01	4,18	0,00	0,35	1,54	2,07	-5,80	92,79
1710	20,00	0,23	6,39	60,60	2,81	1,24	0,05	3,12	0,40	0,26	1,03	1,73	-5,44	92,42
1712	19,96	0,20	6,56	52,20	1,33	1,02	0,00	6,91	0,40	0,52	1,56	2,24	-3,57	89,33
1713	19,88	0,24	7,14	47,60	3,75	1,23	0,00	7,22	0,20	0,37	2,27	3,00	-5,23	87,67
1715	16,90	0,17	7,79	49,80	5,12	1,05	0,00	5,36	0,40	0,43	1,45	2,30	-0,51	90,26
1716	15,83	0,98	5,12	57,00	2,24	0,44	0,02	4,48	0,20	0,29	1,15	2,07	-6,00	83,82
1718	20,10	0,27	5,77	54,50	2,48	1,52	0,00	5,03	0,40	0,37	0,94	2,42	-5,74	88,06
1719	20,30	0,23	4,63	61,60	3,79	1,00	0,00	2,60	0,10	0,32	0,85	1,68	-5,14	91,96
1720	19,80	0,28	5,26	63,40	2,09	0,88	0,00	2,46	0,10	0,25	0,70	1,52	-5,50	91,24
1726	17,40	0,18	6,81	60,40	2,94	1,37	0,02	6,06	0,10	0,54	2,02	3,66	-0,40	101,10
1731	25,19	0,33	12,42	46,40	1,61	1,61	0,01	3,54	0,00	0,24	2,27	1,85	-4,59	90,88

*) ohne Berücksichtigung des Oxidationsgrades

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung von Reduktionsschlacken der gallo-römischen Eisengewinnung im Morvan (nördl. französisches Zentralmassiv). ICP- und

AAS-Analysen, in Gew.%. Nach Daten von W. BIRKE (Dissertation W. BIRKE, Mainz 1987)

Graphische Auswertungen

Gegenüber unübersichtlichen Zahlenkolonnen sind graphische Aussagen in der Regel dann anschaulicher, wenn mit ihnen eine Verdichtung auf die wesentlichen Inhalte erfolgt. Die Grenzen der Anschaulichkeit sind mit dem Vorstellungsvermögen des Betrachters gegeben. Aus diesem Grund wird eine n-dimensionale mathematische Variante dafür eher nicht in Betracht kommen. Man wird sich stattdessen mit den üblichen drei Dimensionen begnügen, in die wir unsere tägliche Raumerfahrung projizieren.

x-y-Grafik

Rechtwinklige Darstellungen mit den Koordinaten x und y sind eine häufig und gerne benutzte Variante graphischer Darstellungen der gegenseitigen Abhängigkeit von Variablen. Ergibt sich keine augenfällige Abhängigkeit, dann sucht man eben etwas länger in einem komplexen Datensatz, in der Hoffnung, doch noch irgend etwas zu finden. Die Zahl der Möglichkeiten wächst mit der Zahl der Variablen rasch. Bei einer entsprechenden Sortierung der Analysenwerte der Tabelle 1 wird man jedoch un schwer eine deutliche gegenseitige Abhängigkeit der Gehalte von SiO_2 und FeO feststellen. Geochemisch kommt darüber hinaus auch SiO_2 gegen $S(\text{FeO}, \text{MgO}, \text{MnO})$ in Frage. Die lineare Anordnung der Projektionspunkte in Abbildung 1 ist ganz eindeutig, der Aussagewert der Grafik dagegen sehr beschränkt : Sowohl SiO_2 als auch FeO sind Hauptkomponenten, die Zunahme der einen bedingt zwangsläufig die Abnahme der anderen. Die Grafik kann nichts anderes zum Ausdruck bringen als eben dieses Prinzip aller jemals nach dem Rennverfahren erzeugten Schlacken, gleichgültig ob es Eisen-, Kupfer- oder Bleischlacken sind. Allenfalls die Absolutwerte und Abweichungen der projizierten Endwerte von 100% können noch Zusatzinformationen liefern. In der Tat wird man feststellen, daß die Analysen noch andere Komponenten im Prozentbereich enthalten (CaO , Al_2O_3 , Alkalioxide, P_2O_5) und es muß geprüft werden, inwieweit sie das Ergebnis modifizieren, wenn man sie zusätzlich mit berücksichtigt.

Eisentechnologie Morvan (nördl. franz. Zentralmassiv) nach Daten von W. Birke (1987)

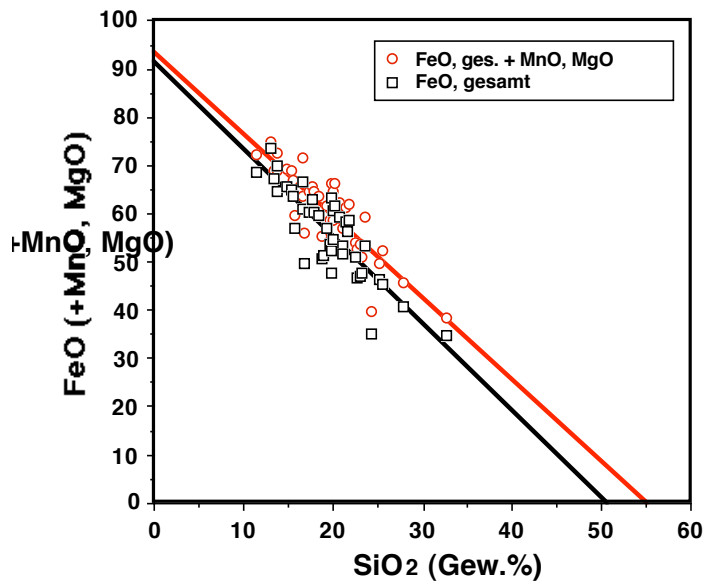


Abbildung 1. FeO- und SiO₂-Gehalt in gallo-römischen Eisen-Reduktionsschlacken im Morvan (nördliches franz. Zentralmassiv), mit Regressionsgeraden. Nach Daten von W. Birke (Dissertation W. BIRKE, Mainz 1987). FeO=Gesamteisen, ohne Berücksichtigung des Oxidationsgrades. Die Projektion auf die FeO-freie Zusammensetzung (SiO₂ = 50-55Gew.%) macht deutlich, dass außer den maximal vier dargestellten Komponenten noch weitere Oxide am Aufbau der analysierten Schlacken beteiligt sind.

3-Komponenten-Darstellungen

Rechtwinkliger 3D-Raum

Mit der Einführung guter rechnergestützter Auswerteprogramme haben inzwischen auch räumliche Darstellungen weite Verbreitung gefunden. Hierbei handelt es sich weit überwiegend um orthogonale Darstellungen, in denen auf die Ebene von x und y noch eine z-Achse senkrecht aufgesetzt wurde. Damit kann z.B. sehr gut die Abhängigkeit einer Variablen Z von zwei unabhängigen Variablen X und Y graphisch dargestellt werden. Ein archäometallurgisches Beispiel zeigt die Abbildung 2. Die Zahl der Variablen in der einen oder anderen Richtung der Basis lässt sich beliebig erhöhen (z.B. durch Angabe verschiedener Elemente in Reihen), aber die Zeichnung de-

gradiert dann zu einem reinen Häufigkeitsdiagramm. Eine weitere Komponente mit gegenseitiger Abhängigkeit kann nicht dargestellt werden. Für eine vierte Komponente steht keine weitere Richtung des 3D-Raums mehr zur Verfügung.

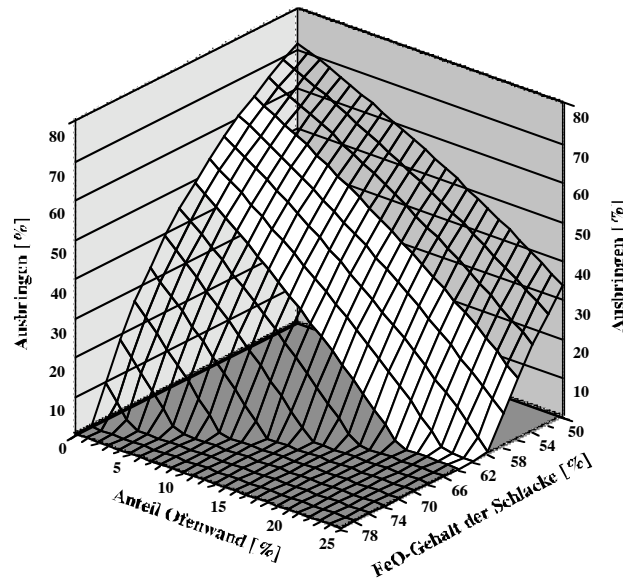


Abbildung 2. Aubeute an metallischem Eisen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Erzes und dem Anteil aufgeschmolzener Ofenwand. Der Berechnung liegt ein FeO-Gehalt des Erzes von 87,00 Gew.% und von 6,55 Gew.% in der Ofenwand zu Grunde (A. KRONZ und I. KEESMANN 1995).

Dreiecksdarstellung

Eine andere Möglichkeit, drei Komponenten in gegenseitiger Abhängigkeit darzustellen, ist die Verwendung gleichseitiger Dreiecke, einer Methode, die in geochemischen Untersuchungen häufig verwendet wird. Dreiecksprogramme können dort eingesetzt werden, wo eine Normierung der 3 Variablen auf 1 bzw. auf 100% sinnvoll ist. Im Falle der Analysentabelle 1 wäre jetzt zu entscheiden, ob zusätzlich zu SiO_2 und FeO (+MgO, MnO) entweder CaO oder Al_2O_3 als dritte Komponente gewählt werden soll. Diese Entscheidung sollte nicht ohne Prüfung erfolgen, also sind beide Möglichkeiten darzustellen (Abbildung 3). Grundsätzlich arbeiten wir jetzt mit den beiden dargestellten Dreiecksdiagrammen zusammen bereits in einem 4-Komponenten-System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$! Daraus ergeben sich insgesamt vier verschie-

dene Elementkombinationen für Dreistoffsysteme. Dennoch hätte es wenig Sinn, die beiden anderen möglichen Darstellungen $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3$ (ohne SiO_2) bzw. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ohne FeO) zu wählen, da die analysierten Schlacken einerseits SiO_2 -reich und andererseits auch FeO -reich sind. Wie die beiden Dreiecksdarstellungen der Abbildung 3 zeigen, liegt sowohl bei $\text{CaO (+K}_2\text{O, Na}_2\text{O)}$ als auch bei Al_2O_3 eine deutliche Abhängigkeit vom FeO/SiO_2 -Verhältnis vor. Aber keine der beiden Darstellungen stellt die Realität in vollem Umfang dar. Die beste Annäherung wäre eine Kombination der beiden Dreiecke zu einem einheitlichen Gesamtsystem $\text{CaO(+AlkO}_2\text{)-FeO(+MgO, MnO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Damit wären immerhin bereits mehr als 90-95% der Summe der Einzelanalysen erfaßt.

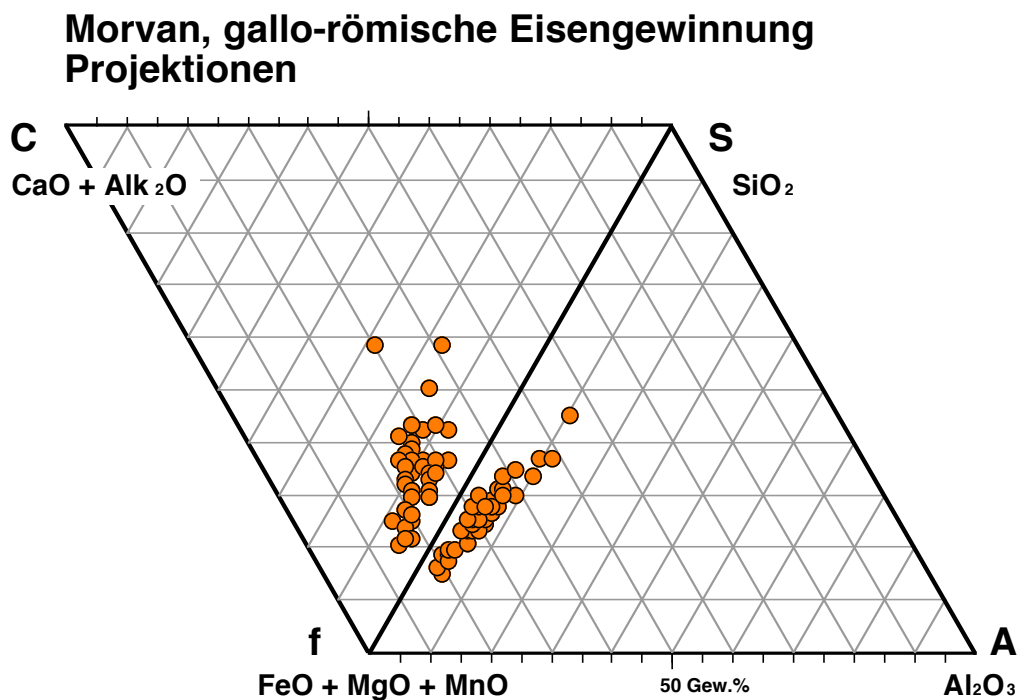


Abbildung 3. Dreistoffsysteme $\text{CaO(+AlkO}_2\text{)-FeO-SiO}_2$ und $\text{FeO(+MgO, MnO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Gallo-römischen Eisen-Reduktionsschlacken im Morvan (nördliches franz. Zentralmassiv). Die Reihungen der Analysenpunkte zeigen deutliche Abhängigkeit sowohl des CaO+Alkali- als auch des Al_2O_3 -Gehaltes vom Verhältnis FeO/SiO_2 . Nach Daten von W. BIRKE (Dissertation W. BIRKE, Mainz 1987).

Räumliche Darstellung im Tetraeder

Punktdarstellung Tetraeder/Dreieck

Tatsächlich sind die beiden Dreiecke aus Abbildung 3 zwei von den vier Seiten eines Tetraeders (Abbildung 4). Die Wahl der beiden Teilsysteme als Dreiecksdiagramme war insofern sinnvoll, als die darstellenden Punkte unserer Analysen nahe bei der gemeinsamen Kante FeO-SiO₂ liegen. Tatsächlich handelt es sich bei den Dreiecken aber nur um die Darstellung der jetzt erkennbaren Raumpunkte auf die Tetraederflächen. Die Projektion bewirkt eine Verzerrung, die umso größer ist, je weiter die Raumpunkte von der jeweiligen Projektionsfläche entfernt liegen.

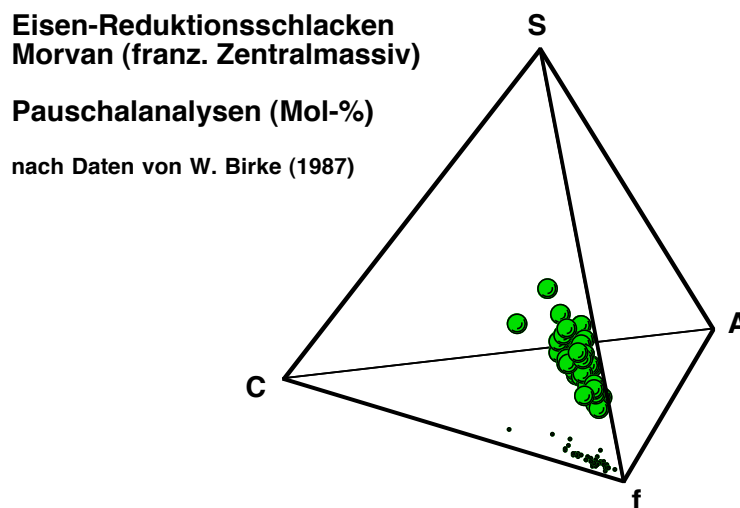


Abbildung 4. System CAfS. C= CaO+K₂O+Na₂O, A= Al₂O₃, f=FeO+MgO+MnO, S= SiO₂. Darstellung der Analysen aus Tabelle 1 in einem Tetraeder (Mol-%). Kugeln: Raumpunkte, kleine Punkte: Projektion der Raumpunkte auf die Basis des Tetraeders (SiO₂=0).

Es ist damit ganz bestimmt sinnvoll, einen möglichst großen Anteil der vollständigen Analysen darzustellen und sie auf diese Weise miteinander zu vergleichen. Das wiederum kann nur bedeuten, eventuell zusätzliche Analysenbestandteile sinnvoll auf die insgesamt nur 4 zur Verfügung stehenden Komponenten zu verteilen. Bei archäometallurgischen Schlacken bietet es sich an, FeO mit MgO und MnO zu einer Komponente zusammenzufassen, sowie CaO+K₂O+Na₂O. Für phosphorreiche Proben kann es zusätzlich unter kristallchemischen Aspekten sinnvoll sein, auch SiO₂ und

P₂O₅ zusammenzufassen. Allerdings ergeben sich mit allen diesen formalen Vereinfachungen andere Schwierigkeiten, z.B. bei der Temperaturabschätzung in Schmelzsystemen (s.u.).

Tabelle 2 enthält Analysen einer Serie von Kupferschlacken aus dem Zentraliran.

Nr.	C	A	f	S	Farbe
4451	27,94	8,60	26,68	34,66	2
4456	31,14	7,70	9,74	49,23	3
4457	27,54	9,20	7,37	53,54	3
4458	31,53	8,20	9,84	47,97	3
4459	27,04	8,90	9,42	48,53	3
4461	28,18	11,00	9,91	46,91	3
4463	18,78	5,25	28,40	39,18	2
4469	6,22	5,65	63,61	18,65	0
4472	0,18	3,40	76,79	10,22	0
4473	9,31	5,93	46,16	35,14	1
4474	7,33	5,05	48,34	30,81	1
4475	9,47	4,60	45,68	24,61	1
4476	11,88	9,30	46,78	26,58	1
4479	6,38	4,10	47,75	39,69	1
4480	18,22	9,60	29,46	39,91	2
4481	12,88	9,30	19,87	47,71	2
4482	31,70	8,50	9,65	42,18	3
4485	20,41	7,80	23,02	43,42	2
4486	24,34	6,90	22,56	42,52	2
4487	11,87	8,00	45,23	30,60	1
4488	8,07	3,40	41,85	37,16	1
4490	11,68	6,05	42,57	32,48	1
4493	10,59	7,25	41,72	36,22	1

C = CaO+Na₂O+K₂O; A = Al₂O₃
 f = FeO+MgO+MnO; S = SiO₂

Tabelle 2. Kupferschlacken aus dem Zentraliran (vermutlich überwiegend mittelalterlich). Die Pauschalanalysen wurden in Mol-% umgerechnet und auf die 4 Werte C-A-f-S reduziert. Entsprechend dem abnehmenden FeO-Gehalt der Analysen sind sie in der Tabelle mit verschiedenen Farbwert-Zahlen versehen (Z. HEZARKHANI und I. KEESMANN 1996).

Würde man nur die Projektion dieser Kupferschlacken auf eine bestimmte Dreiecksfläche wählen (Projektion der Analsenpunkte auf die Fläche FeO-Al₂O₃-SiO₂, vgl. Abbildung 7), dann würde man eine gewisse Übereinstimmung zwischen den gallo-römischen Eisenschlacken und den wahrscheinlich deutlich jüngeren iranischen Kupferschlacken feststellen. Diese – begrenzte – Vergleichbarkeit entspricht zwar durchaus dem gemeinsamen Charakter beider Schlackenserien als im Prinzip „rennfeuertypisch“. Andererseits überwiegt in den iranischen Kupferschlacken der C-Wert so stark gegenüber dem Al₂O₃, dass sich daraus schwerwiegende Konsequenzen in der mineralogischen Zusammensetzung ergeben, die nicht mit diesen Eisenschlacken kompatibel sind (vgl. Abbildungen 5 und 8). Die Projektion auf die Fläche f-A-C (Abbildung 7) täuscht im übrigen insbesondere für die CaO-reicheren Proben über-

durchschnittlich hohe Al_2O_3 -Gehalte vor. Es handelt sich hierbei um eine typische Verzerrung durch die Projektion. Erst die Projektion der Kupferschlacken auf die CfS-Fläche zeigt die für diese Kupferschlacken-Serie charakteristische Verteilung: Sie liegen alle innerhalb eines relativ schmalen Bandes und bilden darin zusätzlich einzelne, voneinander abgesetzte Schwerpunkte.

Drehung und Stereoansicht

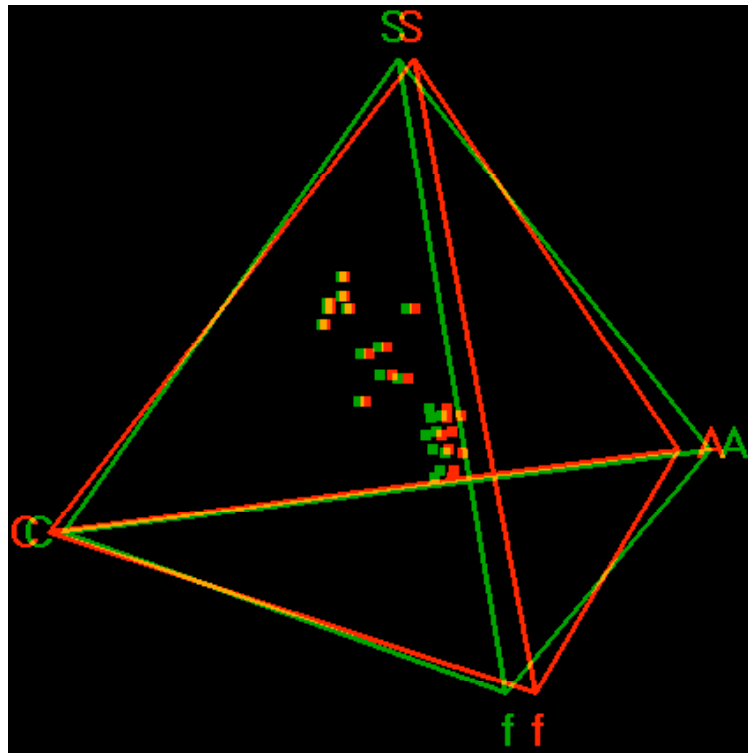


Abbildung 5. Stereoskopische Darstellung von Kupferschlacken entsprechend Tabelle 2. Zwei FeO-reiche Proben sind Schlacken mit reliktischem Eisenoxid und wurden hier nicht berücksichtigt. Der unmittelbare Raumeindruck eines teilweise aus der Bildschirmfläche heraustretenden bzw. teilweise dahinter zurücktretenden Körpers und die Anordnung der Analysenpunkte im Raum ergibt sich bei Betrachtung mit einer rot-grün- oder rot-blau-Brille (rot jeweils links!). Die Grafik wurde mit dem Programm *Rotater 3.5* erzeugt (C. KLOEDEN 1995). Bildschirmkopie.

Die graphische Konstruktion eines Tetraeders aus 4 kongruenten Dreiecken auf dem Bildschirm eines Computers ist natürlich wieder nur die Projektion eines dreidimensionalen Körpers auf eine Fläche. Es ergibt sich zunächst nur ein Pseudo-Raumeindruck, den man durch graphische Effekte noch verstärken, aber auch verfälschen

kann. Ein besserer Raumeindruck kann sich dann ergeben, wenn man das Tetraeder während der Betrachtung um eine oder mehrere Achsen drehen kann. In den Abbildungen 6a und 8 ist z.B. zu sehen, daß die dargestellten Punkte ein relativ enges Band belegen. Es ist aber nicht zu erkennen, wo genau die teilweise gehäuften Punkte tatsächlich im Raum liegen. Eine angenäherte Konstruktion einer tetraeder-internen Verteilungsfläche ist auf der Grundlage der Projektionen auf die Dreiecksflächen möglich. Aber erst durch Drehung des Tetraeders in eine geeignete Position wird deutlich, daß praktisch alle Punkte auf einer Fläche liegen, die etwa parallel zur Tetraederfläche CaO-FeO-SiO_2 verläuft !

Zusätzlich kann man auch versuchen, zwei etwas gegeneinander gedrehte Teilbilder zu einem Raumbild zu kombinieren, das auch tatsächlich den gewohnten Raumeindruck vermittelt. Eine dieser Möglichkeiten ist mit der Grafik in Abbildung 5 dargestellt. Es handelt sich um eine sogenannte Anaglyphendarstellung.

Statistische Auswertung

Die Schlacken differenzieren sich im Tetraeder der Abbildung 5 nach der chemischen Zusammensetzung und bilden unterschiedliche Gruppen. Es liegt nahe, diese Gruppen statistisch zu definieren. Damit schafft man eine Basis zum Vergleich mit anderen Proben, gleichgültig welcher Provenienz und welchen Alters. Entsprechend einem früheren Vorschlag für Dreiecksdarstellungen wird um den arithmetischen Mittelwert in allen Koordinaten-Richtungen ein Feld von $\pm 2\sigma$ gewählt (σ = Standardabweichung). Im Tetraeder ergeben sich daraus mit den drei Richtungen im Raum mehr oder weniger stark verzerrte Oktaeder, mit den Flächen parallel zu den Tetraederflächen (Abbildung 7a). Überträgt man dieses Verfahren auf andere Schlackenserien, dann zeigen sich sowohl signifikante Übereinstimmungen in der Lage der statistischen Gruppen-Oktaeder als auch charakteristische Abweichungen. Unter der Voraussetzung nicht zu starker Verzerrung kann vereinfachend auch die Projektion der berechneten Oktaeder auf eine Tetraederfläche gewählt werden (Abbildungen 6a und 6b).

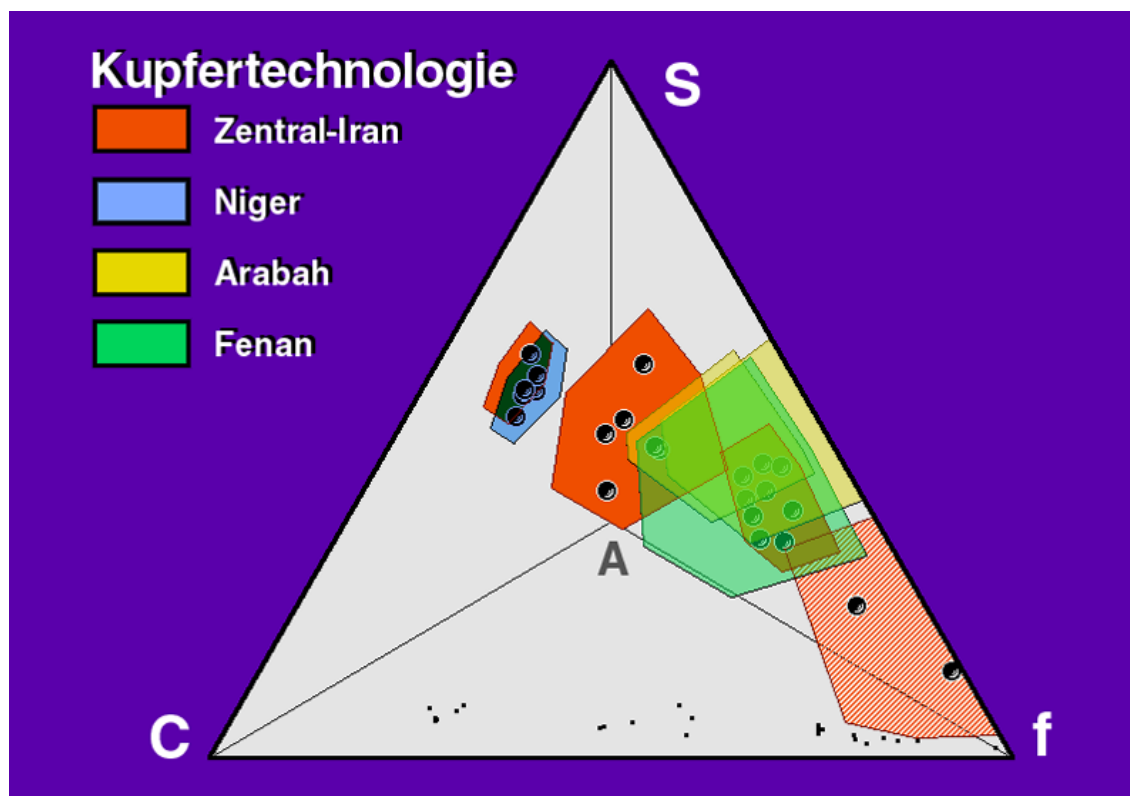
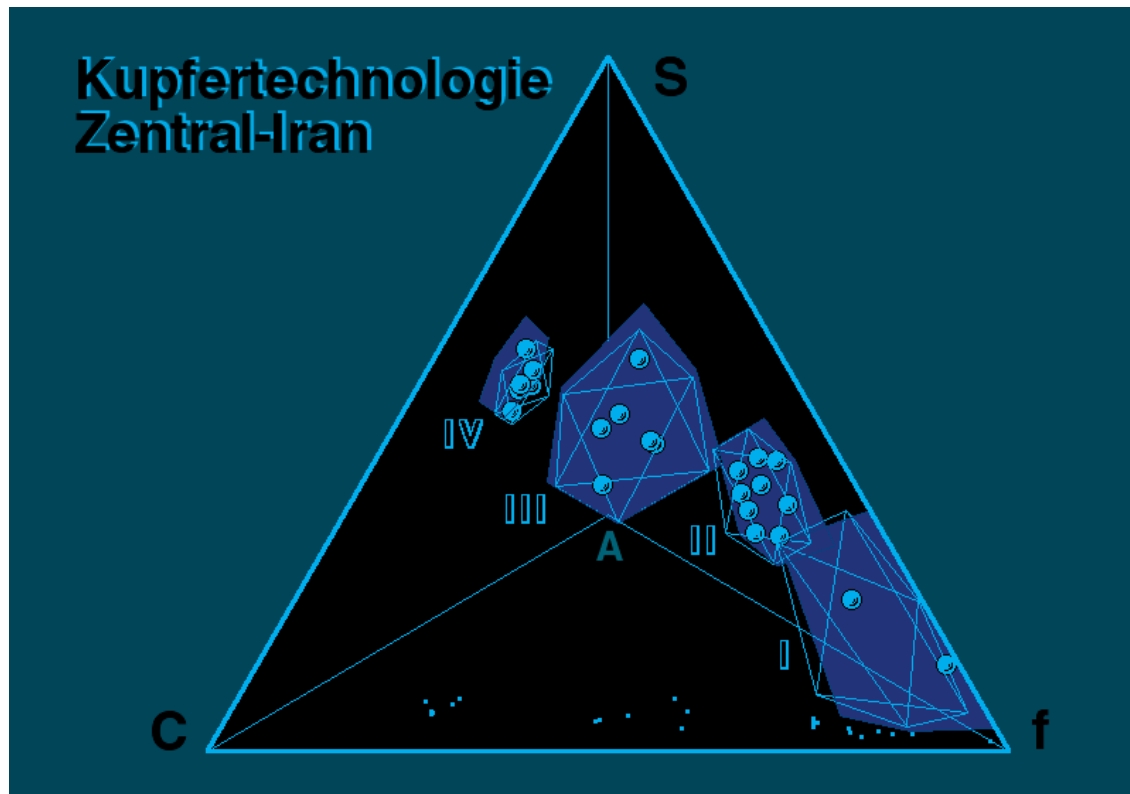


Abbildung 6.

a) Kupferschlacken aus dem Zentraliran. Punkte entsprechend Tabelle 2. Statistische Abgrenzung der Häufigkeitsmaxima (I, II, III, IV) als verzerrte Oktaeder. Projektion

der Oktaeder (rot) auf die Dreiecksfläche CfS. Nach Daten von Z. HEZARKHANI (Z. HEZARKHANI, Dissertation MAINZ 1995).

b) Überlagerung der Abbildung 6a durch entsprechende Oktaederprojektionen von Kupferschlacken anderer Herkunft und anderer Zeiten. Rot schraffiert (Iran, Gruppe I): Irreguläre Zusammensetzungen durch reliktsches Eisenoxid. Mit zusätzlichen Daten von A. HAUPTMANN, I. KEESMANN, E. KRAWZCYK und B. ROTHENBERG.

Temperaturabschätzungen

Die Häufung von bestimmten Zusammensetzungen ist keineswegs zufällig, sondern technisch bedingt. Die Zusammensetzungen der Schmelzen tendieren automatisch zu niedrigst möglichen Schmelztemperaturen. Solche Temperaturminima entsprechen kotektischen und eutektischen Bereichen im Gleichgewicht von Schmelze und Festkörper. Es liegt damit nahe, die Lage der Schmelz- bzw. Schlackenzusammensetzungen mit experimentell ermittelten Werten zu vergleichen. Das würde eine Temperaturabschätzung für technische Prozesse ermöglichen, für die es keine historischen Informationen gibt. Dreistoffsysteme in Dreiecksform dienen neben der Darstellung von Zusammensetzungen auch der Projektion von Schmelze-Festkörpergleichgewichten, die sich auf diese Zusammensetzungen beziehen. Folglich kann durch Vergleich der Projektion der Solidusfläche und der Zusammensetzung in einem Dreieck unmittelbar der Temperaturbereich ermittelt werden, in dem sich die Verfestigung der Schmelze vollzog. Dies gilt allerdings nur, wenn die Zusammensetzungen tatsächlich mit denen der Projektionsfläche übereinstimmen. Dies ist nicht der Fall, wenn sich die darstellenden Punkte der Zusammensetzung innerhalb eines Tetraeders befinden. Wird das nicht berücksichtigt, dann werden teilweise unrealistisch hohe Schmelztemperaturen ermittelt. Trotzdem wird dieses vereinfachte Verfahren immer wieder – mit negativem Erfolg - gerne verwendet, und das aus zwei Gründen.

1. Die Darstellung von Raumpunkten ist schwierig und
2. für Vier- und Mehrstoffsysteme liegen kaum räumlich aufbereitete experimentelle Daten vor.

Man kann jedoch versuchen, die räumliche Darstellung im Tetraeder mit den Solidusprojektionen auf die Tetraederflächen zu kombinieren. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, mit Hilfe der Schlackenzusammensetzungen durch Projektion der ternären Eutektika in den Raum hinein ternäre kotektische Pfade und quaternäre Eu-

tektika zu lokalisieren. Im System der iranischen Kupferschlacken bieten sich gleich drei derartige niedrigst schmelzenden Bereiche an, die dann ihrerseits wieder bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen für den Ablauf des technischen Verfahrens bedingen. Im Falle der Eisenschlacken (vgl. Morvan, Abbildung 4) handelt es sich offenbar um ein ausgedehntes Feld, dessen Temperaturen ebenfalls deutlich unter den eutektischen Temperaturen in den beiden relevanten Dreistoffsystemen liegen. Die Aussagen zur Schmelz- bzw. Verfestigungstemperatur lassen sich damit zweifellos verbessern. Bei den komplex zusammengesetzten Schlacken kann es sich dabei aus chemisch-mineralogischen Gründen dennoch nur um ein Näherungsverfahren handeln. Dies gilt insbesondere dann, wenn sehr unterschiedliche Mengenverhältnisse von CaO, K₂O und Na₂O, FeO, MgO und MnO bzw. SiO₂ und P₂O₅ vorliegen.

Phasenparagenesen

Das Tetraedersystem erlaubt die Darstellung aller sinnvoll normierungsfähigen Daten. Mineralogisch ist es sinnvoll, Molzahlen oder Molprozentage zu verwenden. Sie ermöglichen auch bei komplexen Zusammensetzungen einen direkten Bezug der chemisch-analytischen Ergebnisse mit der mineralogischen Zusammensetzung, wenn die Druck- und Redoxparameter zusätzlich berücksichtigt werden. Dies ist eine prinzipielle Aussage, die allerdings durch die Tatsache relativiert werden muß, daß viele Mineralphasen in kristallisierten Schmelzen als Mischkristalle aus mehreren theoretischen Endgliedern vorliegen. Sie verlangen eine gesonderte Mehrkomponentenanalyse, gegebenenfalls wieder mit der hier vorgestellten Methode der Darstellung im Tetraeder.

Programm-Kurzbeschreibung

Noch nicht alle der genannten Möglichkeiten sind bisher in dem Programm *Analysen-Tetraeder in extenso* verwirklicht. Das Programm hat inzwischen aber einen Entwicklungsstand erreicht, der eine relativ einfache Handhabung erlaubt. Es gliedert sich in die drei Bereiche Datenpräsentation, zweidimensionale Darstellung und dreidimensionale Darstellung.

Datenpräsentation

Die Daten, die für die graphische Darstellung verwendet werden sollen, erwartet das Programm im Textformat. Dezimalzahlen werden mit Komma geschrieben, die Einzelwerte einer Datenzeile mit Tabulatoren getrennt. Jede Datenzeile umfasst die folgenden Angaben: Nummer, Wert 1, Wert 2, Wert 3, Wert 4, Farbe. Die Farbwerte sind als Zahlen zwischen 0 und 9 anzugeben. Die erste Datenzeile enthält die entsprechenden Überschriften. Die Daten werden über das Hauptmenü, Auswahlpunkt „File“ angefordert und eingelesen. Es folgt eine Liste der eingelesenen Daten, die durch die im Programm auf 100 normierten Werte ergänzt werden kann.

2D-Dreieck

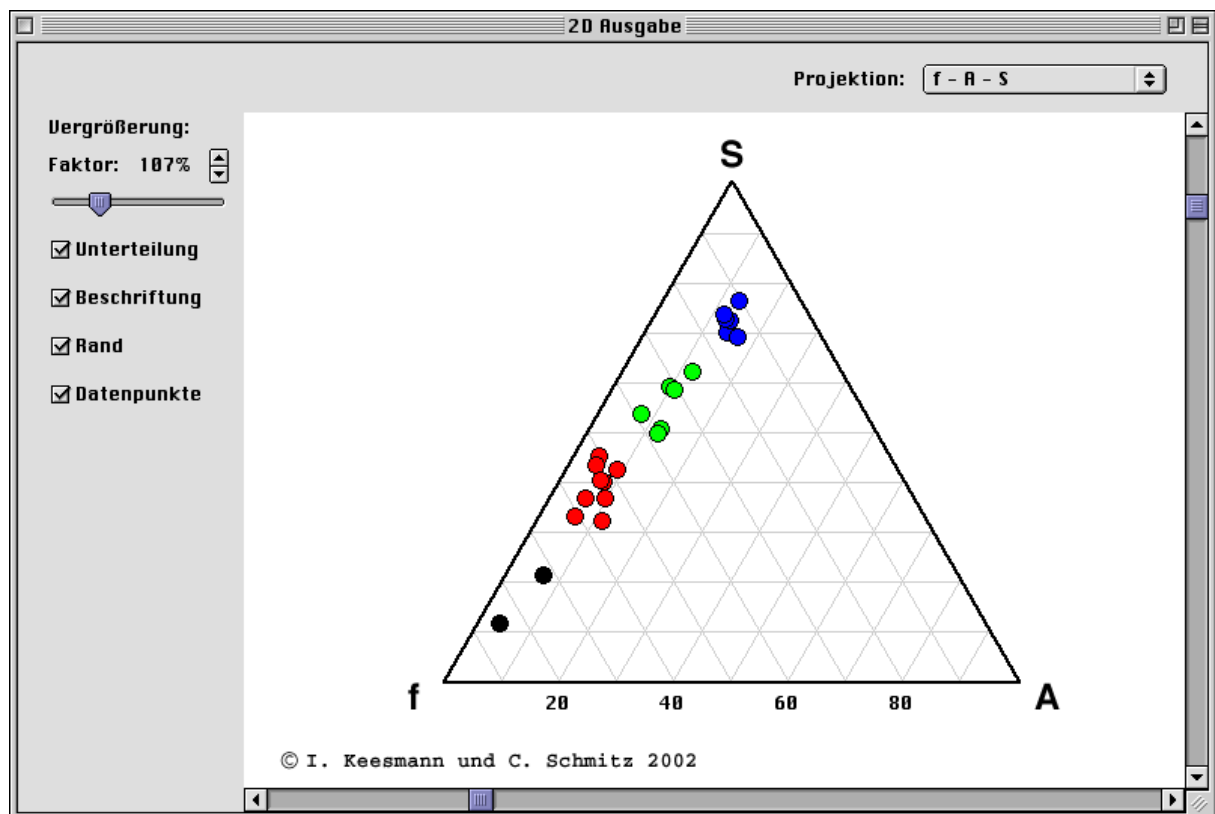


Abbildung 7. Programm *Analysen-Tetraeder*, 2D-Ausgabe. Dargestellt ist die Dreiecksprojektion fAS entsprechend Tabelle 2 (Kupferschlacken aus dem Zentrallran). Mit geöffneter Datenliste ist der Programmpunkt „View“ zugänglich. Hier besteht die Wahl zwischen 2D- und 3D-Darstellung. Die 2D-Darstellung sieht vier Projektionen vor, die jeweils einer Seite eines Tetraeders entspricht. Die Größe der Bildschirmdarstellung ist schrittweise oder durch Vergrößerung des Bildschirmfensters einstellbar.

Zur besseren Orientierung kann die Fläche der Dreiecke mit einem Gitter im 10%-Raster unterlegt werden. Für die Erarbeitung zusammengesetzter Zeichnungen aus mehreren Einzelgrafiken können alle Darstellungsmöglichkeiten der Zeichnung einzeln zu- oder ausgeschaltet werden. Das Ergebnis der graphischen Darstellung wird auf Befehl als eigene Bilddatei gespeichert.

3D-Tetraeder

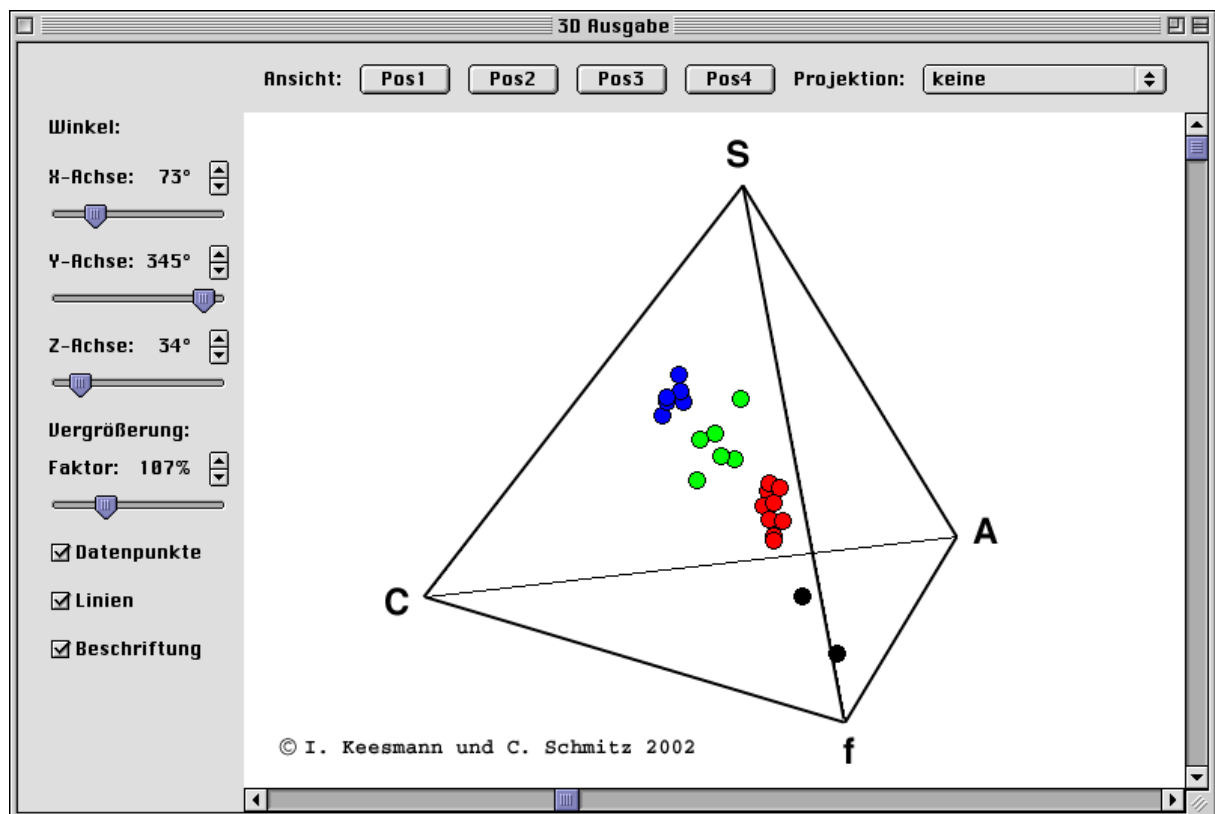


Abbildung 8. Programm *Analysen-Tetraeder*, 3D-Ausgabe des Tetraeders in der Ansicht „Position 2“, ohne zusätzliche Projektion auf eine Dreiecksfläche. Daten entsprechend Tabelle 2 (Kupferschlacken aus dem Zentraliran).

Über den Hauptmenüpunkt „View“ ist bei geöffneter Datenliste auch die 3D-Darstellung zugänglich. Sie sieht über die Schalter „Pos1-4“ vier Standardansichten eines Tetraeders vor, die sich in der bisherigen Praxis bewährt haben. Zusätzlich kann das Tetraeder um jede der drei Raumachsen einzeln gedreht werden. Zusätzlich zu den Raumpunkten ist jeweils ihre Projektion auf eine beliebige Fläche des Tetraeders

möglich. Die Größe der Bildschirmdarstellung ist schrittweise oder durch Vergrößerung des Bildschirmfensters einstellbar.

Für die Erarbeitung zusammengesetzter Zeichnungen aus mehreren Einzelgrafiken können alle Darstellungsmöglichkeiten der Zeichnung einzeln zu- oder ausgeschaltet werden. Das Ergebnis der graphischen Darstellung wird auf Befehl als eigene Bild-datei gespeichert.

Literatur

- Z. HEZARKHANI und I. KEESMANN: Archäometallurgische Untersuchungen im Gebiet von Saghand-Posht-e-Badam (Zentraliran). *Metalla* (Forschungsberichte des Deutschen Bergbau-Museums, Bochum) 3.2 (1996), 101-125. <http://www.uni-mainz.de/FB/Geo/Geologie/archaeo/Iran/index.html>
- I. KEESMANN: Metalle in der Geschichte -Methoden und Ergebnisse der Archäometallurgie. *Forschungsmagazin der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*. Sonderausgabe März/April 1993, Seiten 45-52.
- A. KRONZ und I. KEESMANN: Die vorneuzeitliche Eisentechnologie im Lahn-Dill.Gebiet: Chemische und mineralogische Untersuchungen. *Eisenland - zu den Wurzeln der nassauischen Eisenindustrie*. Begleitkatalog zur Sonderausstellung der Sammlungen Nassauischer Altertümer im Museum Wiesbaden, 29.Januar-23. Juli 1995. Hrsg. B. Pinsker. Seiten 215-234. Wiesbaden 1995.
-