Mathematische Filter bei der Herkunftsbestimmung archäologischer Keramik durch Multielementanalysen unter besonderer Berücksichtigung von Verdünnungseffekten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Mathem.-Naturw. Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu
Bonn

vorgelegt von

Thomas Beier
aus
Kierspe

Bonn 1993

INSTITUT FÜR STRAHLEN- UND KERNPHYSIK

DER UNIVERSITÄT BONN

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Bonn

Referent:	Priv.Doz. Dr. H. Mommsen
Korreferent:	Prof. Dr. P. David

Inhaltsverzeichnis

Vorwort **5**

Einleitung **7**

I Herkunftsbestimmungen von Keramik **9**
I.1 Allgemeines 9
I.2 Das Prinzip der Herkunftsbestimmung über Multielementanalysen 9
I.3 Verfahren in Bonn 10
I.4 Der Vergleich der Elementmuster 12

II Konventionelle Methoden der Datenbehandlung **15**
II.1 Dimensionsreduzierende Verfahren 15
II.1.1 Einfache ein- und zweidimensionale Darstellungen 16
II.1.2 Hauptkomponentenanalyse 16
II.1.3 Faktoranalyse 21
II.2 Clusterverfahren 22
II.2.1 Ähnlichkeit und Abstand 22
II.2.2 Hierarchische Clusterverfahren 24
II.2.3 Partitionierende Clusterverfahren 31
II.3 Diskriminanzanalyse 35
II.4 Direkter Vergleich der Daten 42
II.5 Weitere Probleme 47

III Filter **50**
III.1 Prinzip 50
III.2 χ^2-Verteilungen 51
III.3 Varianz-Kovarianz-Filter 52
III.3.1 Der einfachste Fall 52
III.3.2 Die Mahalanobisdistanz 54
III.4 T^2-Verteilung und endliche Probenmengen 54
III.5 Problemspezifische Überlegungen 59
III.6 Ein Flußdiagramm zum Filterverfahren 64
III.7 Diskriminanzanalyse als Filter 66

IV Präzision **70**
IV.1 Meßfehler als Grundlage der Gruppierung 70
IV.2 Meßfehler bei der Zuweisung zu Referenzgruppen 74
IV.3 Meßfehler bei der Berechnung von Referenzwerten 78
IV.4 Ein vollständiges Gruppierungsverfahren 84

V Verdünnung I: Die Problematik **89**
V.1 Problem 89
V.2 Einfache Verfahren zur Behandlung von Verdünnungseffekten . . 92
V.2.1 Der "best relative fit" 92
V.2.2 Konzentrationsverhältnisse und Winkel 94
V.3 Verdünnungsfaktorfit als Filter 94
V.3.1 Publizierte Methode 94
V.3.2 Berücksichtigung von Korrelationen 96
V.3.3 Die Frage der Symmetrie 97

VI Mathematik: Veränderung von Elementmustern **104**
VI.1 Elementmusterveränderung als Abbildung 104
VI.1.1 Allgemeine Formulierung 104
VI.1.2 Ein Beispiel: Verdünnung 109
VI.2 Rücktransformationen zum sinnvollen Vergleich von Elementmustern 110
VI.2.1 Die Probleme 110
VI.2.2 Transformation auf nur eine Ausgangszusammensetzung . 110
VI.2.3 Die Bestimmung der Parameter 114
VI.3 Zwei Anwendungen 115
VI.3.1 Korrektur auf Verdünnung 115
VI.3.2 Korrektur auf unterschiedliche Anteile einer zweikomponentigen Mischung 117
VI.4 Abschließende Betrachtung 118

VII Verdünnung II: Die Gruppierung **121**
VII.1 Gruppierung bei Berücksichtigung von Verdünnung: Gruppenzuordnung 121
VII.2 Gruppierung bei Berücksichtigung von Verdünnung: Referenzwerte 128
VII.2.1 Problem 128
VII.2.2 Projektionslösung 128
VII.2.3 Iterative Lösung 130
VII.2.4 Eigenschaften des Iterationsprozesses 135
VII.2.5 Separation von verdünnungskorrigierten Referenzgruppen 145
VII.2.6 Schlußfolgerungen 151
VII.3 Langerwehe und Pingsdorf: Gruppierung mit Berücksichtigung von Verdünnung 152
VII.4 Vergleich von "mittlerem Verdünnungsfaktor" und Mahalanobisdistanz mit Korrekturparameter 154

VIII Praxis: Einige Probleme realer Datensätze **161**
VIII.1 Fehlerhafte Daten 161
VIII.2 Zu berücksichtigende Variablen 165
VIII.3 Einzelstücke ("Singles") 170

IX Logarithmen **173**
IX.1 Einführung 173
IX.2 Filter für Logarithmen 174
IX.3 Verwandter Formalismus 180

X Außerdem: Weitere Eigenschaften von Chiquadrat-Filtern **184**
X.1 Distanzeigenschaften 184
X.2 Filter und konventionelle Methoden der Datenbehandlung 187
X.3 Übersicht über die diskutierten Eigenschaften aller Methoden . . 194

Zusammenfassung und Ausblick **197**

A Proben- und Gruppenlisten **198**
A.1 Probenliste des Testdatensatzes 198
A.2 Übersicht über die Gruppierungsergebnisse 203
A.3 Gruppenmittelwerte und -streuungen 212

B Ergänzende Rechnungen **224**
B.1 Rechnung zu Kapitel V 224
B.2 Handhabung singulärer Kovarianzmatrizen 226
B.3 Rechnung zu Kapitel IX 229
B.3.1 Vereinfachung der Verdünnungsfaktorformel 229
B.3.2 Eigenschaften der Moore-Penrose-Inversen 230
B.3.3 Moore-Penrose-Inverse von $\mathbf{\Gamma}$ 230

Literaturverzeichnis **233**

Dank **241**

Vorwort

Viele Dissertationen der experimentellen Physik beschäftigen sich damit, eine Apparatur zu konstruieren, um damit eine neue Größe zu messen oder eine bereits bekannte Größe besser zu messen. Die Theorie stellt in den meisten Fällen bereits Formeln zur Verfügung, um anhand des dann erhaltenen neuen Meßwertes ein Problem zu lösen.

Seltener ist der umgekehrte Fall: die die Zahlenwerte erzeugende Apparatur existiert bereits, und sie liefert (vom Standpunkt der Meßpräzision) hervorragende Ergebnisse. Auch das dazugehörige Problem existiert. Es fehlt aber das geeignete Werkzeug für die Lösung. Zwar gibt es Verfahren, um mit Daten wie den vorliegenden ähnlich gelagerte Probleme zu lösen, aber diese Verfahren sind allgemeinerer Natur.

Meist jedoch erfüllen allgemeine Lösungsverfahren nicht alle Anforderungen eines speziellen Problems, so auch in diesem Fall. Erschwerend kommt hinzu, daß Apparatur, Problem und Lösungsverfahren hier verschiedenen Fachrichtungen angehören, so daß es auch noch zu Kommunikationsschwierigkeiten kommen kann.

Die vorliegende Fragestellung ist eine archäologische, nämlich die Bestimmung der Produktionsorte von Keramikmaterial. Dazu haben sich unabhängig von archäologischen Verfahren auch naturwissenschaftliche Analysen etabliert, deren Ergebnisse statistisch weiterverarbeitet werden. Die existierenden statistischen Methoden sind jedoch alle für eine sehr viel breitere Palette von Anwendungen gedacht. Sie gehen weder auf alle Belange des archäologischen Problems noch auf alle von der Messung gelieferten Möglichkeiten ein. Da aber beides bekannt ist, sollte versucht werden, als Brücke dazwischen ein neues Verfahren zu entwickeln, bei dem es insbesondere auf Brauchbarkeit und Praktikabilität ankommt.

Deshalb wurde diese Arbeit geschrieben.

Einleitung

Zur Klärung historischer Fragestellungen gewinnen naturwissenschaftliche Methoden zunehmend an Bedeutung. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn schriftliche Quellen nicht oder nur unzureichend vorliegen, also insbesondere in der Ur-, Vor- und Frühgeschichte. Neben Altersbestimmungen sind an archäologischem Fundgut speziell Herkunftsbestimmungen von Interesse, um die Beziehungen zwischen verschiedenen oder innerhalb von Kulturen ermitteln zu können. Dafür eignet sich besonders Keramik, die bei nahezu jeder archäologischen Untersuchung gefunden wird, und deren Produktionsort unter Umständen vom Fundort abweicht. Da die Zuweisung zu einer Produktionsstätte mit archäologischen Mitteln allein oft nicht möglich ist, hat sich die Materialanalyse als unabhängiges naturwissenschaftliches Verfahren etabliert. Die gefundene Keramik wird auf ihren Gehalt an chemischen Elementen, Verbindungen, Mineralen oder neuerdings auch Isotopen analysiert. Die naturwissenschaftliche Herkunftsbestimmung geht nun von der Annahme aus, daß gleiche Spurenelementmuster (oder Minerale, Isotopenverhältnisse, usw.) in Scherben auf gleiche Herkunft oder sogar Rezeptur hindeuten, weil über das in der Töpferware enthaltene Spurenelementmuster eine eindeutige Beziehung zu der verwendeten Tonlagerstätte hergestellt wird (Methode des "chemical fingerprinting"). Dabei liegt die Annahme zugrunde, daß es keine zwei Tonlagerstätten gibt, deren Spurenelementmuster völlig gleich aussehen. Für diese Annahme wurde bisher kein Gegenbeispiel gefunden, wenn genügend viele Variablen (chemische Elemente) zur Verfügung stehen.

Moderne Multielementanalysen sind in der Lage, bis zu 30 chemische Elemente innerhalb einer kleinen Probe von weniger als einem zehntel Gramm zu bestimmen. Am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn wird dazu routinemäßig die Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) eingesetzt, die dort zur Zeit eine Vermessung von bis zu 70 Proben im Monat gestattet. Andere Methoden sind die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die noch in der Entwicklung befindlichen Methoden der induktiv gekoppelten Plasmaspektroskopie (ICP).

Wegen der Fülle der erzeugten Daten und der zusätzlichen natürlichen Variation des Materials auch für einen Herkunftsort ist eine nur manuelle Sortierung der Daten nahezu unmöglich. Deshalb wird der Vergleich der Spurenelementmuster, die Zusammenfassung "gleicher" Proben zu Referenzgruppen und die Zuweisung zu Mustern bekannter Herkunftsorte in der Regel mit Statistikprogrammen durchgeführt. Bei dieser Form der Herkunftsbestimmung müssen jedoch mehrere sowohl meß– als auch datenspezifische Probleme beachtet werden. Jeder Konzentrationswert wird mit einer gewissen Unsicherheit gemessen, die von Probe zu Probe und von Element zu Element verschieden sein kann und unter Umständen von systematischen Fehlern überlagert wird. Neben der erwähnten natürlichen Variation wird bei der Keramikherstellung der Ton in aller Regel noch aufbereitet. Alles zusammen ergibt eine Unschärfe des chemischen Fingerabdruckes einer Töpferei und erschwert die Abgrenzung gegen andere Produktionsorte. Etablierte statistische Verfahren, die meistens für eine Vielzahl von Anwendungen entwickelt werden, sind oft nicht ausreichend

in der Lage, diese Probleme zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wird deshalb ein speziell auf die Analyse fehlerbehafteter Multielementdaten zugeschnittener Algorithmus zur Klassifikation vorgestellt, der daneben auch in der Lage ist, systematische Fehler wenigstens teilweise mit einzubeziehen.

Zunächst wird die allgemeine Methode der naturwissenschaftlichen Herkunftsbestimmung kurz vorgestellt (Kapitel I). Die wichtigsten etablierten statistischen Methoden und ihre Probleme werden erläutert (Kapitel II). Dabei wird insbesondere auf die hierarchische Clusteranalyse und die Diskriminanzanalyse eingegangen, da in der Archäometrie die Grenzen beider Methoden oft nicht klar sind (oder nicht beachtet werden). Dann wird in Kapitel III die Grundidee bereits existierender mathematischer Filter für Multielementdaten erklärt. Unter Berücksichtigung der Meßunsicherheiten läßt sich daraus ein vollständiges Gruppierungsverfahren entwickeln (Kapitel IV). Ein breiter Raum (Kapitel V – VII) wird der Berücksichtigung von möglichen Störungen oder Änderungen der Zusammensetzung einer Probe durch Rohmaterial, Produktion oder Analyse gewidmet, die die Herkunftsbestimmung unerwünscht beeinflussen können. Mathematische Korrekturmechanismen werden aufgezeigt. In Kapitel VIII werden dann weitere wünschenswerte Details des entwickelten Verfahrens diskutiert, die als Nebeneffekte ohne zusätzlichen Aufwand nutzbar sind. Die Kapitel IX und X zeigen Querverbindungen des neuen Algorithmus zu bereits existierenden Verfahren auf.

Die vorliegende Arbeit ist so angelegt, daß auch in multivariaten statistischen Analysetechniken unerfahrene Leser zumindest einen Überblick über die Möglichkeiten und Probleme der bisher hauptsächlich zur Herkunftsbestimmung eingesetzten Verfahren erhalten. Um an einigen Stellen den Gedankenfluß nicht allzu sehr zu stören, wurde auf Redundanzfreiheit weniger Wert gelegt als auf Betrachtung eines Sachverhaltes möglichst von mehreren Seiten. Darüber hinaus wurde bei statistischen Methoden meist nicht nur ein Literaturhinweis gegeben, sondern – auch, um die speziellen Probleme bei der Herkunftsbestimmung zu erläutern – das Verfahren etwas breiter dargelegt. Aus Platzgründen gilt das allerdings für die hierarchischen Clusterverfahren des Abschnittes II.2.2 und den Summenbedingungsalgorithmus IX.3 nur teilweise.

Kapitel I

Herkunftsbestimmungen von Keramik

I.1 Allgemeines

Keramik als eines der häufigsten Fundmaterialien bei Grabungen wird von den Archäologen bereits seit langem zur Klärung verschiedenster Sachverhalte eingesetzt. Über Art und Anzahl der gefundenen Töpferwaren sowie über stilistische Vergleiche läßt sich ein Fundplatz einer bestimmten Kultur zuordnen und innerhalb dieser Kultur datieren. Die Bedeutung des Ortes wird klarer, und unter Umständen weisen Funde von Scherben aus anderen Regionen und Kulturkreisen auf einen Warenaustausch hin. Diese archäologischen Techniken zur Beschreibung und Klassifikation von Keramik sind weit entwickelt und liefern oft bereits umfassende Aussagen.

Hat man es jedoch mit Kulturen zu tun, die sich über einen weiten Raum erstrecken, oder mit Gefäßen, die weit und häufig verhandelt wurden, so liegen die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Oft ist zwar ein Keramiktyp bekannt, seine Herkunft aber nicht. Ein Beispiel dafür sind die "Vogelschalen", die in der ganzen Ostägäis vom 7. bis 5. Jh. verbreitet sind [Ker93]. Ein anderes Beispiel ist die nach ihrem bekanntesten Herstellungsort "Pingsdorfer Ware" genannte Keramik, die in ganz Nordeuropa in mittelalterlichen Siedlungen gefunden wird und sicher nicht nur in Pingsdorf (bei Brühl) hergestellt wurde, wie Ofenfunde aus der Kölner Bucht und der Niederdeutschen Tiefebene belegen [Jur88]. Darüber hinaus kann es vorkommen, daß sich ein Keramiktyp innerhalb einer Gesellschaft so weit durchsetzt, daß archäologische Unterscheidungskriterien versagen. Dies ist der Fall für die über den ganzen östlichen Mittelmeerraum verteilte mykenische Keramik des 2. vorchristlichen Jahrtausends. Oft ist nicht klar, ob es sich um importierte oder lokal hergestellte Ware handelt.

I.2 Das Prinzip der Herkunftsbestimmung über Multielementanalysen

In den letzten dreißig Jahren haben moderne Multielementanalyseverfahren eine teilweise Klärung solcher und ähnlicher Fragen ermöglicht.

Dabei werden die Element- oder Mineralgehalte einer Scherbe quantitativ bestimmt. Das gesamte Analysenergebnis für eine Scherbe liefert das Elementmuster (den "chemischen Fingerabdruck") dieser Probe. Gleiche chemische Fingerabdrücke deuten auf gleiche Herkunft, da das Spurenelementmuster des Rohmaterials (Ton + Beimengungen) durch das Brennen der Keramik fixiert wird.

Für diese Art der Herkunftsbestimmung müssen allerdings einige natürliche Voraussetzungen erfüllt sein [Mom86]:

a) Das Rohmaterial (der Ton und die Beimengungen) kommen von Lagerstätten mit weitgehend homogener Elementverteilung, so daß aus dem gleichen Rohmaterial gefertigte Waren auch gleiche Fingerabdrücke aufweisen.

b) Das Material anderer Lagerstätten hat eine andere, unterscheidbare Zusammensetzung.

c) Durch die Produktion der Keramik wird die Eindeutigkeit des Elementmusters nicht beeinflußt.

d) Das in der Keramik beim Brennen fixierte Elementmuster ändert sich danach nicht mehr durch äußere Einflüsse (z. B. Bodenlagerung).

Der Fingerabdruck des verwendeten Tones braucht nicht unbedingt dem der Keramik zu entsprechen. Wenn der Ton zusätzlich aufbereitet (Aussieben einer groben Fraktion) oder Magerung (Sand, Kalk, Stroh usw.) zugesetzt wurde, wird sich das Elementmuster ändern, allerdings bei gleichem Produktionsprozeß in immer der gleichen Weise, so daß c) erfüllt ist.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß eine Fixierung des Herstellungsortes durch das Elementmuster einer Tonlagerstätte selbst wegen der Aufbereitung des Tones bei der Keramikproduktion im allgemeinen schwierig ist [Ker93]. Besser sind Fehlbrände (=Ausschußware) , die in der Nähe eines Töpferofens gefunden werden. Ihre Elementzusammensetzung entspricht derjenigen der am Ort produzierten und verhandelten Keramik. Da es sich bei ihnen um Abfall aus der Produktion handelt, ist die Annahme gerechtfertigt, daß sie am Produktionsort selbst weggeworfen wurden. Sie gestatten so, das Elementmuster des entsprechenden Töpferofens zu fixieren.

Für die Vermessung des Spurenelementmusters haben sich mehrere Methoden etabliert. Wurden im Anfang noch Optische Emissionsspektralanalyse und Atomabsorptionsspektralanalyse verwendet, so haben sich wegen der besseren Präzision und des geringeren Aufwandes bei der Probenpräparation mittlerweile die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) durchgesetzt. Moderne spektralanalytische Methoden wie die ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy) erreichen noch nicht die Präzision von NAA und RFA. Die Methoden selbst werden in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Eine Einführung in die Verfahrenstechniken findet sich beispielsweise in [Sko92], ein Überblick über die Anwendungen in der Archäometrie in [Mom86].

I.3 Verfahren in Bonn

Am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn besteht seit 1983 eine Anlage für routinemäßige Keramikanalysen mit der INAA. Die Methode und das Meßprogramm sind in großen Teilen dem Perlman'schen Verfahren

aus Berkeley [Per69] nachempfunden. Zur Zeit werden mehr als 30 Elemente[1] vermessen, davon viele mit einer Präzision von besser als 5 %. Die absoluten Konzentrationswerte werden durch den Vergleich mit mitbestrahlten Standards ermittelt. Bei störungsfreiem Betrieb des Forschungsreaktors in Geesthacht, wo die Bestrahlungen durchgeführt werden, können zur Zeit bis zu 70 Proben im Monat vermessen werden. Insgesamt liegen etwa 2500 Analyseergebnisse vor. Der Aufbau der Anlage, das Meßprogramm und die Bestimmung der einzelnen Konzentrationswerte sind in [Mom87a], [Mom87b], [Mom91a] und [Bei90] ausführlich beschrieben[2], so daß hier nur ein Überblick gegeben wird.

Von einer zu analysierenden Scherbe wird zunächst an einer Stelle die Oberfläche entfernt, um Verunreinigungen oder eventuelle Verwitterungseffekte auszuschließen. Dann werden mit einem Korundbohrer (reines Al_2O_3) etwa 100 - 200 mg Material in Pulverform entnommen. Von diesem Pulver werden 80 mg zusammen mit 40 oder 60 mg Bindemittel (abhängig von der Korngröße des Probenmaterials) ohne weitere Vorbehandlung zu einer Tablette gepreßt und in Aluminiumfolie eingeschlagen. Der Rest des Pulvers bleibt für eventuelle Nachmessungen zur Verfügung. Durch dieses Verfahren wird versucht, Kontaminationen der Proben vor der Bestrahlung weitgehend auszuschließen. Der Einfluß von Verpackung und Bindemittel ist bei allen Proben gleich und berechenbar, die Probenverunreinigung durch Bohrerabrieb kann dem gegenüber vernachlässigt werden, da sowohl Aluminium als auch Sauerstoff in der Probe selbst als Hauptbestandteile vorhanden sind und darüber hinaus in Bonn nicht vermessen werden. Bei der Aktivierung werden etwa 30 Probentabletten zusammen mit sechs Standards und einer nur aus dem Bindemittel bestehenden Tablette in einem "Run" bestrahlt. Die Bestrahlungen erfolgen auswärts, in der Regel am Forschungsreaktor der GKSS in Geesthacht bei Hamburg. Durch eine spezielle Probenanordung (siehe [Web85]) wird eine möglichst homogene Bestrahlung aller Proben gewährleistet. Bedingt durch Abklingen einiger kurzlebiger Nuklide und Rücktransport stehen die Proben nach etwa 5 Tagen zur Vermessung zur Verfügung. Die Aufnahme der γ-Spektren geschieht mit der in [Mom87a] beschriebenen Apparatur weitgehend automatisiert. Es werden Halbleiterdetektoren mit hoher Auflösung verwendet, die im allgemeinen eine gute Trennung der von verschiedenen Nukliden erzeugten γ-Linien gewährleisten. Insgesamt werden vier Spektren pro Probe aufgenommen. Die Meßzeitpunkte sind dabei so ausgewählt, daß die durch Zählraten und spektrale und nukleare Interferenzkorrekturen bedingten statistischen Fehler der Linienflächen möglichst klein bleiben. Nach Korrektur auf Verpackung, Interferenzen und unterschiedliche Meßzeitpunkte kann durch Vergleich der Linienflächen und die bekannte Elementkonzentration $K_{j,\mathrm{Std}}$ innerhalb der Standards die Konzentra-

[1] Dabei handelt es sich um Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, W, Yb, Zn, Zr und bis 1990 auch Gd als zur Gruppierung verwendete Elemente; As, Ba, Ca, Ga und Na als weitere präzise bestimmte, aber nicht zur Gruppierung verwendete Elemente; und die aufgrund des zu geringen Gehaltes in normaler Töpferware mit in der Regel zu großer Unsicherheit behafteten Elemente Au, Br, Mo, Pr und Se.

[2] Seit 1990 entfällt allerdings aus Rationalisierungsgründen die in [Mom87b] beschriebene Messung im Röntgenbereich, damit fehlt auch die Möglichkeit zur Bestimmung von Gd.

tion dieses Elementes j in der Probe einfach bestimmt werden aus

$$K_{j,\mathrm{Probe}} = K_{j,\mathrm{Std}} \cdot (I_{j,\mathrm{Probe}}/I_{j,\mathrm{Std}}) \,.$$

Die I_j sind dabei die über die γ-Linien bestimmten Aktivitäten der vom Element j durch Neutronenbestrahlung erzeugten Nuklide.

Die Bestimmung der Konzentrationen nach Aufnahme aller zu einer Bestrahlung gehörenden Spektren geschieht durch ein in Jerusalem und Bonn entwickeltes Computerprogramm [Mom87a] [Bei90], das selbständig alle notwendigen Korrekturen durchführt und aus den Spektren direkt die Konzentrationswerte berechnet. Zu jedem Wert wird dabei auch die durch Zählraten und Korrekturen bedingte statistische Unsicherheit mit angegeben. Damit erhält man einen Hinweis auf die Güte und Aussagekraft einzelner Konzentrationswerte. In einigen Labors ist dieses Verfahren offenbar nicht üblich, da manche Autoren auf die Publikation ihrer Unsicherheiten verzichten (siehe z. B. [Jon86]) und damit die Interpretation ihrer Ergebnisse erschweren.

Wo mehr als eine γ-Linie zur Bestimmung desselben Elementes zur Verfügung steht, wird die Konzentration über mehrere Linien unabhängig bestimmt. Damit werden Fehlbestimmungen durch nicht beachtete spektrale Interferenzen bei Kontamination oder ungewöhnlicher Zusammensetzung weitgehend vermieden. Messungen an geologischen Standards verschiedenster Zusammensetzung und an geologischen Proben, deren Gehalte auch mit RFA (soweit möglich) bestimmt wurden, zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung der in Bonn gemessenen mit den in der Literatur publizierten Werten ([Mom91a], [Gei92]), so daß neben der Präzision auch die Genauigkeit der in Bonn praktizierten Methode sehr zufriedenstellend ist.

I.4 Der Vergleich der Elementmuster

Nach der chemischen Analyse werden archäologisch nutzbare Aussagen durch Vergleich der Elementmuster gewonnen. Zunächst werden Scherben mit gleichen oder ähnlichen Konzentrationsmustern zu Gruppen zusammengefaßt. Die Herkunft der Scherben einer Gruppe ist gleich. Läßt sie sich für nur eine Scherbe der Gruppe aus anderen Quellen (z. B. Fehlbrände innerhalb der Gruppe oder gesicherte schriftliche Hinweise auf den Produktionsort eines Stückes) sicher bestimmen, so ist damit die Herkunft der ganzen Gruppe geklärt. Die Scherben können einem Produktionsort zugewiesen werden. Die Gruppe wird zur Referenzgruppe für eine Töpferei und liefert deren chemischen Fingerabdruck. Allerdings muß gewährleistet sein, daß der Begriff "ähnlich" nicht zu weit gespannt wird. Sonst nämlich werden Produktionsorte mit vielleicht gerade noch unterscheidbaren, aber "ähnlichen" Mustern zusammengefaßt und es erfolgt eine Fehlklassifizierung. Umgekehrt ist zu berücksichtigen, daß die Streuung der Daten innerhalb einer Gruppe nicht geringer sein kann als die Meßpräzision. Sonst werden zufällige Unterstrukturen in den Daten überinterpretiert.

Wird der Datensatz durch weitere Messungen ergänzt, kann die Herkunft von neuen Scherben sofort geklärt werden, wenn sie das Elementmuster einer Referenzgruppe aufweisen. Darüber hinaus sind die Referenzgruppen natürlich

umso besser bestimmt, je mehr Proben sie enthalten. Auch bei noch nicht lokalisierten Gruppen kann man immer hoffen, das Muster in einer Scherbe von gesicherter Provenienz wiederzufinden.

In jedem Datensatz muß man auch mit einem gewissen Anteil von "Ausreißern" oder "Einzelstücken" rechnen (in der englischsprachigen Literatur auch als "Outlier", "Singles" oder "chemical loners" bezeichnet). Ein Ausreißer ist eine Probe mit einem Elementmuster, welches sich von dem aller anderen Proben so stark unterscheidet, daß es keine ähnlichen Proben gibt. Bei einer solchen Probe liegt entweder tatsächlich andere Herkunft (oder Rezeptur) vor als bei allen anderen Scherben des Datensatzes, oder bei der Gefäßherstellung oder der Probennahme trat eine Kontamination auf. Die Erkennung und Handhabung dieser Kontaminationen ist eine wichtige Forderung bei der Herkunftsbestimmung von Keramik, da bei wertvollen Fundstücken oft eine erneute Probennahme und Messung nicht möglich ist.

Eine archäologische Untersuchung zur Herkunftsbestimmung von Keramik mit naturwissenschaftlichen Methoden umfaßt nicht selten mehr als 100 Proben. Bei bis zu 30 gemessenen Elementen pro Probe ist es klar, daß der Mustervergleich der einzelnen Proben untereinander von Hand sehr mühsam wäre, obwohl es vielleicht der beste Weg ist [Mom01]. Deshalb werden Verfahren aus der multivariaten Statistik eingesetzt, die es erlauben, innerhalb eines Datensatzes Strukturen einfacher zu erkennen. Die einzelnen Proben werden dabei als Punkte in einem m-dimensionalen Vektorraum betrachtet, dessen Achsen von den Konzentrationen der m chemischen Elemente aufgespannt werden. In der Literatur findet man dafür manchmal den Begriff "Hyperraum" [Bie76] [Har76]. Mit den Werkzeugen der linearen Algebra und der multivatiaten Statistik wird nun nach Gruppen innerhalb der Daten gesucht. Die verwendeten Methoden sind nicht speziell auf Konzentrationsdaten zugeschnitten. In allen Wissenschaften, die Beziehungen zwischen Variablen der verschiedensten Art herstellen, hat man es mit hochdimensionalen Räumen zu tun, und es werden immer die gleichen mathematischen Werkzeuge (mit nur geringen Modifikationen) verwendet, sei es, um die Symptome von Krankheitsbildern gegeneinander abzugrenzen, sei es, um einen Zusammenhang zwischen Wohnort und Freizeitaktivitäten zu finden. Übersichten lassen sich unter anderem finden in [Wis84] und [Ait86].

Nach den obigen Bemerkungen muß ein mathematischer Algorithmus oder eine aus mehreren Algorithmen zusammengesetzte Methode bei der Gruppierung und Herkunftsbestimmung von Keramik folgendes leisten:

1.) Ähnliche Scherben erkennen und zu Gruppen zusammenfassen, dabei die Präzision der Daten berücksichtigen.

2.) Unterschiedliche Scherbengruppen gut separieren.

3.) Outlier erkennen und handhaben (insbesondere darf die Gruppierung durch das Vorhandensein von Outliern nicht gestört werden). Im günstigsten Falle kann das "Ausreißertum" der Probe korrigiert werden.

4.) Flexibel auf Veränderungen des Datensatzes (durch Hinzukommen neuer Meßwerte) reagieren können, d. h. neue Scherben bereits existierenden

Gruppen zuweisen, neue Gruppen etablieren oder die Probe als Outlier erkennen.

Die Erfahrungen der Bonner Archäometriegruppe zeigen jedoch, daß von den etablierten Methoden keine allen Anforderungen genügt. Insbesondere ist es bisher nicht möglich, bei der Gruppierung unterschiedliche Meßgenauigkeiten zu berücksichtigen und methodenspezifische systematische Fehler sowie herstellungsbedingte Effekte bei Elementmustern in Keramik zu handhaben ("Verschiebungen","Verdünnungen"). Lediglich die in Bonn entwickelte Verdünnungsfaktormethode [Mom88] ist dazu in der Lage, sie hat jedoch andere Schwächen, die im Kapitel V diskutiert werden. Im folgenden wird diese Methode erweitert und zu einem leistungsfähigen Werkzeug bei der Gruppierung von Keramik ausgebaut.

Kapitel II

Konventionelle Methoden der Datenbehandlung

Die etablierten Methoden zur Datenbehandlung bei der Herkunftsbestimmung von Keramik lassen sich in drei Kategorien einteilen:

— dimensionsreduzierende Verfahren

— Cluster-Algorithmen

— direkte Vergleiche der Daten untereinander

Wie oben bereits erwähnt, ist die letzte Methode recht mühsam, erfordert aber, wenn einmal Referenzwerte etabliert sind, keinerlei Mathematik mehr und wird deshalb insbesondere bei der Zuweisung von Einzelscherben oft praktiziert. Ihr Einsatz bei der Etablierung von Gruppen erfordert allerdings große Routine, um den Zeitaufwand gering zu halten. Bei den dimensionsreduzierenden Verfahren wird versucht, die zur Etablierung von Gruppen notwendige Anzahl von Variablen (chemischen Elementen) durch Koordinatentransformation so weit zu reduzieren, daß eine ein- oder zweidimensionale Darstellung möglich wird. Die Aufgabe, innerhalb des erzeugten Diagramms Strukturen zu erkennen, wird dem menschlichen Auge überlassen. Die Cluster-Algorithmen dagegen liefern bereits Gruppen. Ihre Ergebnisse sind jedoch unter Umständen schwierig zu interpretieren.

II.1 Dimensionsreduzierende Verfahren

Die Grundidee dieser Verfahren ist es, die entscheidendenden Dimensionen des Datensatzes so weit zu reduzieren, daß eine Darstellung mit wenigen Koordinaten möglich wird. Die eigentliche Strukturierung der Datenpunkte wird dann dem "Analoginstrument Auge" überlassen. Ein Beispiel dafür ist die Herkunftbestimmung von Metallen über Bleiisotopenanalyse (z.B. [Mom86]), wo drei freie Parameter in zwei Plots gegeneinander dargestellt werden und einzelne Minendistrikte als "Felder" in Erscheinung treten.

Werden jedoch 30 Elemente gemessen, so ist eine vollständige Darstellung der Datenpunkte auch nur in einem 30-dimensionalen Koordinatensystem möglich. Ziel ist es nun, mit der Darstellung von so wenigen Dimensionen wie möglich so viel relevante Information des Datensatzes wie nötig darzustellen.

In diesem Abschnitt werden neben den einfachen uni- und bivariaten Diagrammen die Hauptkomponenten- und (kurz) die Faktoranalyse vorgestellt. Die Diskriminanzanalyse, die auch zur Dimensionsreduzierung verwendet werden

kann, wird weiter unten in einem separaten Abschnitt (II.3) ausführlicher behandelt.

II.1.1 Einfache ein- und zweidimensionale Darstellungen

Ein einfacher Weg besteht darin, Histogramme mit den gemessenen Konzentrationen für jedes gemessene Element einzeln zu erzeugen. Tauchen bei einem oder mehreren Histogrammen klar voneinander getrennte Maxima auf, ist dies ein ausreichendes Indiz für das Vorliegen mehrerer Gruppen in einem Datensatz (Abbildung II.1, links). Dieses eindimensionale Verfahren scheitert jedoch, wenn die Datenpunkte nur über die Kombination zweier Elemente getrennt werden können, wie in Abbildung II.1 auf der rechten Seite. Hier ist bereits eine zweidimensionale Darstellung erforderlich.

In der Realität funktioniert das eindimensionale Verfahren nur in den seltensten Fällen. Im Regelfall ergeben Reihenmessungen eher Histogramme wie auf der rechten Seite der Abbildung II.1. Die zweidimensionale Darstellung der Daten wird hingegen recht häufig angewandt und liefert unter Umständen bereits befriedigende Ergebnisse. Dazu muß man allerdings von vornherein wissen, welche chemischen Elemente eine separierende Funktion übernehmen könnten. Sonst nämlich sind bei 30 gemessenen Elementen $30 \times 29/2 = 435$ verschiedene zweidimensionale Darstellungen möglich.

II.1.2 Hauptkomponentenanalyse

Oft liegen Punktwolken so im Raum, daß eine Trennung von zwei Gruppen erst durch die Betrachtung von mehr als zwei Elementen gleichzeitig möglich wird, wie durch die Fortführung des Beispiels aus Abbildung II.1 vorstellbar ist. Bei der Hauptkomponentenanalyse ("principal components analysis", PCA) wird versucht, das Koordinatensystem so zu drehen, daß sich entlang der neuen Koordinatenachsen eine Separation von Gruppen wie im linken Beispiel der Abbildung II.1 ergibt. Da die Gruppen aber nicht von vornherein bekannt sind, werden die neuen Koordinatenachsen über die Varianz des Gesamtdatensatzes ermittelt. Die PCA wird in den meisten Lehrbüchern über multivariate Analysen ausführlich dargestellt (z. B. in [Gna77] [Mar79] [Seb84] [Mur87]).

Technisch läuft sie wie folgt ab: Für den gesamten zu untersuchenden Datensatz wird die Varianz-Kovarianzmatrix $\mathbf{S_T}$ berechnet[1] (die Variablen sind dabei die chemischen Elemente, der Index "T" bedeutet "total", eine in der multivariaten Statistik übliche Bezeichnungsweise für den Gesamtdatensatz betreffende Größen). Die Matrix wird diagonalisiert und meist so transformiert, daß die Eigenwerte der Größe nach auf der Diagonalen angeordnet sind (der größte Eigenwert zuerst). Die Eigenwerte λ_j der Matrix $\mathbf{S_T}$ sind ein direktes Maß für den Anteil der Gesamtvarianz des Datensatzes, der durch den entspre-

[1] Matrizen werden im Text grundsätzlich durch fettgedruckte Großbuchstaben, Vektoren durch fettgedruckte kleine Buchstaben und Skalare durch kursive Buchstaben gekennzeichnet. Ein kleines hochgestelltes $\mathbf{t}$ vor Matrizen oder Vektoren kennzeichnet transponierte Größen. Einzelkomponenten von Vektoren oder Matrizen erscheinen (als Skalare) mit in Kursivschrift.

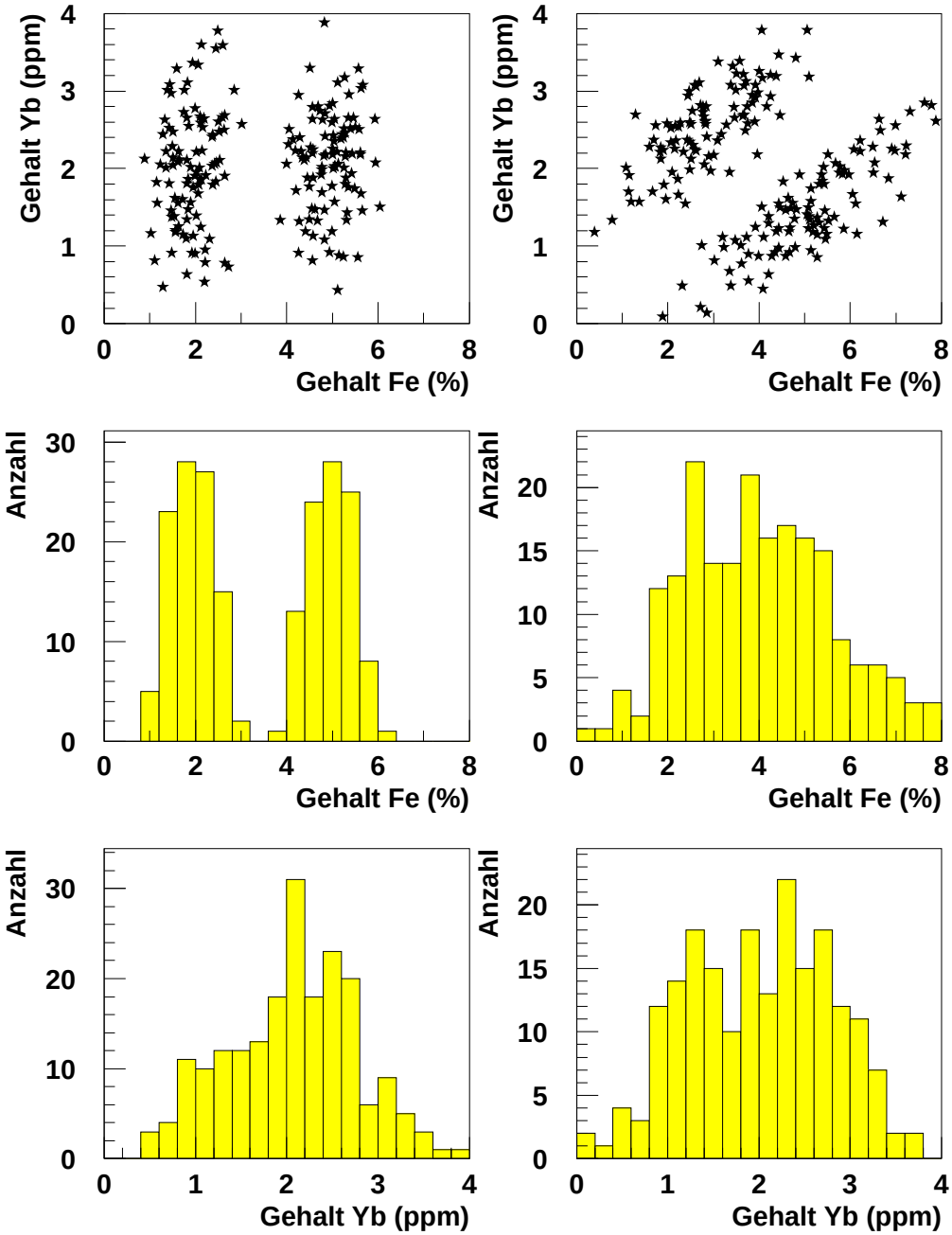

Abbildung II.1: Beispiel für einfache ein- und zweidimensionale Darstellungen der Daten, dargestellt am Beispiel von Eisen und Ytterbium.
Jeder Stern repräsentiert eine Probe. Liegen zwei in einer zweidimensionalen Darstellung noch klar getrennte Punktwolken ("Gruppen") annähernd parallel zu den Achsen der Elementkonzentrationen, so lassen sie sich auch bei eindimensionaler Darstellung gut trennen (links). Schräg zu den Achsen liegende Gruppen (rechts) werden nur noch in der zweidimensionalen Darstellung (oben) unterschieden, die Histogramme für je ein Element (Mitte und unten) lassen keinen Schluß auf zwei verschiedene Gruppen zu. Bei dem hier gezeigten Beispiel handelt es sich um künstlich erzeugte Daten.

chenden Eigenvektor ausgedrückt wird:

$$\frac{\text{Varianz entlang Eigenvektor } j}{\text{Gesamtvarianz}} = \frac{\lambda_j}{\sum_{i=1}^{m} \lambda_i}$$

m ist die Variablenanzahl (die Anzahl der chemischen Elemente in der Rechnung).

Durch die Transformation auf die neuen, den Eigenvektoren entsprechenden Koordinatenachsen, ist der größte Teil der Gesamtvarianz in den ersten Koordinaten enthalten. Man kann daher hoffen, durch die Darstellung allein dieser Achsen in einem ein- oder zweidimensionalen Diagramm bereits Gruppen in den Daten zu erkennen. Die Anzahl der in Frage kommenden zweidimensionalen Darstellungen wird erheblich reduziert. Werden bei 30 vermessenen Elementen 99 % der Gesamtvarianz bereits durch die ersten fünf Eigenvektoren ausgedrückt, so genügen für deren zweidimensionale Darstellung bereits $5 \times 4/2 = 10$ Diagramme im Gegensatz zu den 435 oben.

Das beschriebene Verfahren wird in vielen Untersuchungen, die sich mit multivariaten Datensätzen beschäftigen, angewandt, um sich einen ersten Überblick zu verschaffen. Oft sind die erzielten Resultate bereits ausreichend. Bei der instrumentellen Multielementanalyse werden jedoch Elemente in verschiedenen Konzentrationsbereichen mit großer Präzision gemessen. Während beispielsweise Eisen und die Alkalimetalle Natrium und Kalium im allgemeinen im Prozentbereich in Töpferware vorliegen, bewegt sich die Konzentration von seltenen Erden wie Tb und Lu oft unter 1 ppm (ppm = part(s) per million = 10^{-4} %). Die Präzision der Messung ist jedoch in beiden Fällen sehr hoch. Die Unsicherheit beträgt nur wenige % des Konzentrationswertes. Deshalb führt die oben beschriebene PCA mit absoluten Varianzen dazu, daß der Großteil der Varianz in den Elementen mit den großen Konzentrationen enthalten ist, also beispielsweise in Na, K und Fe.

Aus diesem Grund wird bei der Klassifikation von Töpferware anhand ihres chemischen Fingerabdruckes statt mit der Varianz-Kovarianz- mit der Korrelationsmatrix $\mathbf{R_T}$ der Daten gearbeitet. Dies entspricht einer linearen Transformation der Rohdaten auf einen Mittelwert von 0, wie bei der Varianz-Kovarianzmatrix auch, und eine Streuung von 1 ("Autoscaling"). Die Hauptachsentransformation der Korrelationsmatrix liefert dann die Eigenvektoren, entlang denen die relative Streuung am größten ist.

Viele Statistik-Programmpakete bieten eine PCA-Option an, und vielleicht wird die PCA deshalb recht oft eingesetzt (z. B. [Lah91] [Pik83]). Abbildung II.2 zeigt die PCA des zweidimensionalen Beispiels der rechten Seite von Abbildung II.1. Bereits über die erste Hauptkomponente werden die beiden Gruppen getrennt. Bei realen Datensätzen ist dies jedoch im allgemeinen nicht so. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung II.3 gezeigt. Es handelt sich um Daten von Keramik "Pingsdorfer Art", eine im 11. und 12. Jahrhundert in Nordeuropa weitverbreitete Töpferware. Das Material ist zu etwa zwei Dritteln aus Ofenfunden in Pingsdorf (bei Brühl), dem Namensgeber der Keramik ($\approx$ 90 Proben). Der andere Teil wurde in Langerwehe-Jüngersdorf, Kreis Düren, gefunden [Jur88] (50 Proben). Der Datensatz fungiert in dieser Arbeit für viele Verfahren als Beispiel. Eine detailliertere Probenbeschreibung findet sich im Anhang A.1.

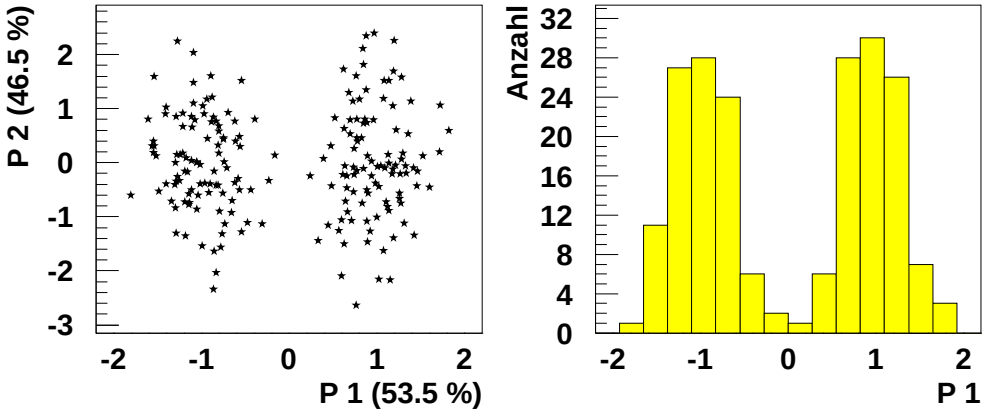

Abbildung II.2: Neue Achsen nach der PCA

Dargestellt sind die Daten des rechten Beispiels aus Abbildung II.1 nach der Hauptkomponentenanalyse. Die Hauptkomponenten sind mit P1 und P2 bezeichnet, die Zahl in Klammern gibt den Anteil der Gesamtvarianz an, der durch die entsprechende Hauptkomponente ausgedrückt wird. Bereits die erste Hauptkomponente (P1) allein ist ausreichend für die Separation der beiden Punktwolken.

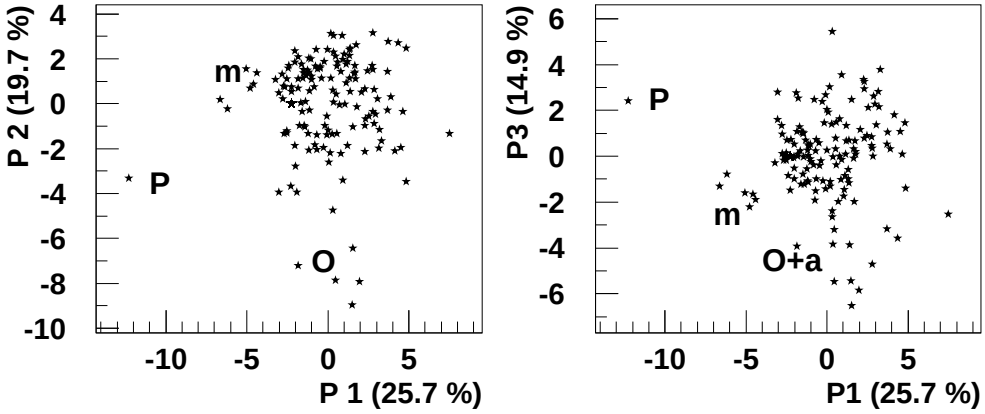

Abbildung II.3: PCA eines realen Datensatzes

Die PCA wurde mit 25 Elementen (den "Standardgruppierungselementen" des Bonner Labors, siehe Abschnitt I.3) durchgeführt. Die ersten drei Hauptkomponenten P1 – P3 vereinen bereits über 60 % der Gesamtvarianz auf sich. Allerdings werden nur die mit O und P bezeichneten Proben klar von der Masse getrennt, innerhalb derer keine Struktur zu erkennen ist. "O+a" im rechten Bild bedeutet, daß in der "Unterwolke" oben links sowohl die fünf Proben O als auch weitere Proben liegen. "m" kennzeichnet ein Ensemble von 6 Proben, die sich von der Hauptwolke trennen lassen. Der Halo rechts unterhalb der Hauptwolke im rechten Bild läst keine weiteren Gruppenstrukturen erkennen. Eine genauere Beschreibung der Proben findet sich im Haupttext und im Anhang A.1.

Unter den Proben war auch je eine Einzelscherbe aus den Töpferorten Paffrath (bei Bergisch Gladbach) und Brunssum (Niederlande, ca. 20 km nördlich von Aachen). Allerdings war dies zum Zeitpunkt der Datenanalyse nur dem Archäologen bekannt, der das Material zur Verfügung stellte. Das Erkennen dieser Proben als nicht zuweisbare Einzelstücke stellt einen Qualitätsnachweis der Analyse dar. Solche Methoden werden manchmal angewandt, um die Arbeitsweise eines Labors zu testen. Sie entspricht aber den wirklichen Gegebenheiten, denn nicht alle Scherben eines Probensatzes müssen vom vermuteten Herkunftsort stammen.

Die Abbildung II.3 zeigt die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse anhand der wichtigsten drei Hauptkomponenten. Klar getrennt wird die mit P bezeichnete (Paffrather !) Scherbe und die mit O bezeichneten Proben, die aus Töpferofenwandungen entnommen sind und sich von der analysierten Keramik klar unterscheiden. Die angestrebte Trennung der Proben von Langerwehe und Pingsdorf wird mit der PCA nicht erreicht. Die Scherben von beiden Orten verbergen sich in der nur wenig strukturierten Hauptwolke. Lediglich die im Bild mit "m" bezeichneten sechs Scherben aus Langerwehe lassen sich von der Hauptwolke trennen[2]. Angesichts der 50 von dort analysierten Scherben ist dies jedoch nicht das gewünschte Resultat. Auch bei Betrachten der Hauptkomponenten zu den kleineren Eigenvektoren (hier nicht dargestellt) zeigt sich keine weitere Separation. Darüber hinaus wird die zweite "Testscherbe" (aus Brunssum) nicht als anders erkannt, sie verbirgt sich ebenfalls in der Hauptwolke.

Das Beispiel ist keine Ausnahme. Bei der PCA der Korrelationsmatrix werden die Hauptkomponenten von stark von der Masse abweichenden Proben bestimmt. (im Beispiel ist P1 im wesentlichen die Richtung P – Hauptwolke und P2 die Richtung O – Hauptwolke). Dies steht im Widerspruch zu der im Kapitel I erhobenen Forderung 3.), den Gruppierungsvorgang nicht durch anders geartete Einzelproben (Ausreißer) zu beeinflussen, ist aber wegen der notwendigen Datentransformation des Gesamtdatensatzes nicht zu vermeiden. In diesem Zusammenhang ist auch beobachtet worden, daß oft erst die Hauptkomponenten zu den kleineren Eigenwerten eine Separation zwischen archäologischen Gruppen [Har76] liefern. Der Grund dafür kann ebenfalls das Vorhandensein von Ausreißern im Datensatz sein, die den größten Anteil zur Gesamtvarianz beitragen, wie das ja im obigen Beispiel auch der Fall ist. Damit wird aber das ursprünglich angestrebte Ziel der Dimensionsreduzierung verfehlt.

Beim Hinzukommen neuer Analyseergebnisse zum Datensatz werden die Hauptkomponenten sich im allgemeinen ändern, so daß eine einmal durchgeführte Datentransformation keinen Bestand hat, es sei denn, man behält zu Beginn gewählte Achsen bei. Dann aber läuft man Gefahr, in den neu hinzugekommenen Daten Gruppentrennungen zu übersehen. Dies widerspricht der Forderung 4.) des Kapitels I, flexibel auf neu hinzukommende Daten zu reagieren.

Zusammenfassend muß zur Hauptkomponentenanalyse gesagt werden, daß sie wohl in der Lage ist, sehr unterschiedliche Probengruppen voneinander zu

[2] Der Anhang A.2 enthält die Ergebnisse aller in diesem Kapitel vorgestellten Beispiele des Testdatensatzes. Dort sind die mit "m" bezeichneten Scherben einzeln aufgeführt.

trennen. Sie kann damit einen guten Überblick über die Grobstruktur eines Datensatzes geben. Wegen der Notwendigkeit einer Rohdatentransformation und der Empfindlichkeit auf Ausreißer ist sie jedoch als geschlossener Klassifikationsalgorithmus für heterogene Analysedaten archäologischen Keramikmaterials weitgehend unbrauchbar.

II.1.3 Faktoranalyse

Auf die Faktoranalyse wird, da seltener verwendet, hier nur kurz eingegangen. Sie ist der Hauptkomponentenanalyse vergleichbar. Auch hier wird versucht, durch wenige Vektoren möglichst viel von der Gesamtvarianz auszudrücken. Im Unterschied zur PCA wird diesen Vektoren aber eine Bedeutung beigemessen, die aus der Natur der Daten herrührt (bei Multielementanalysedaten z. B. die Zusammensetzung von Mineralen, die in Proben verschiedener Herkunft in verschiedenem Anteil enthalten sind). Ein umfassender Überblick über die mathematische Technik (mit Beispielen) wird in [Mar79] gegeben.

Im allgemeinen setzt man die Anzahl p der Faktoren, die kleiner ist als die Anzahl m der betrachteten Variablen (hier: chemische Elemente) vorher fest, und versucht dann, die $m \times m$ -Matrix $\mathbf{S_T}$ (oder $\mathbf{R_T}$) zu zerlegen (zur Schreibweise siehe Fußnote 1 auf Seite 16):

$$\mathbf{S_T} = \mathbf{\Lambda}^{\mathbf{t}}\mathbf{\Lambda} + \mathbf{\Psi}.$$

Dabei ist $\mathbf{\Lambda}$ eine $m \times p$ -Matrix und Ψ eine Diagonalmatrix, die die "Restvarianzen" enthält. Jeder m-dimensionale Datenvektor $\mathbf{x}$ kann dann ausgedrückt werden durch einen p-dimensionalen Vektor $\mathbf{f}$, dessen Komponenten "Faktoren" genannt werden, und einen speziellen Fehleranteil $\mathbf{u}$:

$$\mathbf{x} - \overline{\mathbf{x}} = \mathbf{\Lambda f} + \mathbf{u}$$

$\overline{\mathbf{x}}$ ist der Mittelwert aller Daten. Nimmt man $p = m$, so kann $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ für alle $\mathbf{x}$ angenommen werden, und man hat wieder die PCA.

Faktoranalyse wird vor allem dort angewandt, wo für die Dimensionsreduzierung beispielsweise physikalische, chemische oder soziologische Gründe vorliegen. Obwohl dies auch für Herkunftsbestimmungen von Keramik zutrifft (verschiedene Anteile verschiedener Minerale), ist die Faktoranalyse selten für die Gruppierung verwendet worden[3]. Dies mag zum einen daran liegen, daß die Prozesse, die für den Fingerabdruck in einer Scherbe verantwortlich sind, äußerst komplex sein können und keine theoretische Beschränkung auf eine gewisse Anzahl von Variablen gerechtfertigt erscheint, zum anderen aber auch, daß das mathematische Verfahren ähnlich dem der PCA ist und bei realen Datensätzen die gleichen Nachteile wie die PCA hat.

[3] Ein Beispiel wird in [Har76] angeführt, ein weiteres in [Thu82].

II.2 Clusterverfahren

Unter Clusterverfahren versteht man Methoden, in einem Datensatz Punkte zu größeren Gruppen (Cluster) zusammenzufassen. Sie werden in allen Disziplinen gebraucht, wo es gilt, Objekte oder gemessene Werte zu strukturieren. Dementsprechend hoch ist auch die Anzahl der Lehrbücher, die sich unter den verschiedensten Aspekten mit dem Thema befassen (z B. [And73] [Dav73] [Eve74] [Han81]). Hier wird nur auf die auch bei der Herkunftsbestimmung verwendeten Verfahren eingegangen. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

a.) hierarchische Verfahren

b.) partitionierende Verfahren

Die hierarchischen Verfahren gruppieren Einzeldaten auf der Basis einer "Ähnlichkeit" zu immer größeren Clustern zusammen. Partitionierende Verfahren setzen bereits eine bestehende Gruppierung voraus und versuchen diese zu optimieren.

II.2.1 Ähnlichkeit und Abstand

Grundidee aller Clusterverfahren ist die Definition einer "Unähnlichkeit" oder eines Abstandes zwischen den verschiedenen Datenpunkten. Eine Unähnlichkeit $d(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ zwischen zwei beliebigen Datenpunkten $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ muß folgendes erfüllen:

1.) $d(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = 0$. Jeder Datenpunkt ist nicht unähnlich zu sich selbst.

2.) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \geq 0$. Zwischen zwei Datenpunkten ist die Unähnlichkeit immer nicht negativ.

3.) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = d(\mathbf{y}, \mathbf{x})$. Die Unähnlichkeit ist symmetrisch.

Manchmal wird statt "Unähnlichkeit" sinngemäß der Begriff "Ähnlichkeit" eingeführt [Mar79], wobei statt 1.) dann gilt, daß die Ähnlichkeit eines Punktes mit sich selbst maximal sein soll.

Um eine Unähnlichkeit d zu einem Abstandsmaß (einer Metrik) zu machen, wird zusätzlich noch gefordert:

4.) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \Leftrightarrow \mathbf{x} = \mathbf{y}$. Zusammen mit 2.) ist dies die bekannte Eigenschaft "positiv definit".

5.) $d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq d(\mathbf{x}, \mathbf{z}) + d(\mathbf{z}, \mathbf{y})$. Das ist die Dreiecksungleichung.

Die Begriffe Unähnlichkeit und Abstand werden in der Literatur allerdings nicht immer klar getrennt. Hier wurde die (sinnvolle) Definition von [Seb84] übernommen. Manchmal wird allerdings auch 4.) noch zu den Forderungen auch an eine Unähnlichkeit gerechnet.

Alle von Skalarprodukten herrührenden Normen sind auch Metriken. Für die hier betrachteten Analysedaten ist ein naheliegendes Abstandsmaß die euklidische Distanz $d_{\text{Eukl}}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$:

$$\begin{aligned} d_{\text{Eukl}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \sqrt{{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x} - \mathbf{y})\mathbf{I}(\mathbf{x} - \mathbf{y})} \\ &= \|(\mathbf{x} - \mathbf{y})\|_{\mathbf{I}} \end{aligned} \tag{II.1}$$

$\|\cdot\|_{\mathbf{I}}$ ist dabei die mit dem Standardskalarprodukt verbundene euklidische Norm. $\mathbf{I}$ ist die Einheitsmatrix. Die etwas umständlich erscheinende Schreibweise mit dem Index $\mathbf{I}$ ist notwendig, da in (II.1) anstelle der Einheitsmatrix andere positiv definite Matrizen stehen können, wie weiter unten noch diskutiert wird. Insbesondere ist das Skalarprodukt ${}^{\mathrm{t}}\mathbf{aIb}$ nicht auf die Einheitsmatrix $\mathbf{I}$ beschränkt. Durch jede positiv definite symmetrische Matrix $\mathbf{A}$ ist ein Skalarprodukt ${}^{\mathrm{t}}\mathbf{aAb}$ mit beliebigen Vektoren $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ erklärt. Darüber können dann Abstände (Normen) und, wenn nur die Richtung eine Rolle spielt, auch Winkel definiert werden:

$$\cos\theta_{\mathbf{I}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{{}^{\mathrm{t}}\mathbf{xIy}}{\|\mathbf{x}\|_{\mathbf{I}}\|\mathbf{y}\|_{\mathbf{I}}} \tag{II.2}$$

$\sqrt{1-\cos\theta_{\mathbf{I}}(\mathbf{x},\mathbf{y})}$ ist dann ein Abstandsmaß für Konzentrationsvektoren (mit allen Einträgen größer oder gleich 0), allerdings nur für Richtungen, da $\theta_{\mathbf{I}}(\mathbf{x},k\mathbf{x}) = 0$ für jede reelle Zahl k.

Bei der Gruppierung von Keramik ist die euklidische Distanz (II.1) das meist verwendete Abstandsmaß zwischen zwei Datenpunkten $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$. Aus den bereits im Abschnitt II.1.2 geschilderten Gründen ist wieder eine Datentransformation notwendig, um alle Konzentrationswerte in denselben Größenbereich zu überführen. Die am meisten verwendete Methode ist auch hier die Selbstskalierung. Formal bedeutet dies den Ersatz der Einheitsmatrix $\mathbf{I}$ in den Formeln (II.1) und (II.2) durch eine Diagonalmatrix $\mathbf{I_a}$ (a="Autoscaling"). Die Diagonaleinträge $I_{\mathrm{a},jj}$ sind gegeben durch $I_{\mathrm{a},jj} = (\sigma^2_{T,j})^{-1}$, wobei $\sigma_{T,j}$ die Streuung der Konzentrationen des Elementes j innerhalb des gesamten Datensatzes ist. Es sei darauf hingewiesen, daß damit unterschiedliche Datensätze wieder zu unterschiedlicher Gewichtung einzelner Elemente führen können.

Statt der Formel (II.1) wird oft die folgende Modifikation verwendet:

$$d^2_{\mathrm{Eukl,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m}{}^{\mathrm{t}}(\mathbf{x}-\mathbf{y})\mathbf{I}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \tag{II.3}$$

Dabei ist m die Anzahl der Komponenten in den Vektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$. Eine analoge Form gibt es für (II.2). Dies ermöglicht dann auch den Vergleich von Probenvektoren, bei denen nicht alle Elementkonzentrationen gegeben sind und wo deshalb bei der Summenbildung in (II.1) oder (II.2) Terme fehlen und der Wert von d^2_{Eukl} damit kleiner ist als bei der Abstandsberechnung von zwei Vektoren mit allen Einträgen. Die Division durch die Anzahl der Komponenten (= Anzahl der bei der Abstandsberechnung berücksichtigten Elemente) normiert (II.1) auf die Anzahl der berücksichtigten Elemente. Dabei wird angenommen, daß der Beitrag der fehlenden Komponenten zur Gesamtsumme gleich dem Mittelwert der Beiträge aller gegebenen Komponenten ist. Diese Annahme muß zwar nicht unbedingt gerechtfertigt sein, ist aber doch naheliegend. Die generelle Problematik solcher fehlender Datenwerte ("Nulldaten") wird weiter unten im Abschnitt II.4 noch diskutiert.

II.2.2 Hierarchische Clusterverfahren

Bei hierarchischen Clusterverfahren werden zunächst die Abstände aller Proben des Datensatzes untereinander berechnet und dann die beiden Proben mit dem kleinsten gegenseitigen Abstand zu einem ersten Cluster zusammengefaßt. Dieser Cluster ersetzt als "einzelne" Probe die zwei Proben im Datensatz. Das Verfahren wird solange wiederholt, bis nur noch ein Cluster übrig ist. Die Darstellung der Gruppierung erfolgt in einem "Dendrogramm" (siehe Abb. II.4 bis II.7), bei dem unten alle Einzelproben und oben die Vereinigung aller Zweige steht. Die Höhe der Querverbindung gibt ein Maß für den Abstand an, bei der die Vereinigung der beiden nach unten weiter verlaufenden Zweige erfolgt ist. Je höher sie liegt, desto unähnlicher sind die beiden vereinigten Zweige. Aufgabe des Benutzers ist es, die für ihn noch tolerierbare Unähnlichkeit innerhalb einer Gruppe zu finden. Alles, was oberhalb dieser Marke zusammengeführt wird, bildet getrennte Gruppen.

Das Hauptproblem der meisten Clusteranalysen ist die Bestimmung der optimalen Clusteranzahl, zumal, wenn nicht wenigstens untere und obere Grenzen für die tolerierbare Unähnlichkeit vorliegen. Speziell bei chemischen Fingerabdrücken von Keramikmaterial ist ja nicht a priori klar, ob die Scherben nicht etwa alle aus dem gleichen Tonmaterial hergestellt wurden. In diesem Falle würde die vorhandene Streuung allein durch die natürliche Inhomogenität im Rohmaterial bestimmt, die ebenfalls nicht von vornherein bekannt ist. Selbst unterschiedliche Fundorte berechtigen nicht zu einer gegenteiligen Annahme, da es oft keine Gewähr dafür gibt, daß das Fundmaterial nicht etwa doch verhandeltes Material ist. Damit scheidet eine obere Grenze von vornherein aus (es kann sein, daß alle Proben zur selben Gruppe gehören). Umgekehrt ist es auch möglich, daß jede Scherbe ein unterschiedliches Muster aufweist (speziell bei kleinen, nicht sorgfältig ausgewählten Probenumfängen). Dann sind Cluster, die aus mehr als einer Probe bestehen, schon nicht mehr gerechtfertigt.

Zur Lösung dieses Problems sind einige statistische Verfahren in Gebrauch, die aber kaum befriedigen [Eve74], [Lam89]. Für Meßwerte von kontinuierlichen Variablen (also auch Multielementanalysedaten) lassen sich aber direkt aus den Meßunsicherheiten Abschätzungen gewinnen. Die Meßpräzision liefert eine untere Schranke für die Trennung von Clustern. Proben, die innerhalb der Meßunsicherheit übereinstimmen, dürfen nicht in verschiedene Cluster einsortiert werden. Diese Meßunsicherheit wird am besten über Wiederholungsmessungen abgeschätzt. Wird von einer Scherbe mehrfach Material entnommen oder aus dem entnommenen Material mehrere Analysetabletten angefertigt, so ist die Abweichung zwischen den Ergebnissen ein direktes Maß für die untere Grenze der gesamten Streuung innerhalb eines Clusters. Sie enthält sowohl die Meßpräzision als auch die mindestens zu berücksichtigende natürliche Inhomogenität des Tones (die allerdings zwischen verschiedenen Scherben noch größer sein kann). In der Bonner Arbeitsgruppe wird darüber hinaus die Meßunsicherheit noch durch die Messung von Standardmaterial bestimmt. Wiederholte Messungen des gleichen Materials über den Betriebszeitraum der Anlage gestatten auch eine Bestimmung der Langzeitpräzision [Mom91a]. Bei einer Clusteranalyse werden dann einige Analyseergebnisse dieses Standards dem Datensatz

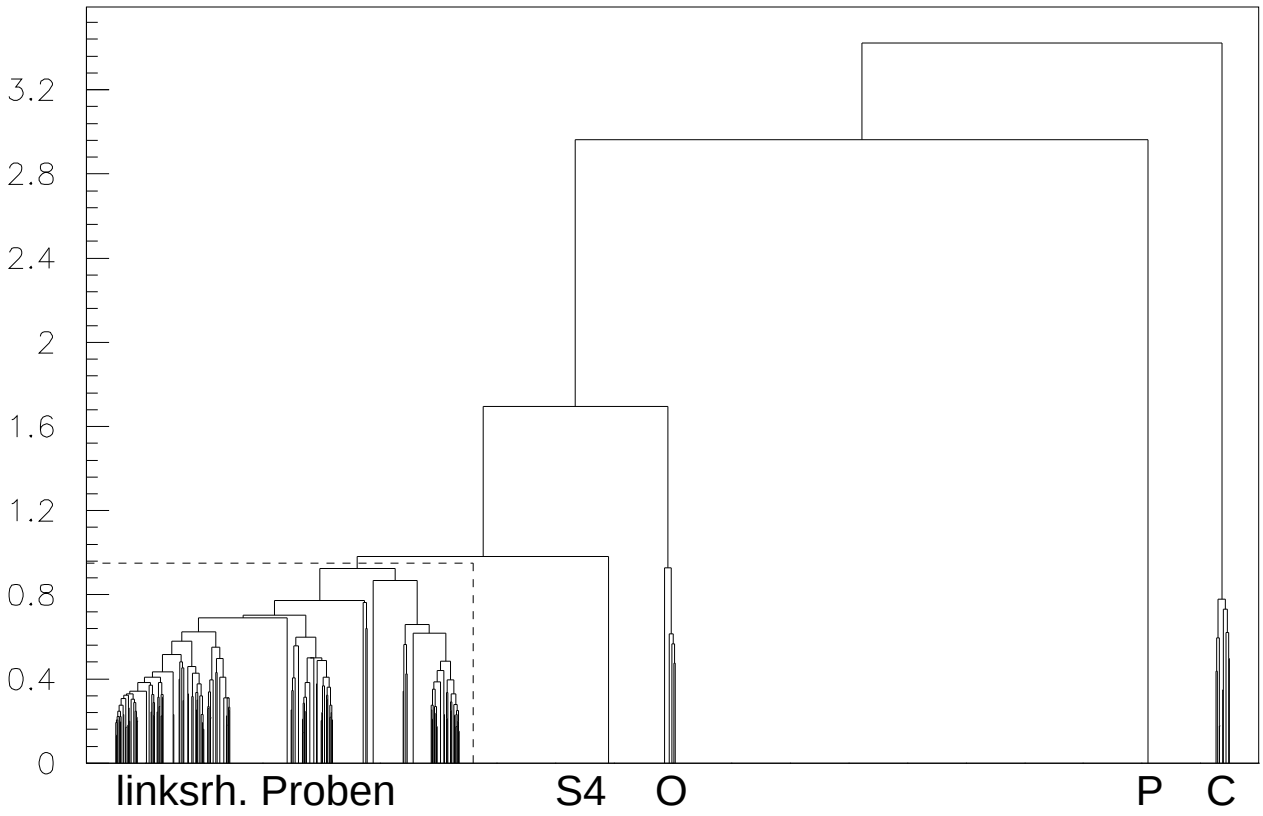

Abbildung II.4: Dendrogramm nach einer Clusteranalyse

Als Beispiel dienten wieder die Proben aus Pingsdorf und Langerwehe. Gerechnet wurde mit euklidischem Abstand nach einer "Autoscaling"-Transformation, als Cluster-Kriterium wurde "Average Link" verwendet (siehe Text). Jeder von der Nullinie aufsteigende Strich repräsentiert eine Probe. Querstriche zeigen das Zusammenfügen verschiedener Zweige zu einem größeren Cluster an, die dann ihrereseits nur noch durch eine weiter nach oben laufende Linie repräsentiert werden. Alle Proben, deren Linien unterhalb einer Querlinie "einmünden", gehören zu dem betreffenden Cluster. Mit zunehmendem "Zwischengruppenabstand" (auf der Ordinate angegeben) erfolgen die Verbindungen zwischen immer größeren Einheiten, bis schließlich der gesamte Datensatz in einem Cluster vereinigt ist.

Die horizontale Spreizung dient lediglich der besseren Strukturierung. Sie ist an den Zwischengruppenabstand gekoppelt und läßt Gruppen für das Auge deutlicher erkennbar werden. Bei den meisten Clusterprogrammen ist diese Spreizung allerdings nicht implementiert.

P kennzeichnet die Paffrather Scherbe, O das Ofenwandungsmaterial. "S4" ist ein weiterer Außenseiter, der sich klar von der großen Menge der "linksrheinischen Proben" (Pingsdorf und Langerwehe) absetzt (in diesem Fall der Lesefund aus Wipperfürth). Der Ausschnitt innerhalb des gestrichelten Kästchens ist in Abbildung II.5 noch einmal vergrößert dargestellt. Mit C sind neun Standardproben bezeichnet, die dem Datensatz hinzugefügt wurden, um die Präzision abzuschätzen (siehe Text). Die Zuordung der einzelnen Proben in die markierten Büschel ist in Anhang A.2 gegeben.

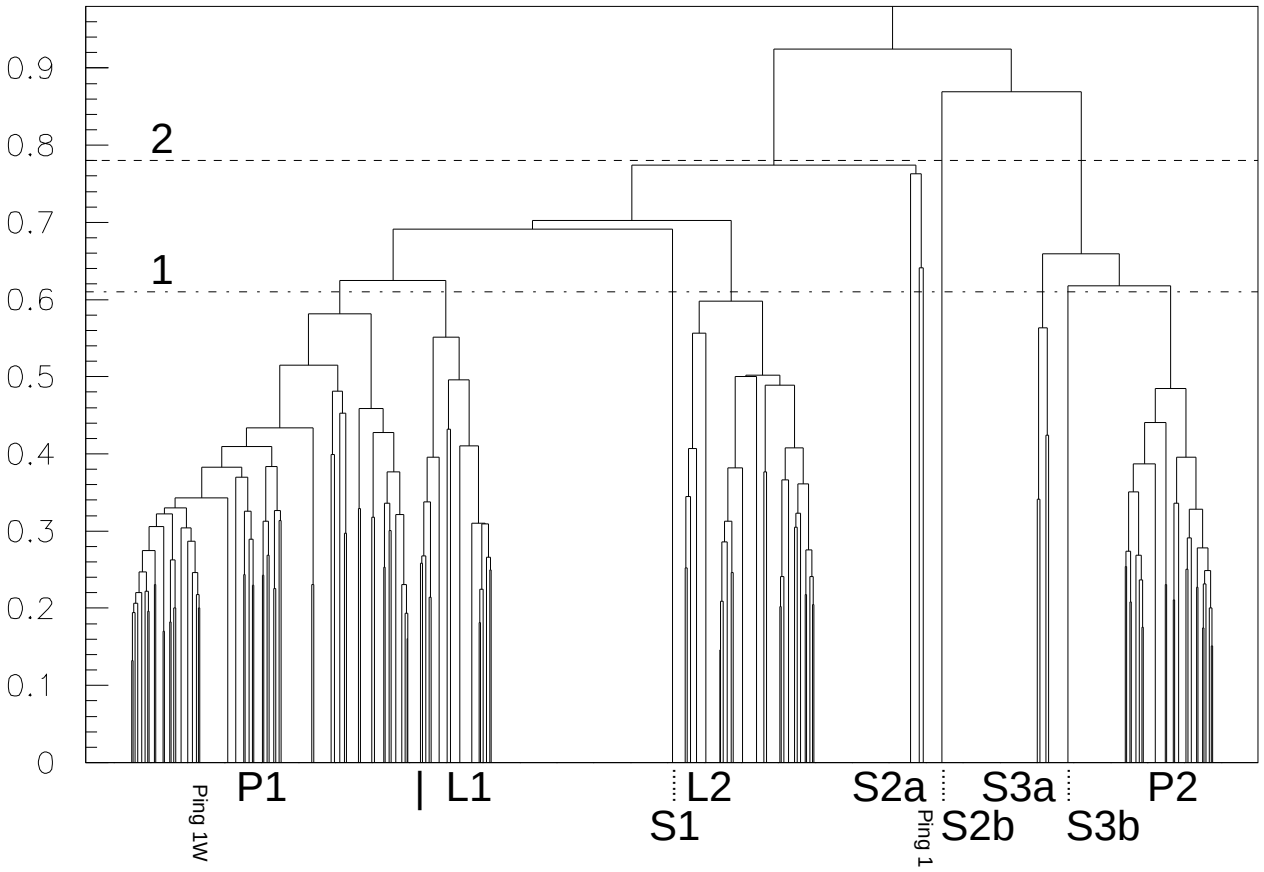

Abbildung II.5: Die "linksrheinschen" Proben

Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Bild II.4. Die Hauptbüschel sind durch den ersten Buchstaben des hauptsächlichen Fundortes und eine Nummer gekennzeichnet. Bei Clusteranalysen werden diese klar abtrennbaren Büschel dann als eigenständige Gruppen betrachtet. Einzelproben und aus wenigen Proben bestehende Büschel, die erst bei großem Zwischengruppenabstand mit anderen Proben in einem Cluster zusammengefaßt werden, sind "Außenseiter" (S1, S2a, S2b, S3a, S3b).
Die Abschätzung, ab wann Cluster "signifikant" sind, ist eines der großen Probleme der meisten Clusteranalysen. Eine deutliche Trennung der vier bezeicheten Hauptbüschel erfolgt hier, wenn man die Trennlinie bei einem Zwischengruppenabstand von etwa 0.61 legt (Linie 1). Alle diese Trennlinie schneidenden senkrechten Striche werden dann als selbständige Cluster oder als Singles betrachtet. Damit sieht es so aus, als hätte man eine Möglichkeit gefunden, Pingsdorf und Langerwehe zu trennen und zusätzlich an jedem der Orte zwei Elementmuster zu etablieren. Die Abschätzung der Präzision über Standards (siehe Text) allerdings führt zu einer Trennlinie bei 0.78 (Linie 2), womit nur noch die Trennung des rechten Pingsdorfclusters und eines Singles (S2b = Brhl 3a) vom Rest übrig bleibt. Zum gleichen Ergebnis führt in diesem Beispiel auch die Abschätzung der Präzision über Wiederholungsmessungen an der separat gekennzeichneten Probe Ping 1 (Wiederholungsmessung ist Ping 1W, siehe Anhang A.1) Erst die Verbindungslinie unmittelbar unterhalb von Linie 2 vereinigt die beiden Zweige, in denen sich die beiden Analyseergebnisse von Ping 1 befinden.

hinzugefügt. In Abbildung II.4 sind dies die mit "C" bzeichneten 9 Proben, die sich zwar von den Keramikproben sehr unterscheiden, selbst aber eine homogene Gruppe bilden. Der Wert, bei dem alle 9 Standards zu einer Gruppe zusammengefaßt werden, dient als untere Abschneidegrenze. Wie Abbildung II.5 zeigt, ist damit die suggerierte Unterteilung in vier größere Gruppen hinfällig. Das gleiche Ergebnis liefert auch die einzige vorhandene Wiederholungsmessung von Keramik innerhalb dieses Datensatzes: die mit zusätzlichen zwei Punkten gekennzeichnete Probe taucht einmal in der rechten und einmal in der linken Hälfte des Bildes auf, die Höhe der Verbindungslinie zwischen beiden Ästen ist fast gleich der von den Standards vorgegebenen Abschneidegrenze.

Obwohl die hier beschriebene Methode der Präzisionsabschätzung naheliegend ist, sind Anwendungen davon außerhalb der Bonner Arbeitsgruppe nicht bekannt. Sie hat allerdings auch Nachteile:

a. Archäologische Proben sollen immer möglichst zerstörungsfrei analysiert werden. Deshalb ist die Entnahme von doppelt soviel Probenmaterial nicht immer wünschenswert.

b. Jede Wiederholungsmessung blockiert einen Platz, der sonst einer neuen Probe zufallen würde (bei Analysemethoden, die weniger Aufwand als die INAA erfordern, spielt das aber keine Rolle).

c. Wünschenswert ist immer mehr als eine Wiederholungsmessung von der gleichen Scherbe, um zufällige Übereinstimmungen auszuschließen.

d. Wird die Präzisionsabschätzung über Standards gemacht, spielt die Zusammensetzung der Standards eine Rolle, da auch sie die Datentransformation des Gesamtdatensatzes mit beeinflussen. Der Standard sollte deshalb den Proben so ähnlich wie möglich gewählt werden, was aber aus praktischen Gründen oft nicht möglich ist.

e. Die Abweichung von Wiederholungsmessungen kann durch Kontaminationen bei der Probenherstellung zustande kommen. Dann wird die Abschneidegrenze zu hoch gelegt, wenn die Kontamination nicht erkannt wird. Weder die hierarchische Clusteranalyse noch die meisten anderen der in diesem Kapitel diskutierten Methoden allerdings bieten zum Erkennen von Kontaminationen eine Möglichkeit. Mehr zur Erkennung von Kontaminationen findet sich in Kapitel VIII.

Bei hierarchischen Clusterverfahren muß neben einem Abstandsmaß (ein Unähnlichkeitsmaß genügt bereits) noch ein "Clusterkriterium" gewählt werden, das angibt, wie der Abstand (die Unähnlichkeit) zwischen zwei Clustern definiert wird. Während der Abstand zwischen zwei Einzelproben lediglich vom gewählten Maß abhängt, muß zwischen zwei Clustern oder einem Cluster und einer Einzelprobe immer auch entschieden werden, ob die Unähnlichkeit vom Mittelpunkt des Clusters ("Centroid"), von dem der Einzelscherbe oder dem anderen Cluster "nächsten" Mitglied ("Single Linkage") oder gar von dem dem anderen Cluster fernsten Mitglied ("Complete Linkage") gemessen wird.

Übersichten über die gebräuchlichsten hierarchischen Clusterkriterien und ihre Eigenschaften finden sich beispielsweise in [Sne73], [Mur87] und [Lam89]. Während zur Ausreißererkennung oft die Single Linkage-Methode verwendet wird (Abbildung II.6), ist für die eigentliche Gruppierung das Average Linkage-Verfahren im Gebrauch, wo der Abstand zwischen zwei Clustern der Mittelwert aller Abstände der jeweiligen Mitglieder ist, und die nach ihrem Erfinder benannte Ward-Methode [War63], die beim Gruppieren dafür sorgt, daß der quadratische Abstand aller Clustermitglieder zu ihren Clustermittelpunkten zu jedem Zeitpunkt möglichst klein bleibt. Dies hat zur Folge, daß der Zwischengruppenabstand zwischen zwei Clustern immer möglichst groß, die Trennung also optimal ist. Aus diesen Gründen wird in der neueren Literatur im allgemeinen die Ward-Methode empfohlen [Mur87].

Aufgrund der Struktur der hierarchischen Cluster-Algorithmen werden bei etablierten Computerprogrammen (z. B. [Wis84]) nur die Unähnlichkeiten oder Abstände zwischen allen Paaren von Einzelproben zu Beginn des Clusterprogrammes berechnet und gespeichert. Anschließend werden aus diesen die Unähnlichkeiten oder Abstände zwischen aus mehreren Proben bestehenden Clustern mit der "Formel von Lance und Williams" [Lan66] [Lan67] [Mur87] auf der Basis der Einzelprobenunähnlichkeiten oder –abständen ermittelt. Bei Verfahren, die auf der Annahme von Clustermittelpunkten beruhen (z. B. Centroid und Ward) werden konsistente Werte nur aus Abstandsmaßen mit einer Norm $\|\cdot\|$ erhalten, da der Begriff "Mittelpunkt" (für den Mittelpunkt $\overline{\mathbf{x}}$ wird $\sum_i \|\overline{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_i\|$ minimal) mit einem Unähnlichkeitsmaß allein nicht definiert ist. Deshalb wird allgemein von der Verwendung von Unähnlichkeitsmaßen in Verbindung mit Centroid-Verfahren oder Ward-Methode abgeraten [Sne73] [Wis84].

Ein weiteres Problem der Vielfalt bei Clusterkriterien ist, daß die Ergebnisse – je nach gewählter Methode – beachtlich differieren können. Während Abbildung II.4 mit der Average Linkage-Methode erzeugt wurde, ist in Abbildung II.6 das Single Linkage- und in Abbildung II.7 das Ward-Verfahren benutzt worden.

Wie aus dem Vergleich der Abbildungen hervorgeht, ist das Ergebnis durchaus nicht immer übereinstimmend (bis auf klare Fälle). Bei der Verwendung von hierarchischen Clustermethoden zur Gruppensuche wird daher empfohlen, mehr als einen Algorithmus zu verwenden und nach übereinstimmenden Ergebnissen zu suchen [Eve74]. Ein Beispiel dafür sind die 30 Proben der rechten Gruppe "P2" (+S3a und S3b nach der oberen Abschneidegrenze) in Abb. II.5 bzw. "B" in Abb. II.7, die von beiden Algorithmen weitgehend erkannt wird[4]. Allerdings läßt sich ohne Mühe ein Verfahren angeben, wo auch das nicht der Fall ist (z.B. Single Linkage, Abbildung II.6).

Oft wird auch die fixe Klassifikation als Schwachpunkt aller hierarchischen Clusterkriterien genannt: eine einmal in einen Zweig gruppierte Probe kann zu einem späteren Zeitpunkt nicht mehr umgruppiert werden, selbst, wenn dies von den Daten her sinnvoll wäre. Die meisten hierarchischen Clusteralgorithmen messen sogar die Dissimilarität zwischen verschiedenen Clustern so, daß

[4] In Gruppe B ist es allerdings eine Scherbe mehr, die in Abbildung II.5 in L2 enthalten ist.

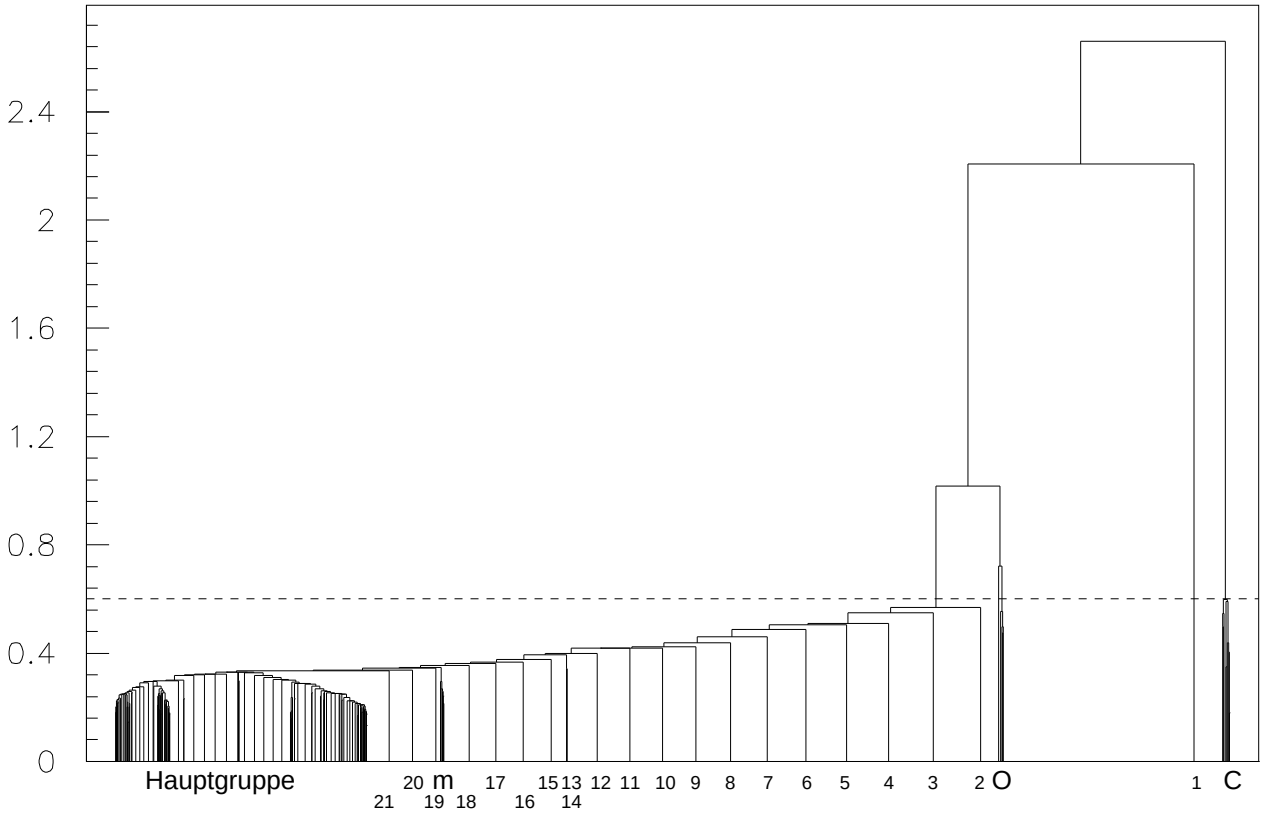

Abbildung II.6: Mit Single Linkage-Methode erzeugtes Dendrogramm

Die gleichen Daten wie in den vorangegangen Abbildungen, aber mit Single Link-Verfahren gruppiert. Auf den ersten Blick unterscheidet sich das Bild deutlich von Abbildung II.4, fast alle Proben sind links in dem mit "Hauptgruppe" bezeichneten Büschel zusammengefaßt, nur die (auch mit der bereits in Abschnitt II.1.2 vorgestellten PCA erkennbaren) Gruppen "m", "O" und die Standards "C" sind klar getrennt. Die 21 numerierten Einzelproben (Zuordnung siehe Anhang A.2) werden (ohne die Berücksichtigung der Standards) als Ausreißer gefunden, was die Verwendung des Single Linkage-Verfahrens für diesen Zweck illustriert. Die Standards liefern hier allerdings eine hohe Abschneidegrenze (gestrichelte Linie), die fast alle Ausreißer und die (zwischen den mit "19" und "18' bezeichneten Proben liegende) Gruppe m mit der Hauptgruppe vereinigt. Lediglich "1" (das ist die Paffrather Scherbe) und die Ofenwandungen O bleiben separiert. Daher ist es auch nicht sinnvoll, den in der Hauptgruppe selbst enthaltenen Unterstrukturen hier noch eine Bedeutung beizulegen.

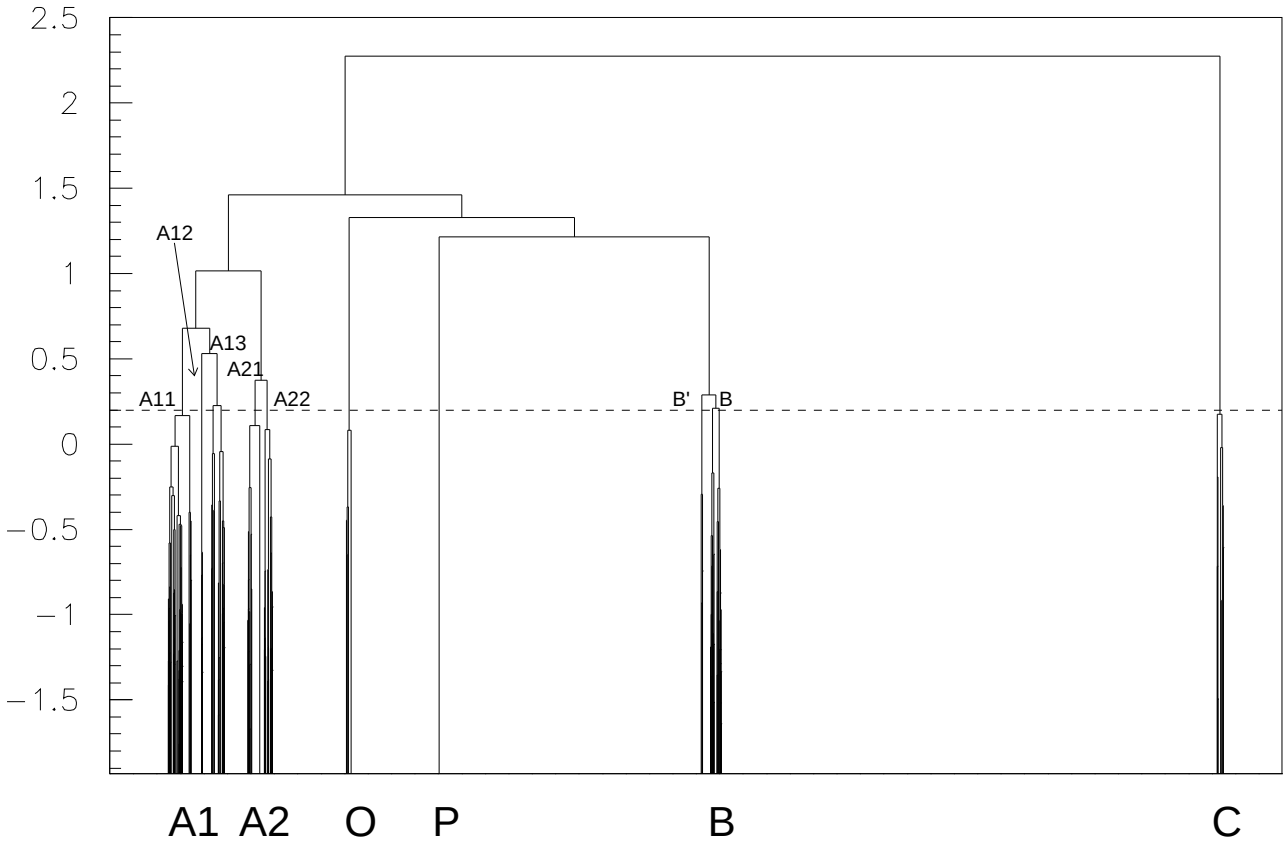

Abbildung II.7: Mit Ward-Methode erzeugtes Dendrogramm

Dargestellt ist wieder der gleiche Datensatz wie in den Abbildungen II.4 bis II.6. Anstelle von Average Linkage wurde als Clusterkriterium die Ward-Methode verwendet. Da sich die Zwischengruppenabstände während des Clusterprozesses über mehrere Größenordungen erstrecken, sind auf der Ordinate die dekadischen Logarithmen dieser Werte aufgetragen.

'C' kennzeichnet wieder die neun Standards, 'P' die Paffrather Scherbe und 'O' die Ofenwandungen. Die gestrichelte Linie ist die aus den Standards ermittelte untere Abschneidegrenze (siehe Text). 'A1', 'A2' und 'B' sind in diesem Dendrogramm deutlich getrennte Gruppen. Bemerkenswert ist, daß B fast die gleichen Proben enthält wie die rechte Gruppe (S3a, S3b, P2) in Abb. II.5, lediglich eine Probe aus B liegt dort in L2. A2 enhält hauptsächlich Proben aus Langerwehe, A1 hauptsächlich (aber nicht nur) Proben aus Pingsdorf. Diese Gruppen sind aber nicht mit Gruppen der Abbildung II.5 identisch. Obwohl A1, A2 und B aus mehreren Büscheln bestehen, die von der durch die Standards vorgegebene Abschneidelinie geschnitten werden (A11, A12, A13, A21, A22 ,B'und B), ist diese Trennung nicht signifikant, da die beiden Messungen der gleichen Scherbe (siehe Abb. II.5) in verschiedenen Zweigen von A1 liegen. Hier liefern die Standards also (zumindest für A1) eine zu tiefe Abschneidegrenze. Die in Abbildung II.4 mit 'S4' bezeichnete Probe ist in A2 enthalten, wird also nicht als Single erkannt. Die Ward-Methode neigt allerdings generell dazu, von Ausreißern "gestört" zu werden ([Pol86] [Lam89]).

Wie bei allen Bildern dieses Abschnittes ist die Zuordnung der Einzelproben im Anhang A.2 gegeben.

sie mit jeder Gruppierung zwischen allen verbleibenden Clustern zumindest nicht abnimmt (Monotoniekriterium, [Sne73]), eine Eigenschaft, die für eine eindeutige hierarchische Clusterung wünschenswert ist und eine stabile Gruppierung ohne Umsetzen impliziert. Aber auch nicht monotone Verfahren wie das Centroid-Verfahren (ein Beispiel ist im Abschnitt X.2 gegeben) erlauben kein Umgruppieren von Einzelscherben mehr.

Hierarchische Verfahren werden wegen der Möglichkeit der graphischen Veranschaulichung und den – verglichen mit der PCA – bereits fast fertig klassifizierten Daten auch bei der Gruppierung von Multielementdaten in der Archäologie recht häufig eingesetzt. Generelle Überblicke über die Einsatzgebiete und zugleich Hinweise auf methodische Fehler finden sich z. B. in [Pol83], [Pol86]. Auch bei den hierarchischen Clusterverfahren gilt (wie bei der PCA), daß die Hinzunahme neuer Proben eine Änderung des erzeugten Dendrogramms und damit entsprechende Interpretationsschwierigkeiten bewirken kann.

II.2.3 Partitionierende Clusterverfahren

Der oben erwähnte Nachteil der fixen Klassifikation fordert neben der Anwendung allein hierarchischer Verfahren oft noch eine zweite Stufe der "Nachbesserung" bei der Gruppenbildung. Einen guten Überblick über die Methoden gibt [Eve74]. Dabei wird – ähnlich wie bei der Ward-Methode (s. o.) – im allgemeinen eine quadratische Abweichung minimiert. Zunächst wird eine bestimmte Gruppenanzahl vorgegeben. Jedes Mitglied des Datensatzes wird aufgrund bestimmter Anfangsannahmen (zum Beispiel durch eine hierarchische Clusteranalyse) einer Gruppe zugeordnet, auch eine rein zufällige Verteilung der Mitglieder am Anfang ist möglich.

Bezeichne $\mathbf{S_T}$ die Gesamtvarianzmatrix des Datensatzes, $\mathbf{S_W}$ die "Innergruppenvarianzmatrix" und $\mathbf{S_B}$ die "Zwischengruppenvarianzmatrix" mit:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{T} &= \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{n_i}(\mathbf{x}_{ij}-\overline{\mathbf{x}})^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}_{ij}-\overline{\mathbf{x}}) \\
\mathbf{S_T} &= \frac{1}{n-1}\mathbf{T} \\
\mathbf{W} &= \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{n_i}(\mathbf{x}_{ij}-\overline{\mathbf{x}}_i)^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}_{ij}-\overline{\mathbf{x}}_i) \\
\mathbf{S_W} &= \frac{1}{n-k}\mathbf{W} \\
\mathbf{B} &= \sum_{i=1}^{k} n_i\cdot(\overline{\mathbf{x}}_i-\overline{\mathbf{x}})^{\mathbf{t}}(\overline{\mathbf{x}}_i-\overline{\mathbf{x}}) \\
\mathbf{S_B} &= \frac{1}{k-1}\mathbf{B} \qquad \text{(II.4)}
\end{aligned}
$$

Die $\mathbf{x}$ sind dabei die m-dimensionalen Datenvektoren, der Index ij bezeichnet die j-te Probe in der i-ten Gruppe. Die $\overline{\mathbf{x}}_i$ sind die Gruppen- und $\overline{\mathbf{x}}$ ist der Gesamtmittelwert. n_i kennzeichnet die Anzahl der Mitglieder von Gruppe i. k ist

die Gesamtanzahl der Gruppen und n die Gesamtanzahl der Proben. Die Matrizen $\mathbf{T}$, $\mathbf{W}$ und $\mathbf{B}$ sind die nicht auf Proben- bzw. Gruppenanzahl reduzierten Varianz-Kovarianz-Matrizen (in der Literatur manchmal auch die "Summe der Quadrate und Kreuzprodukte"-Matrizen genannt, siehe z. B. [Mar79]). Mit den eingeführten Matrizen gilt (z. B. [Mar79]):

$$\mathbf{T} = \mathbf{B} + \mathbf{W} \tag{II.5}$$

Da $\mathbf{T}$ und $\mathbf{S_T}$ durch die Daten fest vorgegeben sind, wird versucht, durch einen Iterationsprozeß die Datenpunkte so von einer Gruppe zur anderen zu sortieren ("Relocation"), daß eine Fehlerquadratsumme minimiert wird, d. h., irgendeine durch $\mathbf{S_W}$ gegebene Größe. Dies bedeutet gleichzeitig eine Maximierung dieser Größe bei $\mathbf{S_B}$ und damit eine möglichst gute Separation der Gruppen. Analog zu den hierarchischen Verfahren ist auch hier eine weitere Reduzierung der Gruppenanzahl möglich. Ist die "beste" Einteilung aller Proben in die Gruppen erst einmal gefunden, werden die beiden Gruppen mit dem geringsten gegenseitigen Abstand zusammengefaßt und das gesamte Verfahren wiederholt. Dabei können einzelne Proben dann aber ihre Gruppenzugehörigkeit wechseln, was bei den hierarchischen Verfahren nicht möglich war.

Die einfachste zu minimierende Größe ist die Spur von $\mathbf{W}$ (die Summe der Diagonalelemente) oder die (über den festen Faktor $\frac{1}{n-k}$) damit verbundene Spur von $\mathbf{S_W}$. Da (II.5) auch für die Spuren dieser Matrizen gilt, bedeutet dies gleichzeitig eine Maximierung der Spur von $\mathbf{B}$. Bei archäologischen Datensätzen wird diese einfache Methode oft verwendet (siehe z. B. [Dor75] und [Kha87] sowie dort zitierte Werke). Sie ist das partitionierende Gegenstück des Ward-Verfahrens und wird in der englischsprachigen Literatur auch als "k-means" Methode bezeichnet (es wird mit den Mittelpunkten von k Clustern gearbeitet).

Andere zu optimierende Größen sind die Determinante von $\mathbf{W}$ und die Spur von $\mathbf{W^{-1}B}$ (letztere ist zu maximieren). Im Gegensatz zum Spur-$\mathbf{W}$-Kriterium beziehen sie auch Nebendiagonalelemente der Matrizen mit ein und berücksichtigen damit Korrelationen zwischen den Variablen (hier: Konzentrationen der gemessenen chemischen Elemente). Darüber hinaus sind sie – im Gegensatz zu allen anderen Kriterien dieses Abschnittes – unabhängig von regulären linearen Transformationen der Datenpunkte[5].

Für alle partitionierenden Verfahren spielt der Rechenaufwand eine erhebliche Rolle, sobald die Datensätze aus mehr als einigen wenigen Punkten bestehen, da die Anzahl $M(n,k)$ der Möglichkeiten, n Proben in k (nicht leeren) Gruppen anzuordnen, gegeben ist durch [Seb84]:

$$M(n,k) = \frac{1}{k!}\sum_{i=1}^{k}\binom{k}{i}(-1)^{k-i}i^n \approx \frac{k^n}{k!} \text{ für große } n.$$

[5]Beweis für $\|\mathbf{W}\|$ z. B. in [Seb84], die Determinante ändert sich nur um einen nur transformationsabhängigen Faktor. Für Spur $\mathbf{W^{-1}B}$ erfolgt der Beweis hier: Sei $\mathbf{M}$ reguläre Transformation aller Datenpunkte $\mathbf{x}_i$ mit $\mathbf{y}_i = \mathbf{M}\mathbf{x}_i + \mathbf{y}_0$. Dann gilt für die beiden Matrizen $\mathbf{W}_\mathrm{y}^{-1} = {}^\mathrm{t}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{W}_\mathrm{x}^{-1}\mathbf{M}^{-1}$ und $\mathbf{B}_\mathrm{y} = \mathbf{M}\mathbf{B}_\mathrm{x}^\mathrm{t}\mathbf{M}$, und Spur $\mathbf{W}_\mathrm{y}^{-1}\mathbf{B}_\mathrm{y}$ = Spur $({}^\mathrm{t}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{W}_\mathrm{x}^{-1})(\mathbf{B}_\mathrm{x}^\mathrm{t}\mathbf{M})$ = Spur $(\mathbf{B}_\mathrm{x}^\mathrm{t}\mathbf{M})({}^\mathrm{t}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{W}_\mathrm{x}^{-1})$ = Spur $\mathbf{B}_\mathrm{x}\mathbf{W}_\mathrm{x}^{-1}$ = Spur $\mathbf{W}_\mathrm{x}^{-1}\mathbf{B}_\mathrm{x}$.

Diese Zahl erreicht sehr schnell astronomische Werte. Um auch nur 20 Proben in drei Gruppen anzuordnen, gibt es 3 485 735 828 Möglichkeiten. Die "beste" Lösung zu finden, scheitert daher an der Größe der Aufgabe[6]. Iterativ arbeiten die partitionierenden Verfahren deshalb so, daß sie von der gegebenen Anfangsgruppierung ausgehen und jeden Datenvektor einzeln durch alle Gruppen hindurchprobieren. Für eine der Gruppen wird diese Fehlerquadratsumme minimal, und in dieser Gruppe wird die Probe zunächst belassen. Da die Gruppenzusammensetzung sich in jedem Schritt ändern kann, muß daß Verfahren mehrfach hintereinander mit allen Proben des Datensatzes durchprobiert werden. Erst wenn keine Umgruppierungen mehr auftreten, ist ein zumindest lokales Minimum der Fehlerquadratsumme gefunden und damit eine "lokal optimale" Gruppierung. Es ist bisher keine Möglichkeit bekannt, festzustellen, ob dies auch die optimal beste Gruppierung ist. Einige Autoren (z. B. [Pol86]) empfehlen daher, mit verschiedenen Anfangsgruppierungen zu starten und unter den erhaltenen Endresultaten das mit der geringsten Fehlerquadratsumme auszuwählen.

In Tabelle II.1 ist für die Beispieldaten eine Spur $\mathbf{S_W}$ -Minimierung gezeigt. Nach dem hierarchischen Clusterverfahren mit der Ward-Methode erfolgen hier nur wenige Umgruppierungen, zumeist zwischen den beiden ohnehin benachbarten Gruppen A1 und A2 (siehe Abbildung II.7). Dies liegt daran, daß bereits bei der Ward-Methode mittels einer Fehlerquadratminimierung gruppiert wird, die Ergebnisse also durchaus vergleichbar sind. Von den bisher diskutierten Verfahren sind die Ward-Methode und die partitionierenden Clusterverfahren die einzigen, die (wie hier über die Fehlerquadratminimierung, allgemeiner über Eigenschaften der Matrix $\mathbf{W}$) die Struktur von bereits gebildeten Gruppen berücksichtigen. Bei den partitionierenden Verfahren wird die durch $\mathbf{W}$ ausgedrückte Kovarianzstruktur innerhalb einer Gruppe allerdings für alle Gruppen als gleich angenommen. Wie weiter unten und in späteren Abschnitten noch diskutiert wird, ist diese Annahme bei der Herkunftsbestimmung nicht nur nicht sinnvoll, sondern meistens auch nicht erfüllt.

Ein unter Anwendern durchaus nicht zu unterschätzendes Problem der partitionierenden Verfahren ist, daß sie keine einfache graphische Darstellung der Daten erlauben. Aus diesem Grund ist auch in Tabelle II.1 nur ein Schema angegeben. Ein wesentlich größeres Manko ist allerdings noch, daß a priori eine Gruppenanzahl angenommen werden muß, selbst, wenn sukzessive Gruppierungen mit mehreren vorgegebenen Gruppenanzahlen hintereinander vorgenommen werden. Da bei Herkunftsbestimmungen nicht von vornherein klar ist, wie viele verschiedene Fingerabdrücke im Datenmaterial enthalten sind, ist diese Methode für die Gruppierung dieser Daten nicht ohne weitere Hilfestellung zu gebrauchen. Zwar gibt es analog zur hierarchischen Clusteranalyse einige phänomenologische Verfahren, die versuchen, die "beste" Anzahl der Gruppen abzuschätzen, aber diese liefern für reale Datensätze ebenfalls keine

[6] Eindrucksvoll dargestellt wird das Problem von [Bis88], die eine ältere Bemerkung aufgreifen und wie folgt zitieren: "In theory, of course, the problem is simple, to quote Dr. Idnozo Hcahsror-Tenib, that super galactian hypermetrician who appeared in Thorndike's 1953 Presidential address to the Psychometric society, 'Is easy. Finite number of combinations. Only 563 billion billion billion. Try all. Keep best.' "

Tabelle II.1: Relocation am Beispiel der Pingsdorfer Keramik

Die Daten sind die gleichen wie in den Abbildungen II.4 – II.7. Die aus der Abbildung II.7 erhaltene Gruppierung (A1, A2, B und O, siehe dort) wurde als Vorgabe gewählt, die nicht in einer dieser Gruppen enthaltene Paffrather Probe wurde weggelassen. Die Tabelle zeigt den Fortschritt der Umgruppierung über zwei Iterationen, im dritten (hier nicht mehr dargestellten) Iterationsschritt erfolgt keine Umgruppierung mehr, so daß ein Minimum der verwendeten Fehlersumme (hier Spur $\mathbf{S_W}$) erreicht ist. $\sum$ kennzeichnet die Anzahl der Proben in den Gruppen, + und – geben an, wie viele Proben während eines Iterationsschrittes zu einer Gruppe hinzukommen bzw. aus ihr entfernt werden. Ein Iterationschritt umfaßt das sukzessive Durchprobieren aller Proben durch alle Gruppen. Bereits nach einem Schritt hat sich die Fehlersumme dem gefundenen Minimum bis auf 0.03 % genähert. Allerdings stellt sich sowohl die Frage, ob das Minimum ein globales ist als auch, ob die angenommene Anzahl von 4 Gruppen korrekt ist. Lediglich das Ofenwandungsmaterial läßt sich hier – wie auch in allen anderen bisher gezeigten Beispielen – immer klar trennen. Die Zuordnung der Einzelproben zu den Gruppen und die umgruppierten Proben sind in Tabelle A.2 im Anhang A.2 angegeben. Um gegenüber Abbildung II.7 konsistent zu bleiben, wurden zur Autoscaling-Transformation auch die hier nicht dargestellte Paffrather Probe und die CFA-Standards mit herangezogen.

	$\sum$	1. Iteration			2. Iteration			$\sum$
	Start	+	–	$\sum$	+	–	$\sum$	Ende
A1	72	1	6	67	1		68	68
A2	33	5	2	36		1	35	35
B	31	2		33			33	33
O	5			5			5	5
Spur $\mathbf{S_W}$	3.744	3.653			3.652			3.652

eindeutigen Entscheidungen [Eve74] und werden überdies stark von vorhandenen Ausreißern im Datensatz beeinflußt. Bei der Herkunftsbestimmung von Keramik werden deshalb partitionierende Verfahren, hauptsächlich die Spur-$\mathbf{S_W}$-Methode, meistens nur als Verbesserung einer angenommenen oder anders erzeugten Gruppierung verwendet. Die anderen beiden oben erwähnten Methoden sind erheblich rechenintensiver[7] (das mag ein Grund für ihre Meidung bis in die achtziger Jahre hinein sein).

Ein Beispiel für die Gruppierung eines größeren Datensatzes (464 Proben) mit der Spur $\mathbf{W}$-Methode allein gibt [Kha87]. Allerdings stellt die Autorin fest, daß die Methode eindeutige Ergebnisse weder für die Gruppenanzahl noch für die Unterteilung der Proben in Gruppen liefert. Für eine Untergruppe ihres Datensatzes verwendet die Autorin noch das Spur $\mathbf{W^{-1}B}$-Kriterium. Die Ergebnisse weichen ziemlich von der mit dem ersten Verfahren erzielten Gruppierung ab.

II.3 Diskriminanzanalyse

Eng mit dem Spur $\mathbf{W^{-1}B}$-Kriterium bei partitionierenden Clusterverfahren verwandt ist die Diskriminanzanalyse (DA). Die Methode selbst ist kein Clusterverfahren. Sie kann nicht verwendet werden, um aus unsortierten Daten Gruppen zu bilden. Allerdings ist sie sehr wohl in der Lage, etablierte Strukturen zu unterscheiden und auf der Basis dieser Unterscheidung weitere Proben des Datensatzes zu sortieren. Die DA wird in den meisten Lehrbüchern der multivariaten Statistik beschrieben, z. B. [Mar79]. Eine umfassende praktische Einführung gibt [Ahr81], die speziellen Einsatzmöglichkeiten bei der Herkunftsbestimmung sind in [Pol86] enthalten.

Bei der DA wird zunächst die Anzahl der Variablen reduziert. Insofern ist sie ein dimensionsreduzierendes Verfahren. Der Unterschied zu den im Abschnitt II.1 geschilderten Verfahren ist der, daß bei der DA bereits Gruppen von Datenpunkten gegeben sein müssen. Die Mittelpunkte von k Gruppen spannen im m-dimensionalen Hyperraum eine (höchstens) $k-1$-dimensionale Hyperebene auf[8]. Bei der DA wird davon ausgegangen, daß alle Unterscheidungs- und Zuweisungsprobleme des Datensatzes in diese Hyperebene übertragen werden können. Die von Null verschiedenen Eigenvektoren der Zwischengruppenkovarianzmatrix $\mathbf{B}$ liegen alle innerhalb der Hyperebene und können dort als Koordinatenachsen dienen. Um zusätzlich die mittlere Innergruppenstreuung zu berücksichtigen und damit Achsen zu erhalten, entlang denen die Zwischengruppenstreuung in Einheiten der Innergruppenstreuung maximal wird, werden nicht die Eigenvektoren von $\mathbf{B}$, sondern von $\mathbf{W^{-1}B}$ bestimmt. Diese Eigenvektoren sind orthogonal bezüglich der $\mathbf{W}$-Norm (d.h. $\mathbf{e_i W e_k} = 0$ für Eigenwerte $\lambda_i \neq \lambda_k$). Eine Darstellung der Datenvektoren in dem von den (bezüglich $\mathbf{W}$, siehe Abschnitt II.2.1) normierten Eigenvektoren aufgespannten Raum liefert

[7] Sie erfordern die Inversion von $m \times m$ Matrizen, was bei typischerweise $m = 25$ immer auch mit einer numerischen Ungenauigkeit verbunden ist.

[8] Die Dimension kann auch geringer sein. Beispielsweise können drei Gruppenmitten auf einer Geraden liegen.

daher Punktwolken mit mittlerer Innergruppenkovarianzmatrix $\mathbf{I}$ (Einheitsmatrix). Die (Eigenvektor)-Achsen können wie bei der PCA nach absteigenden Eigenwerten sortiert werden. Wie dort gibt die Größe des Eigenwertes bezüglich deren Gesamtsumme den Anteil der ausgedrückten Varianz an, im Unterscheid zur PCA ist dies hier allerdings nicht die Gesamtvarianz, sondern die Zwischengruppenvarianz in Einheiten der Innergruppenvarianz.

Die Darstellung in den den größten Anteil der Zwischengruppenvarianz enthaltenden Achsen dient mehreren Zwecken. Einmal wird die Gruppenseparation graphisch dargestellt. Andererseits können noch nicht zugeordnete Proben $\mathbf{x_U}$ durch die DA einer Gruppe zugeordnet werden. Dies geschieht, indem die Abstände zwischen Probe und Gruppenmittelwerten in den neuen Koordinaten ("kanonischen Variablen", "nichtelementare Diskriminanzmerkmale") $\mathbf{z}$ berechnet werden. Sind die Eigenvektoren zu den – gemäß allgemeiner Konvention – nach absteigender Größe durchnumerierten Eigenwerten $\lambda_1, \ldots, \lambda_{k-1}$ mit $\mathbf{e_1}, \ldots, \mathbf{e_{k-1}}$ bezeichnet, so sind die kanonischen Variablen $\mathbf{z_x}$ eines Probenvektors $\mathbf{x}$ gegeben durch

$$\mathbf{z_x} = {}^{\mathrm{t}}\mathbf{E}\,\mathbf{x}\,, \tag{II.6}$$

mit $\mathbf{E} = (\mathbf{e_1} \vdots \ldots, \vdots \mathbf{e_{k-1}})$ als $m \times (k-1)$-Matrix. Der berechnete Abstand d_{dis} zum Mittelwert $\mathbf{y_l}$ der Gruppe l ist dann

$$d_{\mathrm{dis}} = \sqrt{(\mathbf{z_x} - \mathbf{z_{y_l}})^2}\,. \tag{II.7}$$

Aus dem für jede Gruppe berechneten Abstand wird das l ausgesucht, für das d_{dis} am kleinsten ist[9]. Dieser Gruppe wird die Probe dann zugeordnet[10]. In den kanonischen Variablen taucht keine Skalierungsmatrix wie $\mathbf{B}$ oder $\mathbf{W}$ mehr direkt auf. Werden daher zwei kanonische Variablen in gleichem Maßstab gegeneinander aufgetragen, so geht direkt aus dem graphischen Abstand eines Punktes zu den Gruppenmittelpunkten hervor, zu welcher der Punktwolken er gehört.

Abbildung II.8 zeigt ein derartiges Diagramm, allerdings in der üblichen Form mit unterschiedlicher Achsenskalierung, um das Bild nicht zu sehr entlang der "meistdiskriminierenden" Variablen auszudehnen. Bei Untersuchungen, bei denen die Anzahl der Klassen von vornherein festliegt und ein Objekt anhand seiner Merkmale zugeordnet werden soll, wobei sicher ist, daß es in eine der Klassen gehört, ist die DA sinnvoll. Bei der Gruppierung von Keramik allerdings ist es weder klar, ob die Anzahl der Gruppen, die vorgegeben wird, die richtige ist, noch, ob eine fragliche Probe überhaupt zu einer der vorgegebenen Gruppen gehört. Außerdem bewirkt die durch den Übergang zu kanonischen Variablen

[9] Die Variablen $\mathbf{z}$ erlauben also ohne weitere Transformation eine einfache (auch graphisch darstellbare) Trennung (Diskrimination) zwischen den einzelnen Gruppen, daher auch der Begriff Diskriminanzanalyse.

[10] Das stimmt nur näherungsweise. Die DA beruht auf der T^2-Statistik (siehe das nächste Kapitel) und endlichen Probenanzahlen in allen Gruppen. Eine genaue Rechnung [Mar79] [Ahr81] ergibt, daß statt des Minimums von d_{dis} (II.7) das Minimum von $\sqrt{n_l/(n_l+1)} \times d$, n_l Probenanzahl in Gruppe l, gesucht werden muß. Dies gilt auch für die anderen Erörterungen in diesem Abschnitt, kann in der Praxis aber meist vernachlässigt werden, wenn n_l groß genug ist.

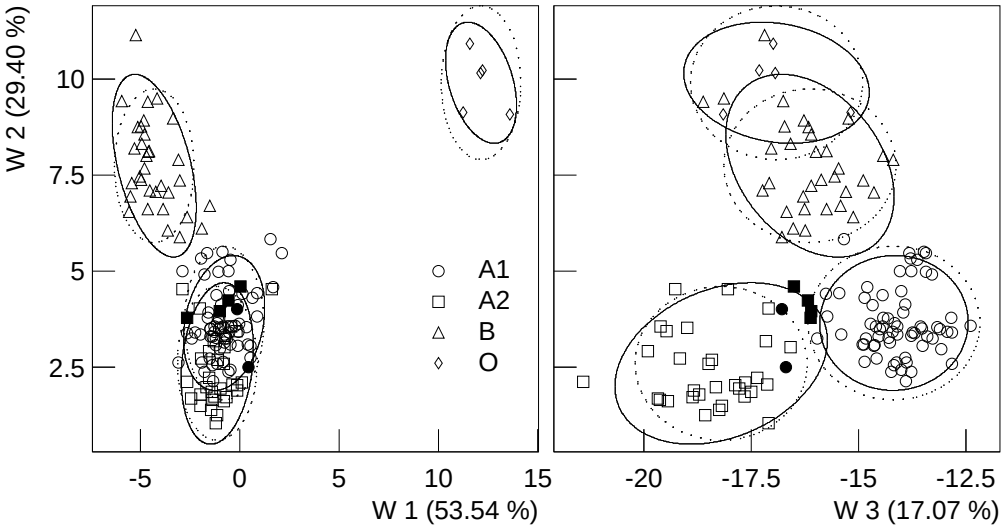

Abbildung II.8: Diskriminanzanalyse

Ergebnis einer Diskriminanzanalyse für die Pingsdorf-Langerwehe-Daten nach der Relocation in Abschnitt II.2.3. Da vier Gruppen angenommen werden, gibt es nur die drei hier dargestellten kanonischen Variablen W1 – W3 (auf der Ordinate ist beide Male W2 aufgetragen). Die Prozentzahl in Klammern gibt den Anteil des jeweiligen Eigenwertes an der Eigenwertgesamtsumme an (hier 16.62). Die Gruppen sind durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die gestrichelten Ellipsen sind die gemittelten 2-σ-Umgebungen um die Gruppenmittelpunkte (aus $\mathbf{W}$ bzw. $\mathbf{S_W}$ ermittelt), die durchgezogenen Linien die davon manchmal beträchtlich abweichenden (Gruppe O) individuellen 2-σ-Umgebungen jeder Gruppe. Die Hauptachsen der gestrichelten Ellipsen sind alle achsenparallel und haben eine Länge von 2 (2-σ-Umgebung), da die Ausrichtung und Skalierung des Koordinatensystems von $\mathbf{W}$ bestimmt wird. Die ausgefüllten Punkte (gut sichtbar im rechten Bild) liegen im in kanonischen Variablen gemessenen Abstand näher bei einer anderen als bei ihrer eigenen Gruppe und müßten deshalb umgruppiert werden. Dies gilt allerdings für einige der A2-Proben (Quadrate) *nicht* bei Berücksichtigung der individuellen 2-σ-Umgebungen. Hier wird das auch im Text angesprochene Problem deutlich, in wie weit gleiche Innergruppenkovarianzmatrizen überhaupt gerechtfertigt sind. Wie auch bei der PCA dominieren die "grob" verschiedenen Proben die wichtigsten Achsen. W1 mit über 50 % der gesamten Zwischengruppenvarianz wird vom Abstand Keramik – Ofennwand bestimmt (die Paffrather Probe ist hier nicht berücksichtigt). Ins Diagramm eingezeichnet läge sie bei W1 ≈ -10 und W2 ≈ 14. Es fällt auf, daß einige Proben (z. B. die A2-Probe ganz links im rechten Bild) ziemlich weit außerhalb der 2-σ Umgebung ihrer Gruppe liegen. Die Diskriminanzanalyse kann auch dazu verwendet werden, festzustellen, ob sie überhaupt zur Gruppe gehören. Siehe dazu den Abschnitt III.7.

Die absoluten Achsenwerte sind bedeutungslos. Sie hängen von der verwendeten Datentransformation (hier: keine) ab und können sich bei linearen Transformationen um eine (für jede Achse andere) Konstante verschieben.

stattfindende Projektion in die von den Gruppenmittelpunkten aufgespannte Hyperebene ein Weglassen jener Komponenten des Probenvektors, die die Probe unter Umständen von allen gegebenen Gruppen gleichermaßen unterscheiden. Selbst Outlier können auf diese Weise in eine Gruppe eingeordnet werden.

Trotz der soeben als unter Umständen falsch beschriebenen Annahmen wird die Diskriminanzanalyse auch bei der Herkunftsbestimmung gern eingesetzt [Jon86], insbesondere, um bereits gebildete Gruppen und ihre Separation zu zeigen. Gegenüber allen bisher diskutierten Methoden hat sie einen entscheidenden Vorteil: sie ist unabhängig von regulären linearen Transformationen wie dem oben beschriebenen Autoscaling-Verfahren und damit nicht auf eine Reskalierung der Daten angewiesen. Werden nämlich die Eigenvektoren der untransformierten Rohdaten $\mathbf{x}$ aus

$$(\mathbf{W}^{-1}\mathbf{B})\mathbf{e_i} = \lambda_\mathbf{i}\mathbf{e_i}$$

berechnet, so liefert eine Transformation der Form

$$\mathbf{x} \longrightarrow \tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{M}\mathbf{x} + \mathbf{x_0}$$

($\mathbf{M}$ reguläre Transformationsmatrix) die Matrizen

$$\tilde{\mathbf{W}} = \mathbf{M}\,\mathbf{W}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{M}$$

und

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{M}\,\mathbf{B}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{M}\,,$$

und die Eigenwertgleichung geht über in

$$({}^{\mathbf{t}}\mathbf{M}^{-1}\,\mathbf{W}^{-1}\,\mathbf{M}^{-1}\,\mathbf{M}\,\mathbf{B}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{M})\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{i} = \tilde{\lambda}_i\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{i}$$

Durch Vergleich mit der oberen Gleichung findet man $\tilde{\lambda}_i = \lambda_i$ und $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{i} = {}^{\mathbf{t}}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{e_i}$. Aus der Transformation für $\mathbf{x}$ folgt für $\tilde{\mathbf{z}}$

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{z}} &= {}^{\mathbf{t}}(\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{1} \vdots \ldots \vdots \tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{k-1})\tilde{\mathbf{x}} \\
&= {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{e_1} \vdots \ldots \vdots \mathbf{e_{k-1}})^{\mathbf{t}}({}^{\mathbf{t}}\mathbf{M}^{-1})(\mathbf{M}\mathbf{x} + \mathbf{x_0}) \\
&= \mathbf{z} + \mathbf{M}^{-1}\mathbf{x_0}\,.
\end{aligned}$$

Dies bedeutet lediglich eine konstante Verschiebung in den kanonischen Variablen, die aber bei der Differenzbildung zwischen zwei Vektoren $\mathbf{z}$ wegfällt.

Wie auch die partitionierenden Clusterverfahren bezieht die DA bei der Gruppenzuweisung die Kovarianzstruktur der Gruppen mit ein, wenn auch nur, wie diese auch, als über alle Gruppen gemittelt und damit für alle Gruppen gleich. Die Abbildung II.8 zeigt neben der in den kanonischen Variablen als Kreisen mit Radius 2 darstellbaren "mittleren" 2-σ-Umgebung (entspricht der Kovarianzstruktur der Matrix $\mathbf{W}$) auch die individuellen 2-σ-Umgebungen nach der Projektion auf die kanonischen Variablen[11]. Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind diese durchaus nicht immer gleich.

[11] Bei kleineren Gruppen ist diese Projektion auf wenige Variablen notwendig, um eine invertierbare individuelle Innergruppenkovarianzmatrix $\mathbf{W}_{\text{ind}}$ zu erhalten. Um eine Kovarianzmatrix invertieren zu können, muß mindestens eine Probe mehr als Variablen gegeben sein, was bezüglich Proben- und Elementanzahl allerdings oft nicht zutrifft, siehe die späteren Kapitel.

Die Diskriminanzanalyse kann auch als Relocationsverfahren eingesetzt werden wie die partitionierenden Clusteranalysen. Anhand der (auch für schon gruppierte Scherben) berechenbaren Abstände d_{dis} aus Gleichung (II.7) kann jede Probe der Gruppe zugeordnet werden, der sie (in den kanonischen Variablen gemessen) am nächsten liegt. Dies muß nicht unbedingt die Gruppe sein, der sie vor Ausführen der Diskriminanzanalyse zugewiesen wurde. Im Beispieldatensatz (Abbildung II.8 und Anhang A.2) werden 6 Proben anderen Gruppen als nach der Relocation des Anschnittes II.2.3 zugewiesen, bei vieren davon wird die durch die Spur-**W**-Methode erfolgte Zuweisungsänderung rückgängig gemacht, wodurch die Problematik der Verläßlichkeit der erzielten Ergebnisse mit einem oder mehreren Gruppierungsverfahren erneut deutlich wird. Bei der DA muß allerdings berücksichtigt werden, daß derartige Umgruppierungen recht selten sind, weil die Zwischengruppentrennung bezüglich der Innergruppenstreuung optimiert wird. Die Innergruppenstreuung **W** wird jedoch mit der Anfangsgruppierung und damit auch den "nicht optimal" klassifizierten Proben in der "falschen" Gruppe berechnet. Die neuen Variablen werden bezüglich dieser als "richtig" angenommenen Gruppierung berechnet, und das führt dazu, daß auch vielleicht falsch klassifizierte Proben durch die von ihnen mitverursachte **W**-Metrik in aller Regel in der Anfangsgruppe bleiben, wenn die Ausgangsgruppierung nicht völlig falsch war. Deshalb sollte die DA nicht als "Bestätigung" einer anders erfolgten Gruppierung verwendet werden. Die 6 Proben im Beispiel werden deshalb umgruppiert, weil bei der Spur **W**-Optimierung im Abschnitt II.2.3 die Nebendiagonalelemente und damit die Kovarianzen nicht berücksichtigt wurden, während hier die Gesamtmatrix **W** eingeht. (Aus dem gleichen Grund sind natürlich auch die Ergebnisse der verschiedenen partitionierenden Verfahren unterschiedlich.)

Eine oft benutzte zusätzliche Eigenschaft der DA ist die Möglichkeit, über die Komponentendarstellung der Eigenvektoren (in den ursprünglichen Konzentrationsvariablen) eine Aussage darüber zu machen, welche Elemente entlang einer (kanonischen Variablen-)Achse am meisten diskriminierend sind. Ein naheliegender Ansatz wäre, die Elemente nach ihren Komponenten in den Eigenvektoren als beitragend zu klassifizieren, der Beitragsanteil des Elementes j zur kanonischen Variable i wäre dann einfach $e_{ij}^2/|\mathbf{e_i}|^2$. Diese Darstellung ist jedoch nicht nur transformationsabhängig, sondern (sofern nicht alle Konzentrationswerte in denselben Größenbereich transformiert werden wie beim Autoscaling) auch noch abhängig vom Absolutbetrag der jeweiligen Elementkonzentration. Um den gleichen Beitrag zu einer kanonischen Variable zu erhalten, muß die jeweilige Komponente des Eigenvektors um so höher sein, je kleiner die Absolutkonzentration des Elementes ist. Die Angabe der vorher durchgeführten Transformation ist daher essentiell bei der Angabe der Elementanteile in den kanonischen Variablen.

Da die "tatsächlich" diskriminierenden Elemente (auf deren Messung besonderer Wert gelegt werden sollte) von erheblichem Interesse sein können, wird hier eine (in der Literatur bisher nicht diskutierte) Betrachtungsweise vorgeschlagen, die sinnvolle Werte liefert und von diagonalen "Skalen"-Transformationen (die Matrix **M** enthält keine Nebendiagonalelemente) unabhängig ist. Dies sind Transformationen, durch welche der Konzentrations-

wert jedes Elementes unabhängig von allen anderen mit einem Faktor multipliziert und gegebenfalls noch um eine Konstante verschoben wird, z. B. die bereits mehrfach erwähnte Autoscaling-Transformation. Andere als diese Transformationen zu betrachten ist meist nicht sinnvoll, da (auch aus geochemischen Gründen) die interessanten Größen die Elementkonzentrationen selbst und nicht irgendwelche Linearkombinationen von ihnen sind.

Wird $\mathbf{W}$ zerlegt in $\mathbf{W} = \mathbf{W_S}\,\mathbf{W_C}\,\mathbf{W_S}$ mit $W_{S,jj} = \sqrt{W_{jj}}$ der Innergruppenstreuung des Elementes j, $\mathbf{W_S}$ Diagonalmatrix, so ist $\mathbf{W_C}$ die Innergruppenkorrelationsmatrix, die unter Skalentransformationen invariant bleibt. Werden nun statt der Komponenten von $\mathbf{e_i}$ die Komponenten von $\mathbf{W_S}\,\mathbf{e_i}$ zum Ausdrücken des Beitrages eines Elementes zur entsprechenden kanonischen Variable verwendet, so ist diese Darstellung unabhängig von Transformationen der beschriebenen Form[12] und liefert darüber hinaus für alle Elemente vergleichbare Werte, indem die den absoluten Konzentrationswerten (ungefähr) umgekehrt proportionalen Einträge in $\mathbf{e_i}$ mit den den absoluten Konzentrationswerten (ungefähr) proportionalen Innergruppenstreuungen multipliziert werden.

Das vorgeschlagene Ersetzen von $\mathbf{e}$ durch eine mit einer Matrix $\mathbf{Z}$ transformierte Form $\mathbf{Z}\,\mathbf{e}$ ist nicht auf $\mathbf{W_S}\,\mathbf{e}$ beschränkt (obwohl dies vielleicht am sinnvollsten ist, weil auf Innergruppenabstände normiert wird). Auch andere Matrizen, die wie $\mathbf{W}$ transformiert werden und eine Bedeutung im Datensatz haben, können verwendet werden, z. B. $\mathbf{T}$. Dies entspricht der Elementbelegung nach dem Autoscaling-Verfahren. Die verwendete Transformation sollte deshalb bei der Angabe der diskriminerenden Elemente immer mit angegeben werden[13]. Die Tabelle II.2 zeigt den Vergleich der Komponentenbeiträge für die Achse W1 aus Abbildung II.8.

Insgesamt ist die DA (abgesehen von ihren fehlenden Gruppierungseigenschaften) ein vielseitig verwendbares Datenanalyseinstrument, das auch noch nützliche Nebeninformationen liefert. Darüber hinaus ist sie auch als Filter brauchbar, wie in Abschnitt III.7 noch erläutert wird. Dennoch hat auch sie einige Schwächen, nämlich die oben erwähnten zugrundeliegenden Annahmen einer richtigen vorgegebenen Gruppenanzahl und einer gemeinsamen Kovarianzmatrix sowie der Annahme, den Zuweisungsprozeß auf wenige Variablen einschränken zu können. Umfassender Gebrauch der DA bei der Herkunftsbestimmung findet sich in [Jon86].

[12] $\mathbf{e_i}$ wird bei diagonalen Transformationen mit $\mathbf{M^{-1}}$ transformiert, $\mathbf{W_S}$ mit $\mathbf{M}$.

[13] Bei in Bonn durchgeführten Rechnungen werden statt $\mathbf{T}$, $\mathbf{W}$ und $\mathbf{B}$ $\mathbf{S_T}$, $\mathbf{S_W}$ und $\mathbf{S_B}$ verwendet. Da es sich dabei aber nur um einen zusätzlichen Faktor in der Transformation handelt und die vorgeschlagene Form der Elementbelegung skaleninvariant ist, sind die Ergebnisse die gleichen.

Tabelle II.2: Elementweise Beiträge zur ersten kanonischen Variablen nach verschiedenen Berechnungsverfahren
Angegeben sind die Standardgruppierungselemente in Bonn. Die im Gewichtsprozentbereich liegenden Werte von Fe, K und Ti werden hier (wie generell in der Bonner Arbeitsgruppe) als durch 10000 (Umrechnungsfaktor Gew.-% zu ppm) dividiert behandelt. Damit werden sie in den Zahlenbereich der Spurenelemente transformiert. Bei den Rohdaten dominieren in den Komponenten Elemente mit kleinen Zahlenwerten (Lu, Ta, Tb). Durch die Transformation aller Elemente in den gleichen Zahlenbereich (Autoscaling) liefern insbesondere Sb und immer noch Tb große Beiträge. Die vorgeschlagene Berechnungsmethode über die Skalierung der Eigenvektoren mit $\mathbf{W_S}$ schließlich liefert noch Sc als stark beitragendes Elemente. Zwischen den beiden letzten Skalierungsarten sind die Unterschiede nicht so groß, da bereits die Autoscaling-Transformation für alle Elemente ungefähr vergleichbare absolute Zahlenwerte liefert.

Element	Mittelwert des Datensatzes (ppm)	Beitrag zu $\mathbf{e_1}$ in %		
		Rohdaten	Autoscaling	$\mathbf{W_S}$-Skalierung
Ce	92.43	0.00	0.23	0.34
Co	8.68	0.00	0.52	0.47
Cr	158.01	0.00	1.78	2.63
Cs	20.74	0.00	0.17	0.44
Eu	1.32	2.47	3.23	3.61
Fe	2.20	0.09	1.17	0.71
Hf	6.89	0.10	1.74	5.55
K	1.84	1.33	0.73	3.45
La	48.16	0.00	0.00	0.00
Lu	0.46	26.62	3.50	1.60
Nd	35.30	0.00	2.21	3.19
Ni	47.84	0.00	0.50	0.60
Rb	140.44	0.00	0.17	0.69
Sb	1.42	4.61	28.04	10.02
Sc	18.41	0.08	12.44	17.98
Sm	6.32	0.00	0.07	0.22
Ta	1.67	21.16	5.62	16.85
Tb	0.78	39.19	22.48	13.54
Th	15.26	0.00	0.38	1.67
Ti	0.61	2.00	0.10	0.35
U	3.57	0.07	0.70	0.46
W	3.24	0.35	1.02	2.17
Yb	3.16	1.85	9.52	6.09
Zn	71.13	0.00	2.33	3.38
Zr	284.24	0.00	1.20	3.84

II.4 Direkter Vergleich der Daten

Um die in den letzten Abschnitten geschilderten Probleme von Dimensionsreduzierung, Datentransformation, Clustermethoden und Clusterkriterien zu umgehen, bevorzugen einige Arbeitsgruppen den direkten Vergleich von gemessenen Elementkonzentrationen. Insbesondere von Perlman und den aus seiner Schule hervorgegangenen Labors wird dies als die einzig sichere Art der Gruppierung angesehen [Far77], da Datenmanipulationen wie die oben geschilderten Gruppierungen vortäuschen oder bestehende Zusammengehörigkeiten auflösen können. Die Wahl des "besten" Clusterverfahrens beispielsweise kann beeinflußt werden durch a priori Annahmen, z. B., indem der Gruppierung, die die ursprüngliche archäologische Annahme am besten reproduziert, der meiste Glauben geschenkt wird.

Verglichen mit den statistischen "Paketverfahren" der letzten Abschnitte wird beim direkten Vergleich der Daten keine Gruppierung von irgendeinem Algorithmus geliefert, sondern jede Einzelprobe muß vom Bearbeiter anhand ihrer Zahlenwerte gruppiert werden. Dies ist für die Zuweisung von Einzelproben zu bereits etablierten Gruppen noch möglich (siehe Tabelle II.3), zumal hier eine einfache graphische Darstellung naheliegt (siehe Abb. II.9). Bereits bei der Betrachtung von Tabelle II.3 wird aber klar, daß der notwendige Vergleich von vielen Zahlenkolonnen zumindest sehr arbeitsaufwendig, daneben aber auch extrem langweilig und somit durch ungenaues Arbeiten auch fehlerträchtig sein kann.

Muß auch noch von Einzelscherben ausgegangen werden, so müssen zunächst die einzelnen Analyseergebnisse untereinander verglichen werden, um zumindest eine Vorsortierung zu erhalten (siehe Tabelle II.4). Dieses Verfahren ist noch mühsamer als die Zuweisung zu bereits bestehenden Gruppen. Insgesamt gestattet der direkte Vergleich der Daten aber im Gegensatz zu allen bisher geschilderten etablierten Methoden auch die Einbeziehung der Meßunsicherheiten in die Gruppenbildung (man wird auf die Übereinstimmung von präzise gemessenen Elementen mehr Wert legen als auf die von weniger präzise gemessenen). Darüber hinaus können Messungen einzelner Elemente, die bei sonst in ihren Konzentrationen übereinstimmenden Proben differieren, erkannt und unter Umständen als Kontamination verworfen werden (siehe das Beispiel in Tabelle II.3). Diese Möglichkeit bietet keines der "Paketverfahren" PCA und Clusteranalyse. Gerade bei wegen der begrenzten Materialmenge oft nicht wiederholbaren Messungen an archäologischem Material ist es aber wichtig, erratische Meßwerte bereits in einem frühen Stadium der Herkunftsbestimmung auszuschließen. Ein Beispiel für die Erkennung von "verdächtigen" Meßwerten ist auch in [Far77] gegeben.

Ein wichtiger, bisher nur in Abschnitt II.2.1 kurz erwähnter Punkt sind nicht vorhandene Daten. In Tabelle II.4 beispielsweise fehlen für die Probe mit der Laborbezeichnung Ping 13 einige aus kurzlebigen Nukliden bestimmte Elemente. Dieser Fall kann eintreten, wenn es aus irgendwelchen Gründen (Schaden an der Meßapparatur, nicht rechtzeitiges Eintreffen der bestrahlten Proben vom Reaktor) nicht möglich ist, alle Messungen einer Meßreihe durchzuführen. Sicher als fehlerhaft erkannte Elementkonzentrationen (z. B. wegen Kontamina-

tion) müssen ebenfalls von der Gruppierung ausgeschlossen werden. Das führt dazu, daß es in fast jedem Datensatz Proben gibt, deren Fingerabdruck Lücken ("Nulldaten") aufweist. Eine Wiederholungsmessung verbietet sich manchmal wegen Materialmangels. Ist darüber hinaus eine Kontamination bereits bei der Probennahme erfolgt, so ist auch das unter Umständen noch vorhandene Material für eine weitere Tablette unbrauchbar. Wenn die Scherbe dann nicht oder nur schwer erneut zugänglich ist (bei Grabungen im Ausland der Fall, wenn die Proben bereits auf der Grabung genommen wurden), muß auf jeden Fall das Beste aus den vorhandenen Daten gemacht werden. Während beim hier geschilderten direkten Vergleich dies kein Problem darstellt (man ignoriert die in einer Probe fehlenden Daten beim Vergleich auch in den anderen Proben), müssen bei der Hauptkomponentenanalyse diese Proben oder diese Elemente entweder ganz weggelassen werden (!) oder die fehlenden Elementkonzentrationen werden durch die Mittelwerte aller vorhandenen Konzentrationen des entsprechenden Elements im Datensatz ersetzt. Hierarchische Clusterverfahren mit ihrer breiten Auswahl an (Un)Ähnlichkeits- und Abstandsmaßen werden von Nulldaten kaum beeinflußt, wenn die gewählte Distanz entsprechend mit der Anzahl berücksichtigter Elemente skaliert wird (siehe Abschnitt II.2.1). Dies bedeutet, daß der Unterschied in den fehlenden Elementkonzentrationen zweier Proben gleich dem Mittel der Unterschiede der vorhandenen ist, eine Annahme, die der Bearbeiter in der Regel auch beim direkten Datenvergleich macht. Bei partitionierenden Clusterverfahren mit ihrer festen Summe von Inner- und Zwischengruppenkovarianzmatrizen wird die Berechnung der Fehlersummen erheblich kompliziert, da fehlende Daten nicht einfach durch den Mittelwert des Clusters, in dem die Probe augenblicklich gruppiert ist, angenähert werden können: Die als fest angenommene Gesamtkovarianzmatrix würde sich mit einem Wechsel einer nulldatenbehafteten Probe von einem Cluster zum anderen ändern. Sind nicht zu viele Nulldaten involviert, so kann diese Änderung in der Praxis allerdings meist vernachlässigt werden, ein zwar mathematisch nicht völlig sauberes, aber brauchbares Verfahren.

Trotz der geschilderten Vorteile ist der Aufwand, der beim direkten Vergleich getrieben werden muß, offenbar ein Grund für viele Arbeitsgruppen, fertige Statistikpakete zu bevorzugen und dann Elemente, deren Konzentrationswerte für einige Proben fehlen, überhaupt nicht mit in die Rechnung einzubeziehen [Att77]. Weiter wird oft angeführt, daß der elementweise Vergleich der Daten es nicht gestattet, Beziehungen (Korrelationen) zwischen den einzelnen Elementen zu berücksichtigen [Pol86]. Diese Problematik wird im Abschnitt II.5 noch weiter erläutert. Insgesamt ist die Methode des direkten Vergleiches bei der Gruppierung von allen hier vorgestellten diejenige, die die speziellen Probleme von Multielementdaten am besten handhaben kann. Allerdings sind ihr durch den erforderlichen Aufwand natürliche Grenzen gesetzt. Im größten Teil dieser Arbeit wird aber beschrieben, wie durch computergestützte Algorithmen dieser Aufwand auf ein zulässiges Maß reduziert werden kann.

Tabelle II.3: Direkter Vergleich von Gruppenwerten mit Einzelproben am Beispiel der Pingsdorfer Keramik.
Die Mittelwerte M, Streuungen σ und relative Streuungen (σ in % von M) von 29 Elementkonzentrationen der Proben innerhalb der Gruppe B sind dargestellt, daneben die gemessenen Konzentrationen $x \pm \sigma_x$ dieser Elemente in zwei Proben des Datensatzes sowie deren statistische Meßfehler in % von x.
Bei genauer Betrachtung der Zahlen erkennt man, daß fast alle Werte der Probe Ping 15 innerhalb der 1σ-Umgebung der Gruppe B liegen. Th und Hf liegen innerhalb der 2σ-Umgebung und lediglich der Wert von W erscheint abnorm hoch. Die Scherbe Ping 15 wäre also sicher der Gruppe B zuzuordnen, der W-Wert wahrscheinlich als Kontamination anzusprechen. (Der tatsächlich gemessene Wert von W in Ping 15 ist 3.01, der Wert wurde lediglich heraufgesetzt, um die Erkennung von Kontaminationen zu demonstrieren.)
Für Lgw 12 dagegen liegen 7 Elemente (As, Ca, Cs, Fe, K, Rb und Ti) außerhalb der 3σ-Umgebung von B, weitere 4 (Hf, Lu, Ta und Zr) außerhalb der 2σ-Umgebung. Diese Probe ist damit sicher kein Mitglied der Gruppe B.

	Gruppe B				Ping 15				Lgw 12			
Elem.	M_B	$\pm$	σ_B	(%)	x	$\pm$	σ_x	(%)	x	$\pm$	σ_x	(%)
As	6.94	$\pm$	4.67	67.	10.5	$\pm$	0.1	0.6	40.8	$\pm$	0.1	0.3
Ba	278.	$\pm$	54.	19.	290.	$\pm$	29.	9.8	322.	$\pm$	23.	7.2
Ca%	0.36	$\pm$	0.14	40.	0.31	$\pm$	0.15	49.	0.85	$\pm$	0.48	56.
Ce	90.7	$\pm$	9.1	10.	92.5	$\pm$	1.2	1.3	86.0	$\pm$	1.2	1.4
Co	5.22	$\pm$	2.26	43.	5.15	$\pm$	0.08	1.5	7.51	$\pm$	0.08	1.0
Cr	167.	$\pm$	18.	11.	172.	$\pm$	1.	0.7	139.	$\pm$	1.	0.7
Cs	17.0	$\pm$	2.5	14.	18.9	$\pm$	0.2	0.8	28.5	$\pm$	0.2	0.6
Eu	1.23	$\pm$	0.16	13.	1.30	$\pm$	0.03	2.3	1.19	$\pm$	0.03	2.5
Fe%	1.43	$\pm$	0.35	24.	1.25	$\pm$	0.01	0.7	2.63	$\pm$	0.01	0.4
Hf	8.34	$\pm$	1.13	14.	7.09	$\pm$	0.08	1.2	5.00	$\pm$	0.07	1.4
K %	1.35	$\pm$	0.24	18.	1.26	$\pm$	0.01	0.7	2.24	$\pm$	0.03	1.4
La	47.9	$\pm$	4.0	8.3	48.8	$\pm$	0.1	0.2	45.9	$\pm$	0.1	0.2
Lu	0.44	$\pm$	0.04	8.7	0.41	$\pm$	0.01	3.2	0.37	$\pm$	0.01	3.9
Na%	0.10	$\pm$	0.02	22.	0.10	$\pm$	0.00	1.3	0.11	$\pm$	0.00	2.5
Nd	34.0	$\pm$	4.3	13.	36.9	$\pm$	2.1	5.8	33.6	$\pm$	1.8	5.3
Ni	38.2	$\pm$	12.2	32.	28.6	$\pm$	8.5	30.	42.9	$\pm$	8.5	20.
Rb	105.	$\pm$	17.	17.	104.	$\pm$	2.	2.0	182.	$\pm$	3.	1.4
Sb	1.17	$\pm$	0.30	25.	1.18	$\pm$	0.09	7.7	1.02	$\pm$	0.07	7.3
Sc	15.1	$\pm$	1.6	10.	15.8	$\pm$	0.0	0.2	17.7	$\pm$	0.0	0.1
Sm	5.75	$\pm$	1.75	30.	5.53	$\pm$	0.02	0.4	5.31	$\pm$	0.02	0.4
Ta	2.01	$\pm$	0.19	9.5	1.93	$\pm$	0.06	3.1	1.60	$\pm$	0.04	2.7
Tb	0.73	$\pm$	0.09	13.	0.73	$\pm$	0.03	3.9	0.65	$\pm$	0.02	3.8
Th	15.8	$\pm$	1.0	6.2	17.0	$\pm$	0.1	0.5	14.3	$\pm$	0.1	0.5
Ti%	0.74	$\pm$	0.08	10.	0.78	$\pm$	0.03	3.9	0.50	$\pm$	0.05	9.2
U	3.16	$\pm$	0.35	11.	3.06	$\pm$	0.06	2.0	3.53	$\pm$	0.07	1.9
W	3.19	$\pm$	0.43	14.	6.01	$\pm$	0.08	1.3	3.11	$\pm$	0.14	4.4
Yb	3.14	$\pm$	0.27	8.8	2.88	$\pm$	0.05	1.9	2.60	$\pm$	0.05	1.8
Zn	51.8	$\pm$	13.7	26.	46.0	$\pm$	1.9	4.1	53.4	$\pm$	1.8	3.4
Zr	340.	$\pm$	49.	14.	302.	$\pm$	25.	8.3	209.	$\pm$	24.	11.

(Konzentrationswerte in ppm oder (für Ca, Fe, K, Na, Ti) in %).

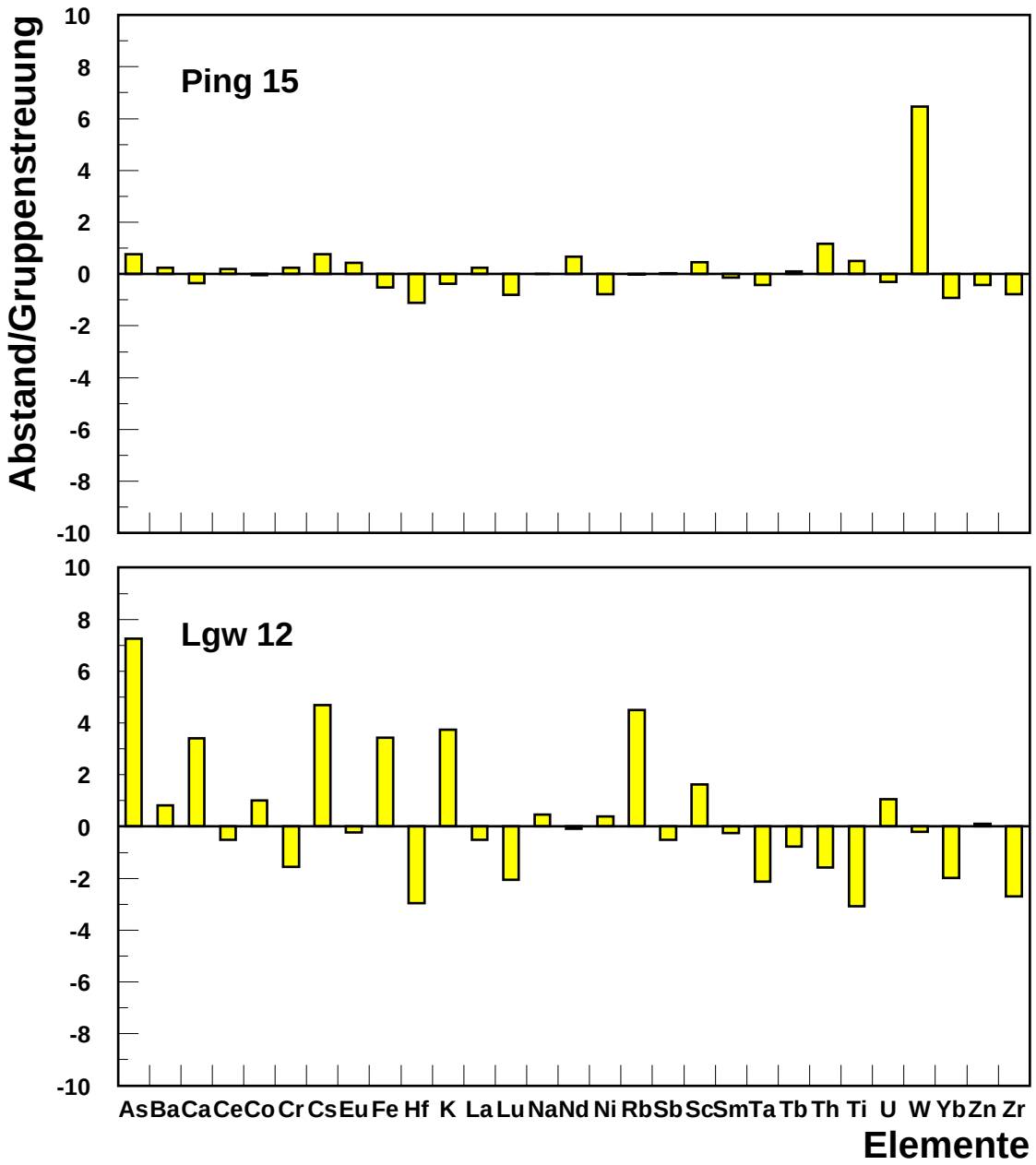

Abbildung II.9: Direkter Vergleich von Gruppenwerten mit Einzelproben: Graphische Darstellung.
Dieselben Daten wie in Tabelle II.3, dargestellt als Balkendiagramm. Aufgetragen ist die Abweichung des Konzentrationswertes der Einzelprobe vom Gruppenmittelwert in Einheiten der Gruppenstreuung $(x-\mathrm{M})/\sigma$. Gruppenmitglieder werden damit sofort erkannt, da ihre Abweichungsbalken nur in Ausnahmefällen länger als 2 sein sollten. Auch die Nichtzugehörigkeit von Lgw 12 fällt hier auf einen Blick auf. Daneben wird die Erkennung von möglicherweise fehlerhaft bestimmten Elementen erleichtert (W in der Probe Ping 15, siehe auch Tabelle II.3). Obwohl durch diese einfache Graphik das langwierige Zahlenstudium der Tabellen weitgehend beseitigt wird, sind Anwendungen außerhalb der Bonner Arbeitsgruppe für die Herkunftsbestimmung bisher nicht bekannt.

Tabelle II.4: Direkter Vergleich von Einzelproben.

Die Darstellung entspricht der der Tabelle II.3. Sind keine Gruppen gegeben, muß durch Betrachtung der Einzelwerte versucht werden, ähnliche Proben zu finden. Durch Betrachten der Zahlen ist zu erkennen, daß Ping 13 und Ping 15 in einigen Elementen innerhalb von 1 % des Wertes übereinstimmen (Sc, Th, U, Zr) und die Konzentrationswerte von Lgw 12 auch bei vielen anderen Elementen zum Teil erheblich von denen der beiden Pingsdorfer Proben abweichen (Ca, Co, Cs, Fe, Hf, Rb, Sb, Ta, Ti). Allerdings decken sich bei einer Reihe der seltenen Erden die Konzentrationswerte von Ping 13 und Lgw 12 besser als die von Ping 13 und Ping 15. Deshalb wird man die beiden Pingsdorf-Proben erst dann zusammen gruppieren, wenn weitere Scherben mit ähnlichen Elementmustern auftauchen, die sich insgesamt gut von Lgw 12 unterscheiden lassen.

Zu erwähnen ist noch, daß es – bedingt durch einen Ausfall der Meßapparatur – vorkommen kann, daß einige Elemente nicht bestimmt werden können (hier bei Ping 13 simuliert). Die damit verbundene Problematik wird im Text diskutiert.

	Lgw 12				Ping 13				Ping 15			
Elem.	x	$\pm$	σ_x	(%)	x	$\pm$	σ_x	(%)	x	$\pm$	σ_x	(%)
As	40.8	$\pm$	0.1	0.3		nicht bestimmt			10.5	$\pm$	0.1	0.6
Ba	322.	$\pm$	23.	7.2	207.	$\pm$	28.	14.	290.	$\pm$	29.	9.8
Ca%	0.85	$\pm$	0.48	56.	0.27	$\pm$	0.15	56.	0.31	$\pm$	0.15	49.
Ce	86.0	$\pm$	1.2	1.4	85.6	$\pm$	1.2	1.4	92.5	$\pm$	1.2	1.3
Co	7.51	$\pm$	0.08	1.0	5.03	$\pm$	0.08	1.5	5.15	$\pm$	0.08	1.5
Cr	139.	$\pm$	1.	0.7	156.	$\pm$	1.	0.7	172.	$\pm$	1.	0.7
Cs	28.5	$\pm$	0.2	0.6	18.6	$\pm$	0.2	0.8	18.9	$\pm$	0.2	0.8
Eu	1.19	$\pm$	0.03	2.5	1.17	$\pm$	0.03	2.4	1.30	$\pm$	0.03	2.3
Fe%	2.63	$\pm$	0.01	0.4	1.15	$\pm$	0.01	0.7	1.25	$\pm$	0.01	0.7
Hf	5.00	$\pm$	0.07	1.4	7.97	$\pm$	0.09	1.1	7.09	$\pm$	0.08	1.2
K %	2.24	$\pm$	0.03	1.4		nicht bestimmt			1.26	$\pm$	0.01	0.7
La	45.9	$\pm$	0.1	0.2	45.6	$\pm$	0.1	0.2	48.8	$\pm$	0.1	0.2
Lu	0.37	$\pm$	0.01	3.9	0.39	$\pm$	0.01	3.3	0.41	$\pm$	0.01	3.2
Na%	0.11	$\pm$	0.00	2.5		nicht bestimmt			0.10	$\pm$	0.00	1.3
Nd	33.6	$\pm$	1.8	5.3	35.1	$\pm$	2.1	5.9	36.9	$\pm$	2.1	5.8
Ni	42.9	$\pm$	8.5	20.	30.6	$\pm$	8.3	27.	28.6	$\pm$	8.5	30.
Rb	182.	$\pm$	3.	1.4	100.	$\pm$	2.	2.0	104.	$\pm$	2.	2.0
Sb	1.02	$\pm$	0.07	7.3	1.15	$\pm$	0.09	8.0	1.18	$\pm$	0.09	7.7
Sc	17.7	$\pm$	0.0	0.1	15.8	$\pm$	0.0	0.2	15.8	$\pm$	0.0	0.2
Sm	5.31	$\pm$	0.02	0.4	5.37	$\pm$	0.02	0.4	5.53	$\pm$	0.02	0.4
Ta	1.60	$\pm$	0.04	2.7	1.87	$\pm$	0.06	3.1	1.93	$\pm$	0.06	3.1
Tb	0.65	$\pm$	0.02	3.8	0.68	$\pm$	0.03	4.2	0.73	$\pm$	0.03	3.9
Th	14.3	$\pm$	0.1	0.5	16.9	$\pm$	0.1	0.5	17.0	$\pm$	0.1	0.5
Ti%	0.50	$\pm$	0.05	9.2	0.68	$\pm$	0.03	4.5	0.78	$\pm$	0.03	3.9
U	3.53	$\pm$	0.07	1.9	3.04	$\pm$	0.06	2.0	3.06	$\pm$	0.06	2.0
W	3.11	$\pm$	0.14	4.4		nicht bestimmt			6.01	$\pm$	0.08	1.3
Yb	2.60	$\pm$	0.05	1.8	2.67	$\pm$	0.05	1.9	2.88	$\pm$	0.05	1.9
Zn	53.4	$\pm$	1.8	3.4	60.8	$\pm$	2.0	3.3	46.0	$\pm$	1.9	4.1
Zr	209.	$\pm$	24.	11.	306.	$\pm$	25.	8.1	302.	$\pm$	25.	8.3

(Konzentrationswerte in ppm oder (für Ca, Fe, K, Na, Ti) in %).

II.5 Weitere Probleme

Einige spezielle Probleme insbesondere der "Paketlösungen" Hauptkomponentenanalyse (PCA), Clusteranalyse (CA) und Diskriminanzanalyse (DA) wurden bereits erwähnt, beispielsweise die Nulldatenbehandlung. Insbesondere die von Datensatz abhängige Reskalierung ist bei CA und PCA als eines der "Hauptübel" zu erkennen. Viele Arbeitsgruppen (z. B. [Har76], [Pol86]) sind dazu übergegangen, statt der reskalierten Konzentrationswerte die Logarithmen der ursprünglichen Werte zu verwenden. Haben innerhalb eines Datensatzes die Konzentrationen der verschiedenen Elemente alle ungefähr die gleiche relative Streuung $\sigma_{T,j}/\overline{x}_j (\approx \sigma_{T,j,\log})$, so wird eine weitere Reskalierung damit ganz überflüssig. Die Transformation auf die Logarithmen selbst ist fest und unabhängig von der Gesamtzusammensetzung des Datensatzes. Meist jedoch trifft auch für die logarithmierten Konzentrationswerte die Annahme gleicher relativer Streuungen nicht zu. Damit dann nicht die "wild" streuenden Werte, die oft die mit geringster Präzision gemessenen sind, die Gruppierung dominieren, muß dennoch reskaliert werden, und der Vorteil der Logarithmentransformation entfällt wieder. Bei der Clusterbildung verschieben sich durch das Rechnen mit Logarithmen die Mittelwerte. Das arithmetische Mittel der Logarithmen entspricht (nach Rücktransformation) dem geometrischen Mittel der Werte selbst. Werden im Verlauf der Gruppierung Methoden verwendet, die eine bestimmte Verteilung (z. B. Normalverteilung) der Daten zugrunde legen, geht bei der logarithmischen Transformation diese Annahme auf die Logarithmen der Daten über. Diese Problematik wird – auch im Zusammenhang mit den Methoden der folgenden Kapitel – weiter unten noch einmal diskutiert (siehe Kapitel IX).

Ein weiters Problem, das auch die Methode des direkten Vergleiches betrifft, ist die (geo)chemische Beziehung der einzelnen vermessenen Elemente untereinander. In den meisten Formeln, insbesondere den für Ähnlichkeit oder Abstand bei der hierarchischen CA, wird jeder Konzentrationswert als gleichwertige unabhängig Variable betrachtet, was in einem noch nicht strukturierten Datensatz auch gerechtfertigt ist [Sne73]. Die verwendeten Variablen werden durch die Möglichkeiten der verwendeten Analysentechnik begrenzt.

Bedingt durch weitgehend gleiches chemisches Verhalten zweier Elemente kann der Fall eintreten, daß ein hoher Konzentrationswert des einen einen ebenso hohen Wert des anderen Elementes impliziert oder umgekehrt, auch innerhalb einer Referenzgruppe. Das gilt insbesondere für die Seltenen Erden[14]. Obwohl die meisten dieser Elemente mit der NAA gut meßbar sind, werden viele davon bei der Gruppierung manchmal vernachlässigt [Per69], weil ihr gleiches Verhalten statt zweier unabhängiger Variablen im euklidischen Abstand (II.1) eher die Verdoppelung des Beitrages einer einzigen bedeutet. In der geochemischen Terminologie werden solche Elemente als "korreliert" bezeichnet. Eine negative ("Anti-")Korrelation zwischen zwei Elementen ist ebenfalls vorstellbar, beispielsweise, wenn innerhalb einer Lagerstätte durch Umwelteinflüsse (z. B. Auswaschungen) ein "mobiles" Element durch ein chemisch ähnliches ersetzt

[14] Dies sind die auch als Lanthaniden bezeichneten Elemente mit Z=58 – 71. Manchmal zählt man auch Lanthan selbst (Z=57) noch dazu.

wird. Dies ist oft bei den Alkalimetallen, insbesondere den als Hauptbestandteilen im Ton in Gewichts% enthaltenen K und Na der Fall.

Der Begriff "Korrelation" entspricht dem auch in der Mathematik verwendeten. Die gegenseitige "Korrelation" zweier Variablen j und k innerhalb eines Datensates oder einer Gruppe von Vektoren wird durch den Korrelationskoeffizienten ρ_{jk} ausgedrückt:

$$\rho_{jk} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{ij} - \overline{x}_j)(x_{ik} - \overline{x}_k)}{\sigma_j \sigma_k}$$

(Falls die Mittelwerte und die Streuungen aus den Daten errechnet werden, steht vor der Summe $1/(n-1)$). Für aus realen Daten berechnete Korrelationskoeffizienten wird oft die Bezeichnung r verwendet, während ρ den Korrelationskoeffizienten der Grundgesamtheit kennzeichnet. Der Wert von ρ liegt zwischen -1 (perfekte negative Korrelation, alle Datenpunkte liegen auf einer Geraden mit negativer Steigung) und 1 (perfekte positive Korrelation, alle Datenpunkte liegen auf einer Geraden mit positver Steigung). Zur ausführlicheren Diskussion siehe die einführenden Lehrbücher über Statistik, z. B. [Bev69] [Bra81], und für die Herkunftbestimmung [Har76].

Alle bisher diskutierten Gruppierungsverfahren berücksichtigen Korrelationen nur dort, wo explizit eine gesamte Kovarianzmatrix in der Formel steht, also $\mathbf{S_T}$ bei der PCA und die Matrizen $\mathbf{T}$, $\mathbf{B}$ und $\mathbf{W}$ bei den partitionierenden Verfahren[15] und der DA. Korrelationen beim direkten Vergleich der Daten zu berücksichtigen ist ausgesprochen mühsam und wurde bisher nicht praktiziert. Stattdessen wurde von als hochkorreliert bekannten Elementen oft nur eines ausgewählt [Per69]. Bei den beschriebenen Unähnlichkeitsmaßen hierarchischer Clusterverfahren können Korrelationen berücksichtigt werden, indem statt der Matrix $\mathbf{I}$ in (II.1) und (II.2) die Inverse der Korrelationsmatrix des Gesamtdatensatzes $\mathbf{R_T^{-1}}$ eingesetzt wird[16]. Dabei tritt aber wieder das alte, bereits in Abschnitt II.1 beschriebene Problem der Abhängigkeit vom Gesamtdatensatz auf. Wie die Streuungen können auch die Korrelationskoeffizienten datensatzabhängig sein.

Werden die Korrelationen in $\mathbf{S_T}$ (also im Gesamtdatensatz) von den im Datensatz enthaltenen Gruppen bestimmt (diskriminieren mehrere Elemente gut zwischen verschiedenen Gruppen, sind sie notwendig miteinander korreliert), so kann innerhalb einer Gruppe ein ganz anderes Korrelationsschema vorherrschen, das vom chemischen Verhalten der Elemente innerhalb der der Keramik zugrundeliegenden Tonlagerstätte und dem Produktionsprozeß bestimmt wird und nicht notwendigerweise für alle Gruppen gleich sein muß. Bei den partitionierenden Verfahren und der DA wird mit $\mathbf{B}$ und $\mathbf{W}$ zwischen Gesamtdatensatz und Einzelgruppe unterscheiden, aber die Mittelung über alle Gruppen in $\mathbf{W}$ bzw. $\mathbf{S_W}$ impliziert eine gleiche Korrelationsstruktur innerhalb aller Gruppen,

[15] Bei der Spur-$\mathbf{W}$-Methode ist dies nicht der Fall, da die Diagonalelemente lediglich die Quadrate der Streuungen je eines Elementes sind und die die Korrelationen enthaltenden Nebendiagonalelemente der Matix nicht berücksichtigt werden.

[16] Zusammen mit der Selbstskalierung der Daten entspricht dies dem Einsetzen von $\mathbf{S_T^{-1}}$ und der Verwendung von Rohdaten.

was nicht unbedingt zutreffen muß (siehe Abschnitt II.3). Dennoch ist dieser Zugang noch der beste unter allen in diesem Kapitel zur Verfügung stehenden und gestattet wenigstens die Einbeziehung von Korrelationen auch für einzelne Gruppen. Die allgemeine Notwendigkeit auch bei der Herkunftsbestimmung wird heute nicht mehr bestritten [Pol86].

Zusammenfassend sind in diesem Kapitel einige, meist mehreren Verfahren gemeinsame Schwächen aufgezeigt worden, die hier noch einmal aufgelistet werden (die zitierten Forderungen sind die des Abschnittes I.4):

a.) Die Verschiedenheit der Wertebereiche der Konzentrationswerte erfordert eine Reskalierung. Diese ist aber in der Praxis datensatzabhängig und verletzt damit die Forderungen 3.) und 4.).

b.) Die Behandlung von Nulldaten für eine Probe ist – abgesehen von den hierarchischen Clusterverfahren – ein ungelöstes Probelm.

c.) Die Erkennung von Gruppen in einem Verfahren ist oft nicht eindeutig, das widerspricht den Forderungen 2.) (und bei Hinzukommen neuer Scherben auch 4.)).

d.) Strukturen innerhalb der Gruppen (Korrelationen) werden, wenn sie überhaupt berücksichtigt werden, als für alle Gruppen gleich angenommen, dies gilt auch für das "Separationsverfahren" DA. Damit kann bei entsprechenden Datensätzen eine Verletzung von 2.) eintreten.

e.) Für alle vorgestellten Methoden gilt, daß sie für den Anwender entweder eine "black box" darstellen (PCA, CA, DA bei Programmpaketen) oder aber mit extremen Aufwand (direkter Vergleich) verbunden sind. Beides widerspricht auch der Forderung 4.).

f.) Bisher gestattet nur der direkte Vergleich der Daten eine Einbeziehung der Meßpräzision, bei allen anderen Verfahren wird – da sie nicht für diesen Zweck entwickelt sind – nicht zwischen Meßpräzision und gesamter Innergruppenvarianz $\mathbf{S_W}$ unterschieden.

Im restlichen Teil dieser Arbeit wird eine Alternative entwickelt, die nicht nur aller geschilderten Nachteile entbehrt, sondern auch noch weitere insbesondere für die Herkunftsbestimmung von Keramik wünschenswerte Eigenschaften hat.

Kapitel III

Filter

Nach den Bemerkungen am Schluß des vorangegangenen Kapitels ist klar, daß von keiner der etablierten Methoden die bei der Klassifizierung von Keramik auftretenden Schwierigkeiten alle erfaßt werden. Speziell die spezifischen Probleme von Multielementdaten archäologisch relevanter Keramik (Nulldaten, Wachsen des Datensatzes mit der Zeit) können nur beim direkten Vergleich gehandhabt werden. In diesem Kapitel wird die Erweiterung der Methode des direkten Vergleiches zu den "Filterverfahren" beschrieben. Wie sich zeigen wird, sind dies naheliegende, aber dennoch erst in den letzten Jahren teilweise akzeptierte Verfahren, die in der Regel nichts anderes sind als die Übertragung des bekannten χ^2-Anpassungstests auf Multielementdaten. Die Zuweisung von Einzelproben zu Gruppen auf dieser Basis liefert dann im nächsten Kapitel auch eine Methode zur Gruppierung von Einzelproben anhand der Meßunsicherheiten ihrer Konzentrationswerte. In einem gesonderten Abschnitt wird noch auf die Verwandtschaft dieser Verfahren mit der Diskriminanzanalyse und deren Filtereigenschaften eingegangen.

III.1 Prinzip

Mathematische Filtermethoden arbeiten nach dem Prinzip, daß die Einzelwerte aller Proben eines Datensatzes gegen ein bekanntes Konzentrationsmuster (z. B. die Mittelwerte und Streuungen einer bereits etablierten Referenzgruppe) auf ihre Übereinstimmung mit diesem Muster getestet werden. Anhand eines oder mehrerer statistischer Kriterien wird für jede Einzelprobe entschieden, ob sie mit diesem Muster übereinstimmt oder nicht. Ist Übereinstimmung gegeben, so ist die Herkunft dieser Probe die gleiche wie die des Referenzmaterials[1], ansonsten wird diese Hypothese zunächst verworfen. Dem Referenzmuster gleiche Proben werden also aus der Datenbank "ausgefiltert". Der Filtervorgang wird vom Computer übernommen und ist so nichts anderes als der mechanisierte direkte Vergleich der Daten des letzten Kapitels.

Dennoch wurde das erste explizite Filterverfahren für die Herkunftsbestimmung erst 1981 vorgeschlagen [Mom81]. Erweiterungen bezüglich systematischer Fehler und datenspezifischer Probleme wurden 1988 ([Mom88], wird im Kapitel V diskutiert) vorgestellt. Bereits 1976 wurde das Prinzip des multivariaten Filters über die Korrelationen zwischen den chemischen Elementen berücksichtigende Mahalanobis-Distanz (siehe unten) zur Untersuchung fragli-

[1] Hier sei noch einmal auf die zugrundeliegende Annahme hingewiesen, daß es keine unterschiedlichen Herkunftsorte mit gleichem Referenzmuster gibt. Die Ungültigkeit dieser Hypothese würde die gesamte naturwissenschaftliche Herkunftsbestimmung in Frage stellen.

cher Mitglieder einer Gruppe eingesetzt [Say76]. Die Anwendung als Filter für große Datenbanken ist aber erst seit 1991 [Har91] bekannt.

III.2 χ^2-Verteilungen

Dieser Abschnitt faßt die wesentlichen Merkmale von χ^2-Verteilungen zusammen, da sie im folgenden eine zentrale Rolle spielen werden. Ausführlichere Beschreibungen mit allen Eigenschaften finden sich in den meisten Grundlagenwerken über Statistik, z. B. in [Abr72] [Bra81] [Ead71].

1. Seien $X_1, \ldots, X_m$ unabhängige, standardnormalverteilte Variablen (d.h., mit Mittelwert 0 und Streuung 1). Die Verteilung der Quadratsumme

$$\chi_m^2 = \sum_{i=1}^{m} X_i^2 \,,$$

   die auf sehr vielen Stichproben von je einem X_1 bis X_m basiert, heißt χ^2-*Verteilung mit* m *Freiheitsgraden*, abgekürzt χ_m^2.

2. Der Erwartungswert der χ_m^2-Verteilung ist m, die Varianz (Quadrat der Streuung) $2m$.

3. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch [Mar79]

$$f(y) = \frac{1}{\Gamma(m/2)2^{m/2}} y^{\frac{m}{2}-1} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}y} \,, \tag{III.1}$$

   dabei ist e die Exponentialfunktion und Γ die Gammafunktion (verallgemeinerte Fakultät, $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$).

Durch Subtraktion des Mittelwertes und Division durch die Streuung kann jede normalverteilte Größe in die Standardnormalverteilung transformiert werden.

Für eindimensionale Normalverteilungen konst.$\times \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{(x-\overline{x})^2}{\sigma^2}}$ ist die χ^2-Verteilung demnach (bis auf den Faktor $-1/2$) die Verteilung des Exponenten. Dies gilt auch für mehrdimensionale Normalverteilungen: Ist $\mathcal{N}(\overline{\mathbf{x}}, \mathbf{S})$ eine m-dimensionale Normalverteilung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^m |\mathbf{S}|}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\mathbf{t}(\mathbf{x}-\overline{\mathbf{x}})\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{x}-\overline{\mathbf{x}})} \,, \tag{III.2}$$

so ist ${}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x} - \overline{\mathbf{x}})\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{x} - \overline{\mathbf{x}})$ χ^2-verteilt mit m Freiheitsgraden. Wenn $\mathbf{S}$ nicht verschwindende Nebendiagonalelemente enthält, sind die einzelnen Variablen x_i nicht voneinander unabhängig, sondern korreliert. Die einfache Summe

$$\sum_{j=1}^{m} \frac{(x_j - \overline{x_j})^2}{\sigma_j^2}$$

folgt dann keiner χ^2-Verteilung.

In den Naturwissenschaften ist eine bekannte Anwendung der χ^2-Verteilung der "χ^2-Test" (z. B. [Bra81]). Wird ein hypothetischer Funktionsverlauf $y(x)$

durch m voneinander unabhängige Meßpaare (x_j, y_j) getestet und existiert in der abhängigen Variablen der Meßfehler σ_{y_j}, so sollten die Werte $z_j = (y(x_j) - y_j)^2/(\sigma_{y_j})^2$ normalverteilt sein mit Mittelwert 0 und Streuung 1 (die gesamte Abweichung vom angenommenen Funktionsverlauf wird durch die Meßfehler erklärt). Die Summe $Z = \sum z_i$ wird damit als Stichprobe aus einer χ^2-Verteilung mit m oder – falls k Parameter der Funktion $y(x)$ aus den Meßwerten geschätzt wurden – mit $m - k$ Parametern betrachtet. Da nun

$$\alpha = \int_Z^\infty f(\chi_m^2)\, d\chi_m^2 \tag{III.3}$$

die prozentuale Wahrscheinlichkeit liefert, wie oft eine aus einer idealen Standardnormalverteilung entnommene Stichprobe den Wert Z überschreitet, können Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob die Abweichung der Daten von der angenommenen Kurve tatsächlich von den Meßfehlern erklärt wird (z. B. $\alpha > 0.2$) oder entweder die angenommene Funktion $y(x)$ falsch oder die Meßfehler zu klein sind ($\alpha < 0.05$). Feste Größen α_0 werden als Irrtumswahrscheinlichkeit bezeichnet: verwirft man die angenommene Hypothese (hier den funktionalen Verlauf) bei Werten von $\alpha < \alpha_0$, so führt auch der α_0-te Teil aller aus einer idealen Standardnormalverteilung genommenen Stichproben (zu Unrecht) zum Verwerfen der Hypothese. Die untere Integralgrenze in (III.3) wird oft als $\chi^2_{m;\alpha}$ geschrieben. Damit wird der Wert der χ^2_m-Verteilung bezeichnet, bei dem die Irrtumswahrscheinlichkeit gerade α ist.

Um in der praktischen Anwendung nicht jedes Mal das Integral der Verteilungsfunktion berechnen zu müssen und außerdem von der Anzahl der Freiheitsgrade unabhängig zu sein, findet eine vereinfachte Form des χ^2-Tests Verwendung: der erhaltene Wert Z wird durch die Anzahl m der Freiheitsgrade dividiert. Da der Erwartungswert der χ^2_m-Verteilung m ist, sollte Z/m einen Wert nahe 1 liefern. Bei Werten von $Z/m > 2$ wird die angenommene Hypothese im allgemeinen verworfen. Die Streuung der "reduzierten χ^2-Verteilung" χ^2_m/m ist $\sqrt{2/m}$. Dies führt dazu, daß bei sehr vielen Freiheitsgraden auch alle Werte, die wesentlich kleiner als 1 sind, kritisch überprüft werden müssen: kann doch eine Überschätzung der Meßfehler vorliegen. Bei nur wenigen Freiheitsgraden hingegen kann wegen der Asymmetrie der Verteilung nicht der Schluß gezogen werden, daß oberhalb der 2σ-Umgebung nur $1/2 \cdot 5\%$ der Z/m liegen dürfen. Erst ab $m \approx 30$ kann die χ^2_m-Verteilung durch eine Normalverteilung angenähert werden.

III.3 Varianz-Kovarianz-Filter

III.3.1 Der einfachste Fall

Nach den Ausführungen des letzten Abschnittes ist die Konstruktion eines Filters, um auf einer Datenbank gleiche Proben zu einer Referenzgruppe zu finden, einfach. Jede gemessene chemische Elementkonzentration wird als unabhängige Variable betrachtet, bei m gemessenen Elementen stehen also m Variablen zur Verfügung. Die Hypothese lautet "Gruppenzugehörigkeit", der "Meßfehler" ist

die Gruppenstreuung. Getestet wird jeder Probenkonzentrationsvektor $\mathbf{x}$ gegen den Gruppenmittelwertsvektor $\mathbf{y}$, der Vektor der Streuungen ist mit $\sigma_{\mathbf{y}}$ bezeichnet.

$$d^2_{\mathrm{M,\,o.K.}} = \sum_{j=1}^{m} \frac{(y_j - x_j)^2}{\sigma^2_{\mathrm{y}_j}} \tag{III.4}$$

ist für der Gruppe zuzuordnende Proben χ^2-verteilt mit m Freiheitsgraden. Ist der Wert von $d^2_{\mathrm{M,\,o.K.}}$ wesentlich größer als der durch irgendeine Irrtumswahrscheinlichkeit vorgegebene, so wird die Hypothese der Gruppenzugehörigkeit verworfen ("die Probe fällt durch den Filter hindurch").

Eine Datentransformation ist nicht erforderlich. Nulldaten können gehandhabt werden, indem die entsprechende Elementkonzentration einfach nicht mit summiert wird, die Anzahl der Freiheitsgrade verringert sich dann um eins. Eine Zuordnung anhand des direkten Datenvergleichs (siehe Abschnitt II.4) ist nicht mehr als eine Durchführung dieser Prozedur von Hand. Das Verfahren hat allerdings zwei Nachteile: Für die Gültigkeit des χ^2-Tests muß erstens die Annahme einer Normalverteilung gerechtfertigt sein. Dies ist bei Keramikgruppen weder von vornherein klar noch durch irgend etwas impliziert. Allerdings zeigen Untersuchungen an in Bonn, Jerusalem und Berkeley gemessenen Proben, daß bei genügender Präzision die Annahme einer Normalverteilung für die Konzentrationswerte eines Elementes in einer Gruppe durchaus gerechtfertigt ist [Bei91]. Weiter unten im Abschnitt III.5 werden praktische Modifikationen der χ^2-Filterung aufgezeigt, die das Problem weitgehend entschärfen.

Zweitens müssen die Summanden in (III.4) unabhängig voneinander sein. Für Elemente, die das gleiche geochemische Verhalten zeigen, ist dies nicht notwendigerweise richtig (siehe Abschnitt II.5). Aus diesem Grund wird manchmal vor Gruppierungsverfahren auf dieser Basis gewarnt [Har76] [Pol86]. Der nächste Abschnitt weiter unten zeigt eine Erweiterung auf.

Bevor jedoch die Korrelationen berücksichtigende Form von (III.4) diskutiert wird, wird noch auf eine insbesondere von Perlman und seinen Schülern schon lange verwendete Form hingewiesen, deren Grundgedanke der gleiche ist wie der in (III.4). Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens (mit Anwendung) findet sich bei [Far77].

Anstatt den χ^2-Test mit (III.4) explizit durchzuführen, wird geprüft, ob die auf die Streuung normierten Abweichungen $(x_j - y_j)/\sigma_{y_j}$ der Konzentrationswerte innerhalb der durch eine Normalverteilung vorgegebenen Schranken liegen. Demnach sollten für 2/3 aller Elemente diese Abweichungen < 1, für $19/20 < 2$ und für den Rest zumindest nicht größer als 3 sein. Im Gegensatz zum χ^2-Test ist diese Kontrolle auch völlig ohne weitere Statistikkenntnisse durchführbar und damit einem größeren Anwenderkreis zugänglich. Darüber hinaus bietet sie die Möglichkeit, auch Proben, die über den χ^2-Test als Gruppenmitglieder angesprochen werden, auf einzelne abweichende Elemente zu kontrollieren (siehe Abschnitt VIII.2).

III.3.2 Die Mahalanobisdistanz

Ist $\mathbf{S_y}$ die (invertierbare) Varianz-Kovarianz-Matrix einer Verteilung mit Mittelwertsvektor $\mathbf{y}$, so heißt

$$d_{\mathrm{M}}^2(\mathbf{y},\mathbf{x}) = {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{y}-\mathbf{x})\mathbf{S_y^{-1}}(\mathbf{y}-\mathbf{x}) \tag{III.5}$$

die quadratische*Mahalanobisdistanz* zwischen $\mathbf{x}$ und der Verteilung mit Mittelwert $\mathbf{y}$ [Har76]. Ist die Verteilung eine Referenzgruppe von Keramikproben, so sind die Mahalanobisdistanzen dieser Proben χ^2-verteilt mit m Freiheitsgraden. Für zuzuordnende Proben kann wieder ein χ^2-Test durchgeführt werden. Im Gegensatz zum letzten Abschnitt werden hier Korrelationen berücksichtigt, andere Nachteile entstehen nicht, wenn die Matrix $\mathbf{S}$ bekannt ist.

Die letzte Forderung ist aber gerade bei der Herkunftsbestimmung von Keramik ein großes Problem: oft ist die Menge der zu beprobenden Scherben durch äußere Umstände begrenzt. Referenzgruppen bestehen oft aus weniger als 20 Proben. Bei 25 – 30 gut vermessenen und auch zum Gruppieren verwendeten Elementkonzentrationen ist $\mathbf{S}$ dann notwendig singulär, $\mathbf{S^{-1}}$ existiert nicht. In so einem Fall gibt es nur nicht völlig befriedigende heuristische Verfahren, auf die in den späteren Kapiteln noch eingegangen wird.

Fast ebenso problematisch sind Probenanzahlen, die nur um ein weniges über der Anzahl der zur Klassifizierung benutzten chemischen Elemente liegen. Insbesondere die Schätzung der Korrelationskoeffizienten ist mit einer für kleine Probenmengen recht großen Unsicherheit behaftet [Ken69]. Der χ^2-Test geht von bekannten Mittelwerten und Kovarianzmatrizen aus, die ohne Unschärfe bekannt sind. Es ist klar, daß sich durch Unsicherheiten in diesen Größen die χ^2-Statistik etwas verschiebt, und zwar umso mehr, je kleiner die Probenmenge ist. Aus diesem Grund kann die Verteilung von (III.5) insbesondere bei kleinen Probenanzahlen stark von (III.1) abweichen, die angenommenen quantitativen Irrtumswahrscheinlichkeiten treffen dann nicht mehr zu.

III.4 $\mathbf{T^2}$-Verteilung und endliche Probenmengen

Werden im m-dimensionalen Raum oft $n+1$ Proben einer Grundgesamtheit $\mathcal{N}_m(\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{S}})$ entnommen und daraus Mittelwertsvektor $\overline{\mathbf{x}}$ und Kovarianzmatrix $\mathbf{S}$ berechnet, so heißt die Verteilung der Größe

$${}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}-\overline{\mathbf{x}})\mathbf{S^{-1}}(\mathbf{x}-\overline{\mathbf{x}}) \tag{III.6}$$

Hotelling's T^2- oder einfach *T^2-Verteilung mit Freiheitsgraden m und n*, geschrieben als $T^2(m,n)$ [Mar79]. Oft wird statt (III.6) $n\,{}^{\mathbf{t}}(\overline{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{x}})\mathbf{S^{-1}}(\overline{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{x}})$ angegeben. In der Archäometrie [Har76] und auch in dieser Arbeit wird jedoch allgemein (III.6) verwendet. Für $n\to\infty$ geht T^2 in die χ^2-Verteilung über:

$$\lim_{n\to\infty} T^2(m,n) = \chi_m^2$$

Für $m=1$ ist $\sqrt{T^2(1,n)}$ die Student'sche t-Verteilung mit n Freiheitsgraden.

Die T^2-Verteilung ist eng mit der F-Verteilung verwandt, die die Gleichheit von aus Stichproben ermittelten Streuungen testet [Bra81]. Es gilt [Mar79]:

$$T^2(m,n) = \frac{mn}{n-m+1} F_{m,n-m+1} \tag{III.7}$$

Statt der Irrtumswahrscheinlichkeit der χ^2-Verteilung kann nun der entsprechende Wert für die T^2-Verteilung berechnet werden. Für große Probenmengen weichen die beiden Werte nicht zu sehr voneinander ab, wie in den Abbildungen III.1 und III.2 gezeigt wird. Für Referenzgruppen, die nur aus einigen wenigen Proben bestehen, sind die Unterschiede allerdings sehr deutlich.

Dies läßt sich anschaulich mit der Menge und Unsicherheit der zu schätzenden Parameter begründen. Im Falle von aus den Daten zu ermittelnden Korrelationen beträgt die Anzahl der für die Kovarianzmatrix zu schätzenden Parameter $(m+1)\cdot m/2$, für die Mittelwerte kommen noch m weitere dazu. Insbesondere die Schätzungen der Korrelationskoeffizienten sind für Probenanzahlen kleiner als 50 nicht verläßlich. [Ken69] gibt die exakte Verteilungsfunktion der geschätzten r für eine n Wertepaare umfassende Stichprobe, die aus einer Grundgesamtheit mit dem Korrelationskoeffizienten ρ entnommen ist, an[2]. Anschaulich ist die Verteilung der ermittelten Korrelationskoeffizienten für Stichproben aus einer nicht korrelierten Grundgesamtheit (siehe Abbildung III.3). Wenn in Betracht gezogen wird, daß jeder der $(m-1)\cdot m/2$ Korrelationskoeffizienten eine derartige Unsicherheit aufweist, werden die in den Abbildungen III.1 und III.2 gezeigten Werte verständlich.

Das Problem der endlichen Probenmenge tritt – wenn auch abgeschwächt – auch für den über (III.4) definierten Filter ohne Berücksichtigung von Korrelationen auf. Bei der Abschätzung des dabei entstehenden Fehlers gegen die χ^2-Verteilung ergibt sich das Problem, daß die exakte Verteilung von (III.4) für aus endlichen Probenanzahlen geschätzten Streuungen eine Summe von $F_{1,n}$-verteilten Größen darstellt, die analytisch nur schwer anzugeben ist[3]. Da die Frage im folgenden keine Rolle mehr spielen wird, wurde auf eine exakte Berechnung der Verteilungsfunktion der Summe von m $F_{1,n}$-verteilten Größen verzichtet. Die entsprechenden Kurven in den Abbildungen III.1 und III.2 wurden erzeugt, indem die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte aus 300 000 unabhängigen Stichproben zu festen Werten von $\overline{\mathbf{x}}$ und σ geschätzt wurde. Dies genügt, um einen Eindruck über die entsprechenden Kurvernverläufe zu gewinnen. Es muß aber betont werden, daß die entsprechenden Verteilungen nur in dieser Arbeit mit dem Begriff "T^2 für unkorrelierte Daten" belegt werden, um die Zusammenhänge zu verdeutlichen. Der Begriff selbst ist nicht feststehend und außer in diesem Zusammenhang auch eher irreführend.

Durch das Wegfallen der Unsicherheit in den Korrelationskoeffizienten, was dem Schätzen von nur noch $2m$ Parametern (Mittelwerte und Streuungen) entspricht, geschieht die Annäherung an die χ^2-Verteilung bereits bei wesentlich kleineren Probenanzahlen. Besteht Grund zu der Annahme, Elemente

[2] Im zitierten Werk, Seite 387, Formel 16.61

[3] Die meisten Werke, die sich mit der F-Verteilung beschäftigen, z. B. [Bra81] [Ead71] [Ken69], geben – wenn überhaupt – eine charakteristische Funktion (Fourier-Transformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte, damit können Summen und Faltungen von Verteilungen einfacher berechnet werden) nur für $z = 1/2 \ln F$ an.

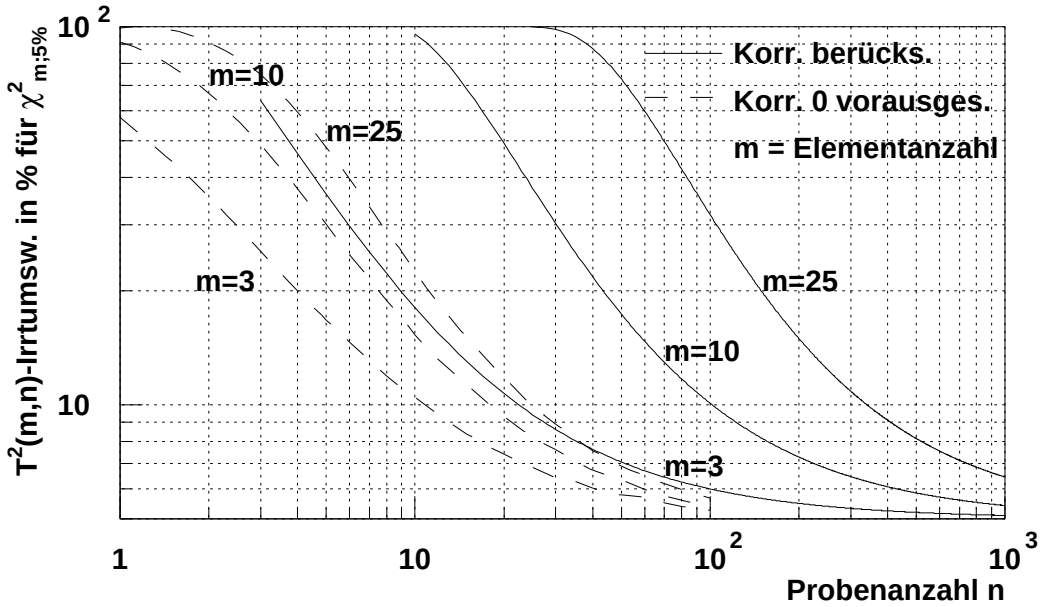

Abbildung III.1: Probenanzahl und Irrtumswahrscheinlichkeit

Angegeben ist die Irrtumswahrscheinlichlichkeit für die T^2-Statistik in % für den festen Wert der Mahalanobisdistanz vom Gruppenmittelpunkt, der einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% bei der χ^2-Statistik entspricht. Dargestellt sind die Werte für $m = 3$, 10 und 25 Elemente ($\hat{=}$ Dimensionen im Hyperraum) und bis zu 1000 Proben. Die durchgezogenen Kurven sind dabei die Werte bei Berücksichtigung von Korrelationen zwischen den Variablen, also unter Verwendung von (III.5), die von der im Text beschriebenen $T^2(m,n)$-Statistik für m Elemente und n Proben (bzw. $n+1$ bei zusätzlicher Berechnung des Mittelwertes aus den Probendaten) geliefert werden.

Die gestrichelten Kurven zeigen die Irrtumswahrscheinlichkeit für sicher unkorrelierte Daten. Dies entspricht der Berechnung der Mahalanobisdistanz mit (III.4) ohne Berücksichtigung von Nebendiagonalelementen in der Varianz-Kovarianz-Matrix. Diese Kurven wurden mit einer Monte-Carlo-Methode berechnet (300000 Datensätze pro Punkt), da eine Statistik dafür nicht bekannt ist (siehe Text).

Insbesondere die Kurven für die gesamte Varianz-Kovarianz-Matrix zeigen, daß für in der Multielementanalyse typische Variablenanzahlen (25 Elemente) auch eine Probenmenge, die dem Drei- bis Vierfachen der Elementanzahl entspricht, die Unsicherheiten in der Definition der Form der aus den Proben gebildeten Gruppen so groß sind, daß die T^2-Irrtumswahrscheinlichkeiten statt bei 5% über 30% liegen. Für Probenanzahlen, die kleiner als die Elementanzahl sind, ist die Varianz-Kovarianz-Matrix nicht invertierbar und damit weder die Mahalanobisdistanz noch das T^2 definiert.

Wird Korrelation 0 vorausgesetzt, entspricht dies – abgesehen von den Streuungen – bereits bekannten Matrixelementen. Damit wird auch für kleine Probenmengen die Schätzung stabiler, die Irrtumswahrscheinlichkeit kleiner und die Annäherung an die χ^2-Verteilung geschieht rascher. Selbst für $m = n = 25$ ist die Irrtumswahrscheinlichkeit statt der 5% der χ^2-Verteilung nur etwa 10%.

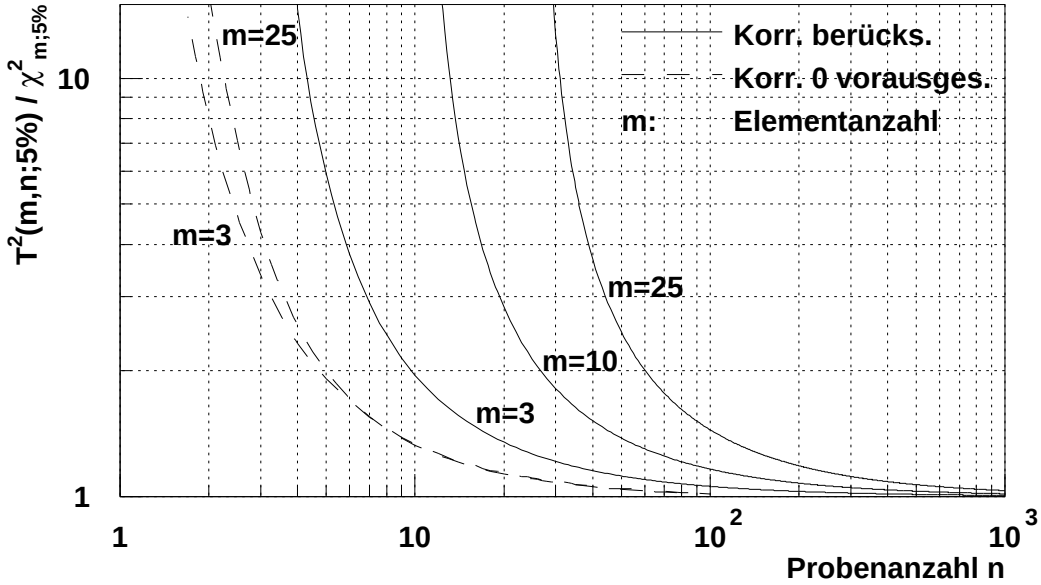

Abbildung III.2: Verhältnis der Werte von T^2 und χ^2 für 5% Irrtumswahrscheinlichkeit.

Die Kurven entsprechen denen der Abbildung III.1. Für unkorrelierte Daten decken sich die Werte für $m = 10$ und $m = 25$ bereits so sehr, daß die Kurve für $m = 10$ nicht mit dargestellt wurde.

Das Verhältnis der Werte von T^2 und χ^2 für gegebene Irrtumswahrscheinlichkeit ist ein Maß für die durch endliche Probenmenge veränderte "Porengröße" bei Filterverfahren. Soll mit der gleichen Irrtumswahrscheinlichkeit gefiltert werden, so müssen beispielsweise für 3 Elemente und 10 Referenzproben noch doppelt so hohe Werte der Mahalanobisdistanz (III.5) für eine Probe zugelassen werden wie bei der χ^2-Verteilung. Ist die Anzahl der Proben nur unwesentlich größer als die Anzahl der Elemente, so ist eine Referenzgruppe mit ihrer Varianz-Kovarianz-Matrix sogar dermaßen unsicher bestimmt, daß noch mehr als 10mal so hohe Werte bei gleicher Irrtumswahrscheinlichkeit auftreten können.

Auch hier wird die Abweichung von der χ^2-Statistik kleiner, wenn Korrelationen vernachlässigt werden können. Bereits für 4 Proben unterschreitet das Verhältnis $T^2(5\%)/\chi^2(5\%)$ den Wert 2, nahezu unabhängig von der Elementanzahl.

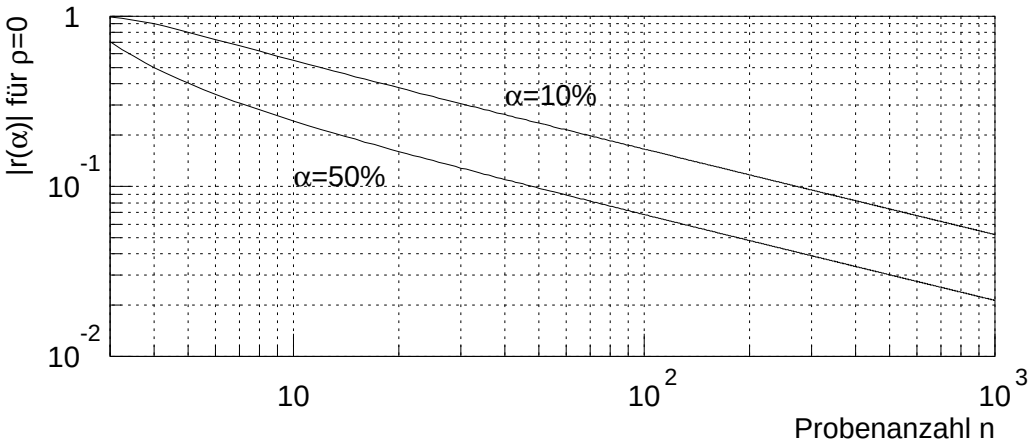

Abbildung III.3: Unsicherheit bei der Ermittlung von Korrelationskoeffizienten
Das Bild zeigt die Werte von $|r|$, die von 50% bzw. 10% aller Stichproben vom Umfang n noch übertroffen werden, wenn die beiden Variablen der Grundgesamtheit, aus der die Stichproben entnommen werden, unkorreliert sind. Für eine Stichprobe von 30 Proben beispielsweise ist die Wahrscheinlichkeit 50%, daß der ermittelte Wert von $|r|$ größer als 0.13 ist, und immerhin noch 10%, daß er größer als 0.3 ist. Da Umfänge von Referenzgruppen bei der Herkunftsbestimmung in dieser Größenordnung liegen, wird damit die Unsicherheit von Korrelationskoeffizientenschätzungen deutlich.
Die Kurven wurden ermittelt aus der für $\rho = 0$ (Korrelationskoeffizient der Grundgesamtheit) $T^2(1, n-2)$-verteilten Größe $(n-2)r^2/(1-r^2)$ [Bro84].

tatsächlich als unkorreliert oder auch mit einem festen Korrelationskoeffizienten ungleich 0 – das entspricht lediglich einer Drehung des Koordinatensystems – zu betrachten, so entfällt darüber hinaus auch das Schätzen von Nebendiagonalelementen für die Kovarianzmatrix. Damit ist diese Matrix auch invertierbar, wenn $n \leq m$. In den Abbildungen III.1 und III.2 können die entsprechenden Kurven deshalb bis zu minimalen Probenanzahlen durchgezogen werden, was sich bei Berücksichtigung von geschätzten Korrelationen wegen der notwendigen Invertierbarkeit der Kovarianzmatrix verbietet.

III.5 Problemspezifische Überlegungen

Die im letzten Abschnitt dargelegten Beziehungen zwischen χ^2 und T^2 sowie das Problem der Korrelationen werden in der Abbildung III.4 noch einmal deutlich. Am Beispiel der nur zweidimensionalen künstlichen Daten aus Abbildung II.1 ist der Effekt von kleinen Stichproben und der daraus folgenden Unsicherheit – ausgedrückt durch die Größe der $T^2(5\%)$-Umgebung um die Proben – dargestellt. Ein Filter auf dieser Basis würde zwar alle Proben der "Grundgesamtheit" als ähnlich klassifizieren, aber auch die meisten der benachbarten, bereits mit der einfachen zweidimensionalen Darstellung der Abbildung II.1 deutlich getrennten zweiten Gruppe. Umgekehrt kann die endliche Probenmenge vernachlässigt und statt des T^2- wieder der bereits in Abschnitt III.3 vorgeschlagene χ^2-Filter verwendet werden. Der Bereich der Proben selbst wird gerade bei kleinen Probenmengen von jedem χ^2-Filter mit einer sinnvollen Irrtumswahrscheinlichkeit als "Porengröße" immer umschlossen[4]. Allerdings kann der größte Teil der Grundgesamtheit, aus der die Proben entnommen sind, bei diesem Filter ausgeschlossen werden (linker Teil der Abbildung). Würde eine Referenzgruppe also nur aus den vier Proben im linken Teil des Bildes bestehen und käme bei einer späteren Ergänzung des Datensatzes eine einzelne weitere Probe dieser Grundgesamtheit hinzu, die außerhalb der gewählten χ^2-Umgebung liegt, so würde sie – fälschlich – als nicht klassifizierter Ausreißer angesehen. Umgekehrt würde bei Hinzunehmen von Proben aus der anderen Grundgesamtheit auf der Basis des T^2-Filters der Unterschied zwischen den beiden Gruppen zunächst verwischt.

Der Unterschied ist nicht ganz so kraß, wenn die Korrelation zwischen den Elementen vernachlässigt wird. Die Unsicherheit der Korrelationsbestimmung durch kleine Probenmengen wird im linken Bild noch einmal deutlich: statt der positiven Korrelation der Grundgesamtheit wird für die Stichprobe eine fast ebenso große negative Korrelation bestimmt. Bei Annahme von völlig unkorrelierten Daten deckt sich die $\chi^2(5\%)$-Umgebung besser mit der Grundgesamtheit als bei Berücksichtigung der Korrelationen.

Insgesamt macht das linke Beispiel deutlich, daß Korrelationen bei kleinen Probenmengen ihren Sinn verlieren können, da sie zu unsicher bestimmt sind. Die Verwendung eines T^2- oder χ^2-Filters hängt dann vom Hauptziel der

[4] "Sinnvoll" heißt hier: nicht größer als 20%. Diese Grenze vertritt auch [Pol86]. In einer Dimension würde eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 32% als Grenze bereits alles außerhalb der 1σ-Umgebung ausschließen!

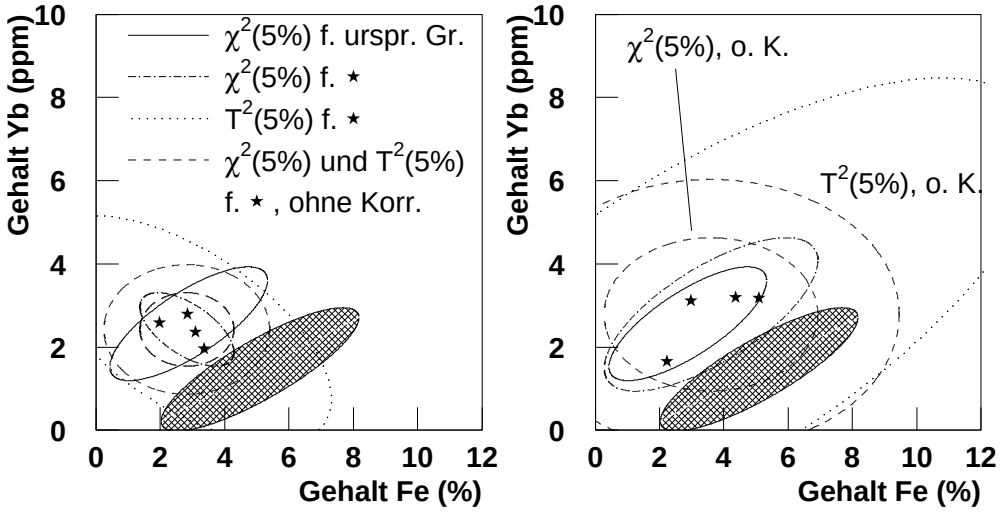

Abbildung III.4: 2 Beispiele für Referenzgruppendefinitionen über Irrtumswahrscheinlichkeiten

Dargestellt sind die Auswirkungen bei unterschiedlicher Auswahl der Gruppenzugehörigkeitskriterien. Als Beispiel dienen die nur zweidimensionalen Daten aus der rechten Spalte der Abbildung II.1. Aus der oberen linken Gruppe dieser Abbildung wurden zufällig zweimal (linkes und rechtes Bild) vier Proben ausgewählt und damit Mittelwert und Kovarianz berechnet. Dies entspricht den Freiheitsgraden $m = 2$ und $n = 3$ in der T^2-Verteilung. Die ausgewählten Proben sind durch Sterne gekennzeichnet.

In den Bildern eingetragen ist jeweils die $\chi^2(5\%)$-Umgebung der ursprünglichen Gruppe (durchgezogene Linie), die der vier Proben (strichpunktiert) und deren $T^2(5\%)$-Umgebung (gepunktet). Die gestrichelten, mit ihren Hauptachsen parallel zu den Achsen liegenden Ellipsen geben die $\chi^2(5\%)$- (innen) und $T^2(5\%)$-Umgebungen (außen) bei als Null angenommenen Korrelationen an. Der schattierte Bereich ist die $\chi^2(5\%)$-Umgebung der anderen Gruppe aus der Abbildung II.1.

Während die $\chi^2(5\%)$-Umgebung den Bereich der vier Proben recht eng umschließt, überdeckt die $T^2(5\%)$-Umgebung einen wesentlich größeren Bereich, enthält aber in beiden Fällen fast die gesamte ursprüngliche Gruppe. Allerdings wird insbesondere im rechten Bild auch ein sehr großer Bereich außerhalb davon überdeckt. In beiden Fällen fällt auch fast das gesamte Feld der zweiten Gruppe in die $T^2(5\%)$-Umgebung, so daß bei einer Filterung auch Proben dieser Gruppe als "ähnlich" mit aussortiert werden.

Ähnlich sind die Verhältnisse, wenn Korrelationen vernachlässigt werden. Jedoch sind die Unterschiede zwischen χ^2 und T^2 nicht ganz so kraß, weil die Annäherung der T^2- an die χ^2-Verteilung bereits bei geringeren Probenanzahlen erfolgt (siehe Abbildung III.2). Im linken Bild ist die $\chi^2(5\%)$-Umgebung der als unkorreliert angenommenen Probenpunkte das einzige nicht die benachbarte Gruppe berührende Feld.

Man beachte, daß χ^2- und T^2-Umgebungen stets konzentrische Ellipsen sind, deren Verhältnis der Quadrate der Hauptachsenlängen durch die Werte in Abbildung III.2 gegeben ist.

Klassifikation ab: sollen alle zusammengehörigen Proben auch als zusammengehörig klassifiziert werden, selbst auf die Gefahr hin, einige Ausreißer mit zu klassifizieren (Verwendung der T^2-Statistik), oder sollen nur als wirklich ähnlich zur Referenzgruppe erkannte Proben zusammengefaßt werden (Verwendung der χ^2-Statistik). Dies kann zur Folge haben, daß einzelne Proben, die der gleichen Grundgesamtheit entstammen, als "nicht zugehörig" behandelt werden. Im ersten Fall wird unter Umständen beim Hinzukommen neuer Proben zum Datensatz die Klassifizierung verfeinert, im zweiten durch "Wachsen" der Gruppen die ursprünglichen Ausreißer nach und nach hinzugenommen. Auch das Ziel der Analyse wird die gewählte Methode bestimmen, und je mehr Proben zur Verfügung stehen, desto weniger unterscheiden sich die Filter. In [Har91] wird bei der Demonstration der Filterverfahren die T^2-Statistik auf der Basis von etwa 50 bis 100 Proben und 15 Elementen verwendet. Allerdings ist bei dieser Probenanzahl der Unterschied der 5%-Grenzen nicht mehr allzu groß (siehe Abbildung III.2).

Der Nachteil der Filter mit festen Grenzen wird beseitigt, wenn bei der Gruppierung direkt entschieden werden kann, welche Grenze am sinnvollsten ist. Ist eine Referenzgruppe definiert und die Datenbank durch neue Proben, die auf ihre Zugehörigkeit zu dieser Gruppe geprüft werden sollen, erweitert worden, so gibt ein Histogramm aller d^2-Werte, die aus den Formeln (III.4) oder (III.5) erhalten werden, unter Umständen einen Hinweis auf eine sinnvolle Filtergröße. Dabei wird eine untere Grenze für die Gruppenzugehörigkeit in jedem Fall durch den größten quadratischen Abstand einer der Proben festgelegt, die zur Definition der Referenzgruppe benutzt wurden. Ein Beispiel für dieses Verfahren ist in der Abbildung III.5 gegeben. Um Nulldaten für einzelne Proben handhaben zu können, ist es sinnvoll, den normierten Wert $d^2/m =: d^2_{\mathrm{red}}$ statt d^2 darzustellen (siehe auch die Normierung von Ähnlichkeiten bei der hierarchischen Clusteranalyse im Abschnitt II.2.1). Für diese Proben stimmen dann die eingezeichneten Irrtumswahrscheinlichkeiten nicht mehr ganz genau, aber bei genügend vielen Variablen ist der Unterschied gegen andere Effekte vernachlässigbar. Fehlen für eine Probe mehrere Elemente, so sollte man sich dieser Näherung zwar bewußt sein, die Grenzen der $\chi^2_{m,\,\mathrm{red}}$-Statistik variieren aber für eine feste Irrtumswahrscheinlichkeit und variables m im betrachteten Bereich nicht allzu sehr: für $\alpha = 20$ % von 1.2 ($m = 30$) bis 1.3 ($m = 15$), für $\alpha = 5$ % von 1.5 bis 1.7 und für $\alpha = 1$% von 1.7 bis 2.1.

Um die mit der ungenauen Bestimmung der Korrelationskoeffizienten verbundenen Probleme zu umgehen, ist es sinnvoll, die Filterung auch unter der Annahme unkorrelierter Variablen durchzuführen. Sind nur sehr kleine Referenzgruppen etabliert, ist dies die einzig sinnvolle Möglichkeit, überhaupt Aussagen zu erhalten. Abbildung III.6 gibt ein Beispiel mit dem bereits aus den vorigen Kapitel bekannten Datensatz der Pingsdorfer Keramik bei einer Referenzgruppe aus vier Proben unter Verwendung von 24 Elementen[5].

Werden beim Filtern eines Datensatzes weitere zur Referenzgruppe gehörige

[5] Aus dem in Abschnitt I.3 gegebenen Standardsatz von 25 Elementen wurde Sm weggelassen, weil in der entsprechenden Meßreihe der Proben aus Pingsdorf eine Sm-Verunreinigung festgestellt wurde. Über das Verfahren zur Erkennung von Verunreinigungen siehe den Abschnitt VIII.1.

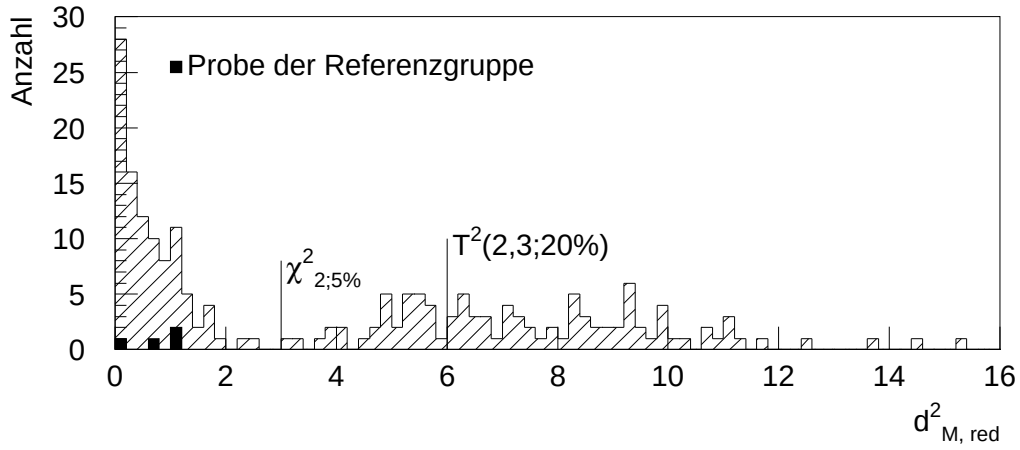

Abbildung III.5: Filter als Histogramm

Fortführung des rechten Beispiels aus Abbildung III.4. Aufgetragen sind die Probenanzahlen gegen die (auf die Elementanzahl $m = 2$ normierten) Werte der quadratischen Mahalanobisdistanz (III.5) von der durch die vier Proben definierten Referenzgruppe für alle Proben aus der Abbildung II.1. Die Binbreite beträgt 0.2. Die als Beispiel dargestellten Abschneidegrenzen zeigen noch einmal den Unterschied zwischen χ^2 und T^2. Allerdings liefert hier das "Tal" zwischen den sicher der Referenzgruppe zugehörigen Proben ($d^2_{\mathrm{M,\,red}} < 2$) und dem zweiten "Hügel" (ab $d^2_{\mathrm{M,\,red}} > 4$) einen Hinweis auf eine weitere Strukturierung der Daten, deshalb ist es hier sinnvoll, die χ^2-Abschneidegrenze zu nehmen. Würde es sich beim Datensatz nur um eine Punktwolke – unter Umständen mit einem Halo von Ausreißern umgeben – handeln, könnte eine solche durch ein Tal von der Referenzgruppe abgeteilte Struktur nicht erklärt werden.

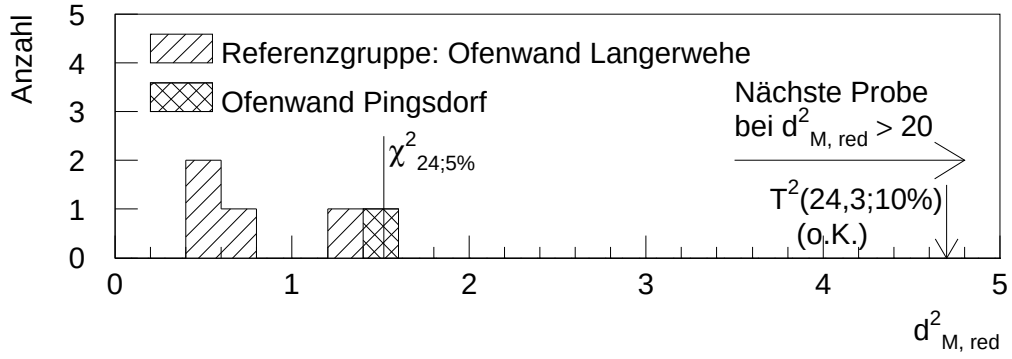

Abbildung III.6: Histogramm bei kleinen Referenzgruppen
Aus dem Pingsdorf-Keramik Datensatz wurden die vier Ofenwandungen aus Langerwehe als Referenzgruppe vorgegeben. Da die Probenanzahl viel geringer ist als die Elementanzahl (hier: 24), können Korrelationen nicht berücksichtigt werden. Trotz der Unsicherheit der Referenzgruppendefinition fällt eine weitere Probe – die Ofenwand aus Pingsdorf – sogar innerhalb der $\chi^2_{24;5\%}$ Umgebung, während alle anderen Proben klar separiert sind. Dies ist ein wirkliches Beispiel der Mustererkennung, denn die Vermutung, daß entweder in den über 50 km entfernten Orten Langerwehe und Pingsdorf das gleiche Material zum Verputzen der Töpferöfen verwendet wurde oder der in beiden Orten anstehende Lehm die gleiche Elementzusammensetzung zeigt, ist anfänglich durch nichts gerechtfertigt. (Eine weitere Erklärung könnte allerdings eine Verwechslung der Proben, z. B. im Magazin des Rheinischen Landesmuseums, sein.)

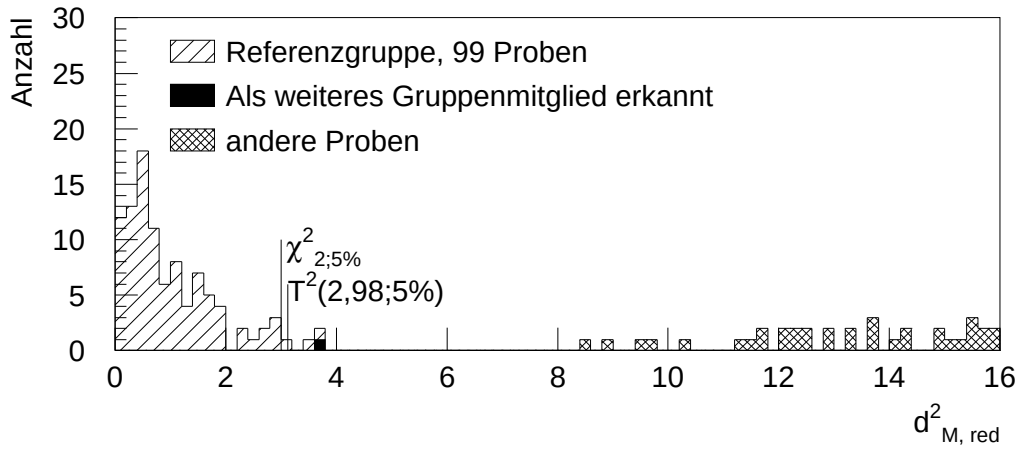

Abbildung III.7: Histogramm einer fast abgeschlossenen Gruppierung
Der gleiche Datensatz wie in III.5, nachdem die Referenzgruppe anhand der $\chi^2(5\%)$-Grenze erweitert worden ist. Zwar liegen 3 Proben der Referenzgruppe außerhalb der neuen $\chi^2(5\%)$ Umgebung, aber bei 99 Proben ist das zu erwarten ($5\% \mathrel{\hat{=}} 5$ Proben!). Beeindruckender als die Abschneidegrenzen über T^2 und χ^2 ist das Tal zwischen $d^2_{\mathrm{M,red}} = 4$ und $d^2_{\mathrm{M,red}} = 8$. Eine derartige Verteilung der $d^2_{\mathrm{M,red}}$-Werte führt dazu, daß – unbeeinflußt von den 5%-Grenzen – auch die einzelne durch das schwarze Feld markierte Probe noch als zur Referenzgruppe gehörig betrachtet wird.

Proben entdeckt, so kann die aus allen alten und neuen Mitgliedern bestehende Referenzgruppe neu berechnet und dann eine erneute Filterung des Datensatzes vorgenommen werden. Dieses iterative Verfahren wird so lange wiederholt, bis keine neuen Proben aus der Datenbank mehr gefunden werden, die noch in die Referenzgruppe gehören. Der Algorithmus kann flexibel auf einen mit der Zeit wachsenden Datensatz reagieren und erfüllt damit den Punkt 4.) des ersten Kapitels. Abbildung III.7 zeigt den auf Abbildung III.5 folgenden nächsten Iterationsschritt, der die endgültige Trennung der beiden Gruppen aus Abbildung II.1 liefert.

Die Darstellung durch Histogramme liefert also einen Einblick in die innere Struktur eines Datensatzes und erlaubt das Festlegen einer sinnvollen Abschneidegrenze. Darüber hinaus liefert der optische Eindruck (insbesondere eine Kante oder ein Tal) einen Hinweis auf einzuschließende oder auszugrenzende Proben unabhängig von der χ^2-Statistik (bei der Darstellung der $d^2_{\mathrm{M,\,red}}$-Werte geht überhaupt keine Statistik mit ein), so daß die dem eigentlichen χ^2-Test zugrunde liegende Forderung normalverteilter Größen nicht unbedingt zuzutreffen braucht.

Durch Iterieren können innerhalb eines Datensatzes die Referenzgruppen sehr schnell ergänzt werden, was keine der im vorigen Kapitel beschriebenen Paketmethoden liefert. Allerdings ist zunächst eine vorgegebene Referenzgruppe erforderlich. Um einen völlig unstrukturierten Datensatz ohne irgendwie vorgegebene Gruppen bearbeiten zu können, werden im nächsten Kapitel Methoden vorgestellt.

III.6 Ein Flußdiagramm zum Filterverfahren

Am Ende dieser Ausführungen wird der im letzten Abschnitt beschriebene iterative Filteralgorithmus zur Zuweisung zu und Erweiterung von bestehenden Referenzgruppen anhand eines Flußdiagrammes dargestellt (Abbildung III.8).

Ausgegangen wird von den Einzelproben eines Datensatzes und den bereits irgendwie erhaltenen Referenzgruppen. Diese sind notwendig, um die für das Filterprinzip unbedingt erforderlichen Streuungen zu erhalten. Sind gar keine Referenzgruppen gegeben, so scheitert das bisher entwickelte Verfahren.

Bei vorhandenen Referenzgruppen werden diese nacheinander "abgearbeitet". Mit je einer Gruppe wird der Datensatz gefiltert. Werden dabei Proben innerhalb des Datensatzes gefunden, die als zur Gruppe zugehörig zu betrachten sind, bisher aber nicht für die Berechnung von Mittelwert und Streuungen bzw. Kovarianzen herangezogen wurden, so können diese Werte unter Berücksichtigung der neuen Mitglieder neu berechnet und erneut als Basis des Filterverfahrens verwendet werden. Das kann sich so lange wiederholen, bis keine neuen Proben des Datensatzes mehr als zugehörig erkannt werden. Diese bereits im letzten Abschnitt beschriebene Iterationsschleife ist durch den gestrichelten Rahmen im Flußdiagramm eingeschlossen.

Erreicht die Iteration einen stabilen Punkt, weil keine neuen, auch noch zur betrachteten Referenzgruppe zu zählenden Proben mehr hinzukommen oder die Gruppenwerte aus sonstigen Gründen nicht mehr geändert werden (siehe

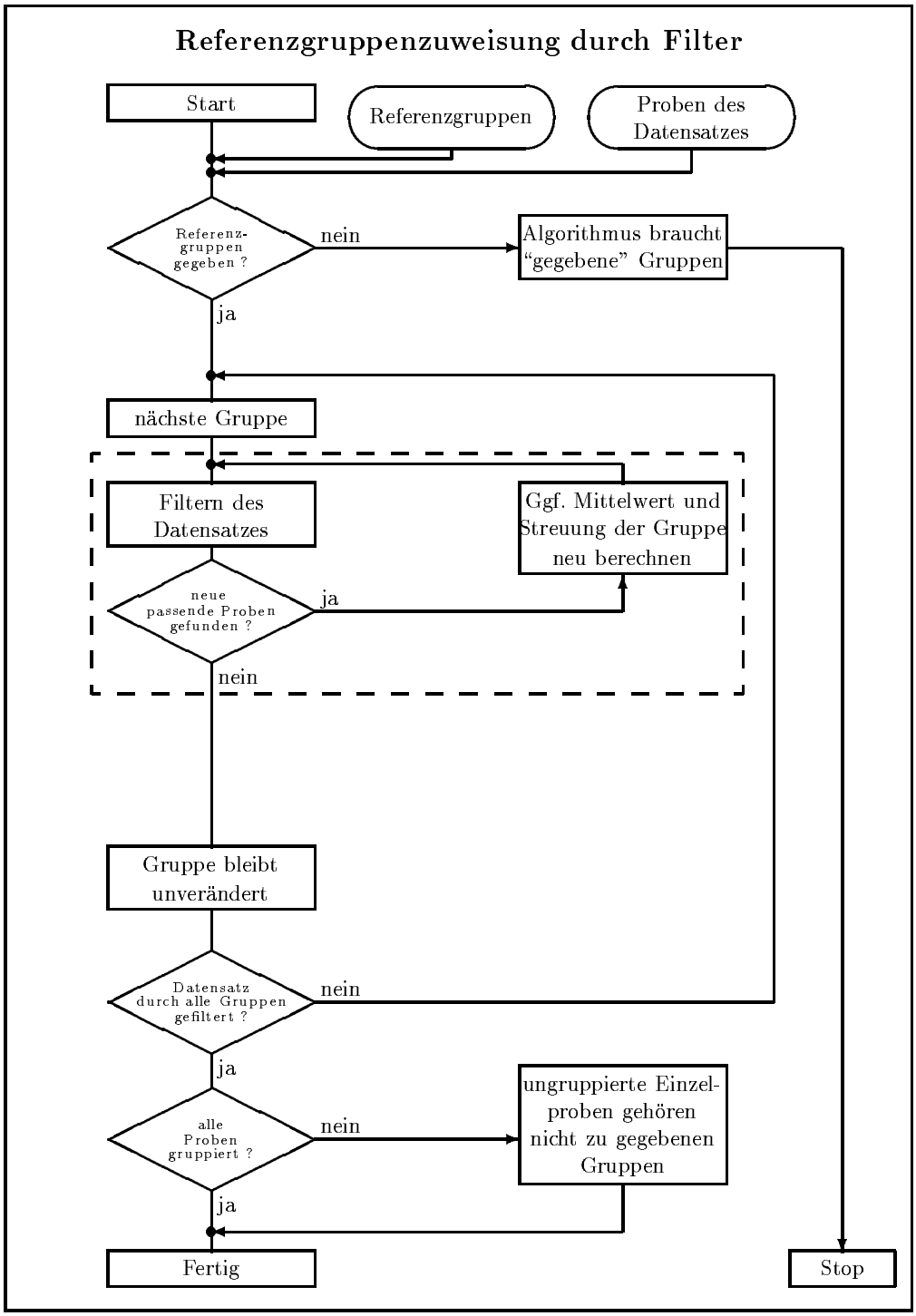

Abbildung III.8: Flußdiagramm zur Referenzgruppenzuweisung durch Filter
Das gestrichelte Kästchen enthält das eigentliche Filterverfahren. Eine ausführliche Erläuterung findet sich im Text.

unten), kann die Filterung für eine Referenzgruppe als abgeschlossen betrachtet und die nächste Gruppe behandelt werden.

Proben, die auch nach dem Abarbeiten aller vorhandenen Referenzgruppen noch keiner dieser Gruppen zugewiesen werden konnten, sind entweder Singles innerhalb des Datensatzes, oder sie formen weitere Gruppen. Mit Sicherheit aber gehören sie nicht zu einer der vorhandenen Referenzgruppen.

Während die Einträge außerhalb des gestrichelten Rahmens – des eigentlichen Filterprozesses – einfache Tatsachen oder Entscheidungen repräsentieren, sind die durch die innerhalb dieses Rahmens stehenden Schritte beschriebenen Sachverhalte recht komplex. Nach den Ausführungen der letzten Abschnitte bestehen sowohl für den Filterprozeß als auch für die Entscheidung der Gruppenzugehörigkeit mehrere Möglichkeiten, nämlich die Berücksichtigung oder Nichtberücksichtigung von Korrelationskoeffizienten oder die Entscheidung der Gruppenzugehörigkeit auf der Basis der χ^2- oder T^2-Statistik oder auf einem modifizierten χ^2-Histogramm-Verfahren, wie im letzten Abschnitt beschrieben. In den nächsten Kapiteln werden weitere Modifikationen des Filtertyps vorgestellt.

Auch die Zuordnung von neuen Proben zu einer Referenzgruppe muß nicht notwendigerweise dazu führen, daß deren Mittelwert und Streuung bzw. Kovarianz neu berechnet werden müssen oder können. Wenn die Referenzgruppe beispielsweise aus einem fremden Labor stammt und die Werte der Einzelproben dieser Gruppe nicht zugänglich sind, ist zwar eine Zuweisung von Einzelproben zu dieser bestehenden Gruppe möglich, nicht aber eine Neuberechnung des Gruppenmittelwertes. Auch bei aus eigenen Proben gebildeten Gruppen ist es manchmal nicht sinnvoll, alle "passenden" Proben zur Berechnung von Mittelwert und Streuung auch tatsächlich zu verwenden. So kann es beispielsweise sein, daß zu Vergleichszwecken Referenzgruppen nur fundortbezogen gebildet werden und andere passende Proben einer Datenbank zwar als ähnlich akzeptiert, aber nicht in der Mittelwertsbildung berücksichtigt werden sollen. Weitere Gründe, als ähnlich erkannte Proben nicht zu berücksichtigen, werden in Kapitel VIII diskutiert.

III.7 Diskriminanzanalyse als Filter

Dieser Abschnitt fungiert als Anhang zu diesem Kapitel. Bereits in Abschnitt II.3 wurde auf die Zuweisungseigenschaften der Diskriminanzanalyse (DA) hingewiesen. Hier soll (nur der Vollständigkeit halber und in Kürze) auf die Filter- und die Trennungseigenschaften der DA eingegangen werden. Die Herleitungen und ausführlichere als die hier gegebenen Kommentare finden sich insbesondere in [Ahr81], die mathematische Basis auch in [Mar79]. Bereits [Lam89] beschreibt diese Eigenschaften.

Wird davon ausgegangen, daß sich die gesamte Gruppenseparation auf die Hyperebene, die von den Gruppenmittelpunkten aufgespannt wird, projizieren läßt, reduziert sich die Variablenanzahl unter Umständen ganz beträchtlich. Ist darüber hinaus die (hier aber nicht allzu sinnvolle, siehe Abschnitt II.3) Annahme gleicher Innergruppenkovarianzmatrizen gerechtfertigt, so ist die (für

alle etablierten Gruppen gültige) Kovarianzmatrix $\mathbf{S_W} = 1/(n-k)\,\mathbf{W}$ aus einer recht großen Anzahl n von Proben berechnet. Die T^2-Statistik in Verbindung mit dieser Matrix und der nur geringen Anzahl von $k-1$ Freiheitsgraden wird auf die kanonischen Variablen übertragen, und d^2_{dis} (Formel II.7) kann für einen T^2-Test auf Zugehörigkeit in die l-te von k Gruppen verwendet werden, indem

$$\frac{n-k-(k-1)+1}{(n-k)(k-1)}\frac{n_l}{n_l+1}d^2_{\text{dis}} \tag{III.8}$$

mit den Quantilen der $F_{k-1,\,n-k-(k-1)+1}$-Verteilung verglichen wird. Aufgrund der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit kann die Probe dann wieder akzeptiert oder verworfen werden.

Ein Vergleich dieser Gleichung mit Formel (III.7) ergibt, daß statt der Probenanzahl einer einzelnen zugrundeliegenden Gruppe hier die Gesamtprobenanzahl n, reduziert um die Gruppenanzahl (wegen der Berechnung von k Mittelwerten aus den Proben fallen k Freiheitsgrade weg) als Anzahl der ersten Freiheitsgrade in die F-Verteilung eingeht und statt der m Elemente nur noch die Variablenanzahl von $k-1$ kanonischen Variablen als zweite wichtige Größe auftritt. Die Probleme der unsicher bestimmten Umgebungen über die T^2-Verteilungen fallen damit weg, allerdings um den Preis gleicher Kovarianzmatrizen für alle Gruppen. Eine weitere Änderung ist der Faktor $n_l/(n_l+1)$. Bei dem oben angeführten T^2-Test wurde lediglich auf Gruppenzugehörigkeit getestet, während die Diskriminanzanalyse von der "Hypothese gleicher Mittelpunktsvektoren" für die n_l Proben umfassende Gruppe l und die betrachtete Einzelprobe (mit Kovarianzmatrix $\mathbf{S_W}$ im Unterschied zu oben) ausgeht. Die Ableitung der Formel findet sich bei [Mar79], S.76, als "two-sample Hotelling T^2 statistic". [Ahr81] verwendet sowohl diesen wie auch den Test ohne den Faktor für die Gruppenzugehörigkeit. In der Praxis mit $n > 10$ ist der Unterschied ohnehin quantitativ gering.

Es ist vorstellbar, daß eine Probe durch den T^2-Test mit (III.8) mehr als einer Gruppe zugewiesen werden kann. Zwar wird man in diesem Fall die Probe im allgemeinen der Gruppe zuweisen, zu der sie am nächsten liegt, aber in der Diskriminanzanalyse ist das Auftreten solcher Probleme für eine eindeutige Klassifikation nicht erwünscht. Ohne Ableitung wird hier auf [Lam89], S.73, und [Ahr81], S.138 verwiesen. Die Trennung ist besser als bis zur Irrtumswahrscheinlichkeit α (also Proben, die besser zu einer Gruppe passen als durch diese Irrtumswahrscheinlichkeit vorgegeben, passen nur noch zu einer Gruppe), wenn für zwei Gruppen l_1 und l_2 gilt:

$$\begin{aligned}\frac{n-k-(k-1)+1}{(n-k)(k-1)(r_{l_1}+r_{l_2})^2}\,{}^{\mathrm{t}}(\mathbf{z_{l_1}}-\mathbf{z_{l_2}})(\mathbf{z_{l_1}}-\mathbf{z_{l_2}}) &= \\ \frac{n-k-(k-1)+1}{(n-k)(k-1)(r_{l_1}+r_{l_2})^2}\,{}^{\mathrm{t}}(\mathbf{y_{l_1}}-\mathbf{y_{l_2}})\mathbf{S_W^{-1}}(\mathbf{y_{l_1}}-\mathbf{y_{l_2}}) &> F_{k-1,\,n-k-(k-1)+1;\,\alpha}\,.\end{aligned} \tag{III.9}$$

Dabei ist $r_{l_i} = \sqrt{(n_{l_i}+1)/n_{l_i}}$. Man beachte, daß die Gesamtdistanz zwischen zwei Gruppenmitten in den ursprünglichen Koordinaten in Einheiten der Innergruppenkovarianzmatrix die gleiche ist wie in den kanonischen Variablen, wie es nach Konstruktion (Abschnitt II.3) auch sein muß.

Die Diskriminanzanalyse erlaubt noch weitere Tests, wie den der Hypothese der Gleichheit zweier bestimmter oder irgendwelcher zweier Mittelpunktsvektoren von Gruppen (z. B. [Lam89], S. 72, oder [Ahr81], S. 104 ff). Diese Tests sind interessant, wenn für bereits klassifizierte Größen die Signifikanz der Trennung anhand vermessener Merkmale getestet werden soll[6]. Bei der Herkunftsbestimmung wird man aber im allgemeinen bereits von einigermaßen getrennten Gruppen ausgehen. Ein solcher Test ist daher nur interessant, wenn nachgewiesen werden soll, daß zwei verschiedene Referenzmuster tatsächlich nicht signifikant verschieden sind[7]. Um zwei feste Gruppen l_1 und l_2 auf die Ungleichheit ihrer Mittelpunktsvektoren bei m gemessenen Elementen zu testen, wird ([Ahr81], Formel 7.21)

$$\frac{n-k-m+1}{m\,(n-k)}\frac{n_{l_1}\,n_{l_2}}{n_{l_1}+n_{l_2}}{}^{\mathrm{t}}(\mathbf{y_{l_1}}-\mathbf{y_{l_2}})\mathbf{S_W^{-1}}(\mathbf{y_{l_1}}-\mathbf{y_{l_2}}) =: \tilde{F}_{l_1,l_2} \qquad \text{(III.10)}$$

mit $F_{m,n-k-m+1}$ verglichen. Die entsprechende Irrtumswahrscheinlichkeit kennzeichnet den Anteil gleicher Mittelpunktsvektoren, die diesen Wert bei den gegebenen Freiheitsgraden überschreiten würden. Ist sie klein genug, kann die Hypothese gleicher Mitten verworfen werden.

Zwar können mit diesem Test je zwei Gruppen auf Ungleichheit getestet werden, doch kann aus der paarweisen Ungleichheit aller Mitten nicht gefolgert werden, daß auch insgesamt alle Mitten verschieden sind. Der hierzu gehörige "simultane" Test ist (in seiner verfeinerten Form, [Ahr81], Formel 7.26, diese wird von [Lam89] verwendet) der folgende. Berechnet wird

$$\min_{l_1,l_2,\,l_1\neq l_2}\left(\frac{n-k-m-1}{(n-k-m+1)(k-1)}\frac{g_2}{g_2-2}\tilde{F}_{l_1,l_2}\,.\right) \qquad \text{(III.11)}$$

Dieser Wert wird mit den Quantilen von F_{g_1,g_2} verglichen, die angeben, wie viele Stichproben mit gleichen Mitten diesen Wert überschreiten. g_1 und g_2 sind die (unter Umständen nicht ganzzahligen) Freiheitsgrade des simultanen Tests, die bei seiner verfeinerten Form berechnet werden nach [Ahr81], Formeln 7.16 bis 7.19: Falls $n-(k-1)m-2>0$:

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{(k-1)m(n-k-m)}{n-(k-1)m-2} \\ g_2 &= n-k-m+1 \end{aligned}$$

Sonst:

$$\begin{aligned} g_1 &= \infty \\ g_2 &= n-k-m+1- \\ &\quad \frac{(n-k-m-1)(n-k-m-3)(n-(k-1)m-2)}{(n-k-1)(n-m-2)} \end{aligned}$$

[6] Beispiel: Kann durch die Meßwerte Länge, Radstand und Lenkraddurchmesser die Klasse der roten von der der blauen Autos signifikant getrennt werden? Hier ergibt ein Test auf die Gruppenmitten wahrscheinlich das Resultat "gleich".

[7] Denkbar sind Interlaborvergleiche der gleichen Referenzgruppe oder die gleiche Referenzgruppe in den Daten verschiedener, bei der Gruppierung nicht gleichzeitig untersuchter Orte.

Die Summe der von Null verschiedenen Eigenwerte von $\mathbf{W^{-1}B}$ wird auch als "multivariates Trennmaß" T^2 bezeichnet. Diese Summe, noch mit der Anzahl der Gruppen multipliziert, heißt bei [Lam89] und [Ahr81] "Normiertes Trennmaß". Bereits die Bezeichnung impliziert, daß es sich um eine T^2-verteilte Größe handelt, die zum Test der Hypothese "Alle Gruppenmittelwerte sind gleich" herangezogen werden kann. Unglücklicherweise ist im Gegensatz zu den im Abschnitt III.4 angeführten T^2-verteilten Skalarprodukten hier die Spur eines Matrixproduktes die betrachtete Größe, was zur Folge hat, daß die entsprechende Verteilung nur ungenau bekannt ist [Ahr81]. Dies ist die Folge des zusätzlichen Freiheitsgrades "Gruppenanzahl", der durch die Matrix $\mathbf{B}$ ausgedrückt wird[8]. Näherungsformeln für einge Fälle werden bei [Ahr81] zitiert. Der dort vorgeschlagene "verfeinerte Test" ([Ahr81] Formel 7.15) vergleicht

$$\frac{n-k-m-1}{(k-1)m}\frac{g_2}{g_2-2}T^2 \tag{III.12}$$

mit F_{g_1,g_2} und den entsprechenden Quantilen, g_1 und g_2 sind dabei die Freiheitsgrade wie oben.

Die angeführten Tests werden bei der Gruppenseparation für die Herkunftsanalyse selten verwendet. Hier sind eher Möglichkeiten der Diskriminierung durch einzelne Elemente gefragt, die – wie das geschilderte Histogrammverfahren auch – ohne allzu großen statistischen Aufwand und insbesondere ohne die in der Diskriminanzanalyse enthaltenen Voraussetzungen der gleichen Innergruppenkovarianzmatrix und der implizierten Normalverteilung (für die meisten der hier geschilderten Tests) auskommen. Oft wird – wie beim direkten Vergleich – die Diskrimination direkt über die Werte einzelner Elemente durchgeführt, wie im Kapitel VIII noch diskutiert wird.

[8] Hinter dieser Unsicherheit verbirgt sich mathematisch das gleiche Problem wie in den Abbildungen III.1 und III.2 bei der Berechnung der "T^2-Statistik bei Korrelation 0": die Quantile der Summe für mehrere unabhängig voneinander T^2-verteilte Größen sind nicht bekannt.

Kapitel IV

Präzision

Die Präzision oder Reproduzierbarkeit einer Messung liefert für Multielementdaten eine untere Grenze der Trennung nach chemischen Fingerabdrücken. Unterscheiden sich zwei Konzentrationsvektoren nur in der Größenordnung der Meßfehler, müssen sie als gleich angesehen werden. Darauf kann eine erste Gruppierung der Daten aufgebaut werden, wie im ersten Abschnitt dieses Kapitels gezeigt wird. In den folgenden Abschnitten wird auf die Berücksichtigung von Meßunsicherheiten bei der Zuweisung von Einzelscherben zu Referenzgruppen und die Ermittlung der Referenzgruppenmittelwerte bei Vorhandensein stark unterschiedlicher Meßfehler eingegangen. Das gewöhnliche "gewichtete Mittel" stellt hier eine nicht ausreichende Näherung dar. Die Gesamtstreuungen innerhalb einer Referenzgruppe werden nämlich nicht allein durch die statistischen Zählratenfehler bei der Datenaufnahme, sondern mehr noch durch Inhomogenitäten innerhalb der verwendeten Rohmaterialien beeinflußt. Am Ende des Kapitels wird dann in einer Zusammenfassung die Erweiterung der Filtergruppierung als geschlossenes Verfahren dargestellt.

IV.1 Meßfehler als Grundlage der Gruppierung

Während Gruppen auf der im letzten Kapitel geschilderten Basis sehr wohl erweitert werden können, ist ein Start der Gruppierung mit Einzelproben zunächst nicht möglich. Der Grund dafür ist, daß die Skalierung der Konzentrationsdifferenzen in Einheiten der Gruppenstreuung in den Formeln (III.4) und (III.5) innerhalb eines Datensatzes erst die signifikanten Variablen (σ klein gegen die Differenz der Konzentrationswerte verschiedener Referenzgruppen) gegenüber den weniger signifikanten (σ groß gegen die Differenz der Konzentrationswerte, damit kein wesentlicher Beitrag zu den Summen über alle Elemente) hervorhebt. Letztendlich ist auch die PCA (vgl. Abschnitt II.1.2) nichts anderes als ein Versuch, diese signifikanten Variablen zu bestimmen – allerdings auf der Basis der Streuung des Gesamtdatensatzes und nicht der Innergruppenstreuungen wie hier.

Eine Skalierung für einen noch nicht vorgruppierten Datensatz kann demnach nur vermutet werden, indem die "typischen Streuungen" (und Korrelationen) aus bereits bekannten Datensätzen verwendet werden. Diese haben aber im allgemeinen nicht nur eine große Schwankungsbreite, auch datensatzspezifische Probleme können dabei völlig außer acht gelassen werden. So ist zum Beispiel Kobalt bei NAA-Daten ein für die Gruppierung in der Regel außerordentlich brauchbares Element mit kleiner Streuung von weniger als 10 % des Mittelwertes. Sind aber in einem Datensatz neuzeitliche bemalte Scherben enthalten, so

ist die Blaufärbung oft durch Kobalt hervorgerufen. Allein die unterschiedliche Kontamination des Gefäßkörpers mit Kobalt macht den Wert dabei unbrauchbar oder setzt innerhalb einer Referenzgruppe die Streuungen stark herauf (bis auf über 50 %). Da diese Kontamination in Töpfereiwerkstätten auch nicht bemalte Stücke betreffen kann und es nicht von vornherein klar ist, ob in einem Datensatz mittelalterlicher oder neuzeitlicher Keramik überhaupt Stücke aus einer Kobalt verarbeitenden Werkstatt enthalten sind, ist die Annahme einer "mittleren" Streuung zu Beginn der Gruppierung nicht gerechtfertigt.

Eine naheliegende, wenn auch – abgesehen von der Perlman-Schule – überhaupt nicht verwendete Skalierung kann jedoch über die Meßunsicherheiten der Einzelproben erfolgen. Eine gute Multielementanalyse wird immer den durch Zählraten- und Korrektureffekte bedingten statistischen Fehler einer Einzelmessung mit enthalten, dazu kommt noch die für umfangreichere Projekte wichtige Reproduzierbarkeit über einen längeren Zeitraum. (Die durch die systematischen Fehler bedingte Genauigkeit dagegen spielt keine Rolle, solange nur Proben eines Labors untereinander verglichen werden, für den Datenaustausch zwischen verschiedenen Arbeitsgruppen sollte aber auch sie so gut wie möglich sein). Innerhalb der Bonner Archäometriegruppe wird mit der Neutronenaktivierungsanalyse für viele Elemente ein allein durch die Zählrate bedingter relativer statistischer Fehler von weniger als 1% erreicht. Die gesamte relative apparative Unsicherheit (einschließlich der Zählrate) beträgt für diese Elemente höchstens 2% [Web85]. Allerdings gibt es auch Elemente, die nur mit 10 % bis 20 % Präzision zu bestimmen sind, soll der Aufwand nicht wesentlich vergrößert werden. Ist ein Element nur in geringen Anteilen in einer Probe enthalten, wird bei gleicher Meßzeit der relative Fehler größer. Bei kurzlebigen Nukliden ist die erzielte Präzision darüber hinaus abhängig vom Meßzeitpunkt, später gemessene Konzentrationen werden ungenauer bestimmt. Insgesamt führt dies dazu, daß die Meßunsicherheiten weder für alle Elemente noch für alle Proben und ein Element gleich sind. Man kann aber für jede Probe mit einem Konzentrationsvektor $\mathbf{x}$ einen zusätzlichen Meßfehlervektor $\sigma_{\mathbf{x}}$ angeben. Eine der Kovarianzmatrix einer Referenzgruppe analoge Größe ist die Matrix[1] $\mathbf{S_x} = \sigma_{\mathbf{x}}\,{}^{\mathbf{t}}\sigma_{\mathbf{x}}$. Damit kann dann der Formalismus des Abschnittes III.3 übernommen werden. Alle zu einer Einzelprobe mit dem Konzentrationsvektor $\mathbf{x}$ und der Meßfehlermatrix $\mathbf{S_x}$ ähnlichen Proben werden mittels Filter oder Histogramm gefunden durch Betrachtung der Größe

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m}{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}-\mathbf{y})(\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \tag{IV.1}$$

oder

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}\frac{(x_i-y_i)^2}{\sigma^2_{x_i}+\sigma^2_{y_i}}\,, \tag{IV.2}$$

[1]Diese Matrix erlaubt auch Korrelationen in den Meßfehlern. Dies kann von Bedeutung sein bei Elementen, bei deren Konzentrationsbestimmung nukleare oder spektrale Interferenzen [Bei90] berücksichtigt werden müssen, und zu deren statistischen Gesamtfehler die Konzentrationen anderer Elemente beitragen. In der Praxis sind diese Effekte aber klein, so daß sie meist vernachlässigt werden.

wobei $\mathbf{y}$ der Konzentrationsvektor einer beliebigen Probe des Datensatzes und $\mathbf{S_y}$ dessen Meßfehlermatrix sein kann. Die zweite Gleichung gilt dabei nur für Meßfehler ohne Korrelationen. Da beide Proben Meßfehler enthalten, sind die Fehlermatrizen zu summieren (nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung, dies gilt auch für mehrdimensionale Variablen und Matrizen, siehe [Bra81]). Im Gegensatz zu den Gruppenstreuungen spielt der Unterschied zwischen χ^2 und T^2 hier keine Rolle, weil die aus Zählraten ermittelten Meßfehler als beliebig gut bekannt angenommen werden können. Es kann also immer die χ^2-Verteilung verwendet werden. Damit lassen sich innerhalb der Meßfehler gleiche oder doch sehr ähnliche Proben aufspüren, die dann zur Keimzelle ("Kerngruppe") einer Referenzgruppe zusammengefaßt werden können.

Das Vorgehen dabei ist einfach: für jede Probe werden alle anderen Proben der Datenbank bestimmt, die ihr mit einer vorher definierten Wahrscheinlichkeit gleich sind (bzw. für die der Wert von (IV.1) oder (IV.2) unter eine feste Grenze fällt). Alle Proben, die als "gleich" erkannt werden, werden zu einer Gruppe zusammengefaßt. Bedingt durch die Anordnung der Datenpunkte im Raum kann es dabei zu Kettenbildungen kommen (z.B. A gleicht B, B gleicht A und C, C gleicht B und D, D gleicht nur C, aber nicht B und schon gar nicht A), und entweder faßt man alle Punkte einer Kette zusammen, oder man trennt sie geeignet auf. Das gesamte Verfahren ist nichts anderes als das Single Linkage-Verfahren der Clusterbildung mit einem Abschneiden bei sehr niedrigen Werten und dem in (IV.1) oder (IV.2) definierten $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,red}}$ als Unähnlichkeitsmaß[2]. Wie bereits von der Berkeley-Arbeitsgruppe festgestellt [Asa71] [Art76], ist der statistische Meßfehler für gut vermessene Elemente im allgemeinen allerdings wesentlich geringer als die Streuung innerhalb einer Referenzgruppe. Deshalb werden die gebildeten Kerngruppen sehr geringe Streuungen aufweisen und manchmal sogar Trennungen vortäuschen, die nur durch die zufällige Verteilung der Werte im Datensatz zustande kommen. Die natürliche Streuung der Datenwerte wird dann unterschätzt. Aus diesem Grund wird für den Meßfehler im allgemeinen eine untere Grenze von zumindest der apparativen Reproduzierbarkeit angenommen. Das gleiche Verfahren eignet sich auch, um die allzu geringen Gruppenstreuungen auszugleichen. [Asa71] benutzt in seiner Studie eine untere Grenze von 5 % für die Streuung, im Bonner Labor wird im allgemeinen eine Untergrenze von Streuung und Meßfehler von 3 % angenommen. Welche untere Grenze anzusetzen ist, ist nicht zuletzt auch eine Frage des Datensatzes. Soll eine Vorgruppierung erreicht werden, so können zu kleine Untergrenzen dazu führen, daß keine geeigneten Ausgangsgruppen zur Verfügung stehen. Zu große Werte können aber bereits die durch die Meßpräzision mögliche Untergliederung eines Datensatzes wieder in Frage stellen. Ein Beispiel für die Kerngruppenbildung ist in Tabelle IV.1 gegeben. Ausgehend von einer über die Meßfehler gebildeten "Kerngruppe" können nun über die Filtermethoden des letzten Kapitels der Gruppe weitere Proben des Datensatzes iterativ hinzugefügt werden. Auf diese Weise lassen sich ausgehend von den Kerngruppen etwa zwei Drittel des Langerwehe-Pingsdorf-Datensatzes in 6 oder 7 größere Gruppen zusammenfassen (siehe Abschnitt IV.4). Für die untere Grenze der

[2] d ist *kein* Abstand. Siehe Abschnitt X.2.

min. Fehler	Probe Langerwehe Nr.																												
3%:			12	14						23	24														11	17	32		
4%:			12	14					21	23	24	25	26	27	28	29	35	40	46						11	17	32	33	
5%:	6	36	12	14	8	16	19	22	21	23	24	25	26	27	28	29	35	40	46	37	41	48	31		11	17	32	33	

Tabelle IV.1: Zusammenfassen ähnlicher Proben

Dargestellt ist ein Teil der Langerweher Proben des Pingsdorf-Langerwehe-Datensatzes. Benachbart stehende Proben sind untereinander ähnlich, als Kriterium dient dabei $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}} \leq 1.5$, was bei 25 berücksichtigten Elementen einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5.5 % entspricht. Von oben nach unten ist der minimale angenommene Meßfehler von 3 über 4 auf 5% erhöht worden. Während nur wenige der Proben auf der Basis von 3% als "gleich innerhalb der Meßfehler" angesehen werden können (6 2er- und 2 3er-Gruppen innerhalb des gesamten Datensatzes von 142 Proben, hier nur gezeigt: 12/14, 23/24 und 11/17/32), sind bei 5% schon größere Gruppenbildungen zu erkennen (z. B. die rechten 23 Proben zwischen "8" und "33"). Links davon ist bei einem Meßfehler noch ein Paar (6/36) als ähnlich anzusprechen, ein weiteres (12/14) wird bereits bei einem Minimalfehler von 3% als ähnlich erkannt. Auf dem 5%-Niveau werden auch einige kleinere Grüppchen, die bei 3% und 4% noch getrennt sind, zusammengefaßt. Von den 50 Langerweher Proben sind hier die 27 dargestellt, für die bei einem Minimalfehler von 5% wenigstens eine "ähnliche" Probe gefunden wurde. Insgesamt ist bei einem Minimalfehler von 5% etwa die Hälfte des Datensatzes in irgendeiner Form gruppiert. Die vollständige Kerngruppierung des Datensatzes ist im Anhang A.2 gegeben.

Streuung kann es sinnvoll sein, auch in einem Datensatz mehrere verschiedene Werte zuzulassen. Wie im Abschnitt IV.4 anhand des Beispieldatensatzes noch vorgestellt wird, kann oft ein Teil der Proben bereits bei kleinen unteren Grenzen für die Streuungen sinnvoll über Kerngruppen gruppiert werden, während viele Gruppen selbst bei dem (für Werte des Bonner Labors bereits als groß anzusehenden) Mindestfehler von 5% noch nicht als Kerngruppen in Erscheinung treten, obwohl sie vom Rest des Datensatzes klar isoliert sind. Für diese isolierten Proben werden als Gruppierungsstart einfach die einer Einzelprobe nächstliegenden Proben versuchsweise mit dieser zusammengefaßt. Falls sich dann direkt oder nach einigen Iterationsschritten eine stabile Gruppe ergibt, wird diese beibehalten. Innerhalb solcher Gruppen sind die Proben aber durch ihre Meßfehler klar unterschieden. Nahezu äquivalent zu diesem Verfahren ist eine nicht mehr einer sinnvollen Irrtumswahrscheinlichkeit von χ^2_{red} entsprechende Abschneidegrenze, etwa $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}} > 5$ (entspricht $\alpha = 3 \cdot 10^{-11}$ bei 25 Elementen).

IV.2 Meßfehler bei der Zuweisung zu Referenzgruppen

Nicht nur bei der Etablierung, sondern auch bei der Zuweisung von Einzelproben zu Referenzgruppen müssen Meßfehler berücksichtigt werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Meßfehler nicht klein gegen die Gruppenstreuung sind. Die Gesamtunsicherheit einer Differenz, wo x und y mit Unsicherheiten behaftet sind, ist durch $\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$ gegeben. Wird als Unsicherheit einer Referenzgruppe die Streuung angenommen und als Unsicherheit eines Datenpunktes sein Meßfehler, so ist ein sinnvolles Maß für die Zuordnung ebenfalls durch (IV.1) gegeben, nur daß $\mathbf{y}$ statt eines Einzeldatenpunktes der Mittelwertsvektor einer Referenzgruppe und $\mathbf{S_y}$ deren Kovarianzmatrix ist. Die Gleichung unterscheidet sich nur durch den zusätzlichen $\mathbf{S_x}$-Term von (III.5). Kann die Kovarianzmatrix als exakt bekannt und unabhängig vom Konzentrationsvektor $\mathbf{x}$ der Einzelprobe angenommen werden, so folgt bei Zugehörigkeit von $\mathbf{x}$ (IV.1) wieder einer χ^2-Verteilung mit m Freiheitsgraden, weil die Differenz zweier normalverteilter Größen wieder einer Normalverteilung mit einer Varianz folgt, die die Summe der Einzelvarianzen ist. Ist die Gruppenkovarianzmatrix $\mathbf{S_y}$ aber aus nur wenigen Einzelproben geschätzt, kann die Streuung unterschätzt werden. Nach streng statistischen Gesichtspunkten muß also auch hier wieder mit der T^2-Statistik gearbeitet werden. Die Skalierungsmatrix setzt sich jetzt aber aus einem genau bekannten Teil (den Meßfehlern $\mathbf{S_x}$ der Einzelprobe $\mathbf{x}$) und einem aus mehreren Proben geschätzten Teil (den Kovarianzmatrix $\mathbf{S_y}$) zusammen. Eine dafür gültige Statistik existiert nicht, und es ginge über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, eine solche zu entwickeln. Heuristisch kann der Unterschied für eine feste Irrtumswahrscheinlichkeit α berücksichtigt werden, indem man die Gruppenvarianz künstlich um den Faktor $T^2(m, n; \alpha)/\chi^2_{m;\alpha}$ vergrößert und dann als Abschneidegrenze den entsprechenden Wert der χ^2_m-Statistik wählt. Eine Probe würde also bei fester Abschneidegrenze α als zur Gruppe gehörig

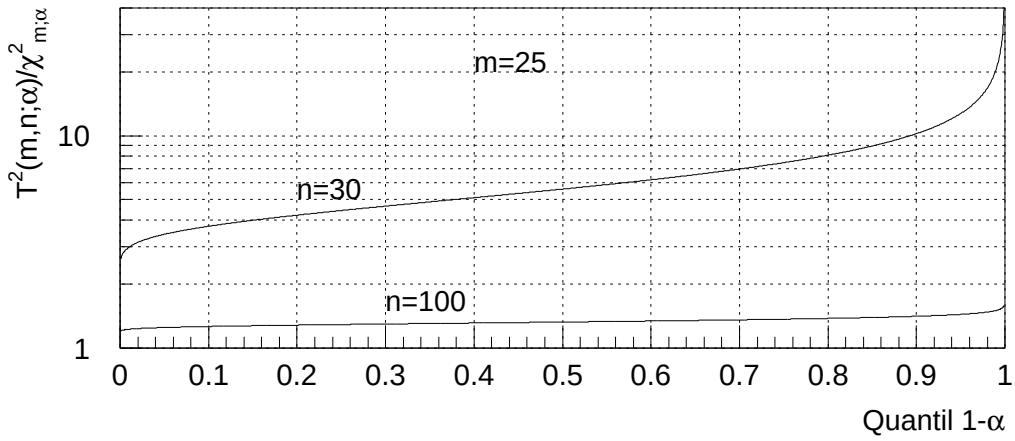

Abbildung IV.1: Verhältnis von T^2 und χ^2 abhängig von der Irrtumswahrscheinlichkeit α. Dargestellt ist die Kurve für $m = 25$ und 30 bzw. 100 Proben. Statt α ist das Quantil 1-α aufgetragen. Zu kleineren Werten von α gehören größere Werte von χ^2. Für $\alpha = 1$ ist $\chi^2_{m;1} = T^2(m, n; 1) = 0$. Es gilt $\lim_{\alpha \to 0}(T^2(m, n; \alpha)/\chi^2_{m;\alpha}) = \infty$.

betrachtet, wenn

$$\begin{aligned} \chi^2_{m,\,\mathrm{red};\alpha} &\geq d^2_{(T^2/\chi^2)\mathrm{M+P},\,\mathrm{red},\,\alpha}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \alpha) \qquad \text{(IV.3)} \\ &= \frac{1}{m}{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x} - \mathbf{y})(\mathbf{S_x} + (T^2(m, n; \alpha)/\chi^2_{m;\alpha})\mathbf{S_y})^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \,. \end{aligned}$$

Da sich der Faktor vor der Kovarianzmatrix jedoch insbesondere bei kleinen Probenanzahlen stark abhängig von der Abschneidegrenze ändert (Abbildung IV.1), ist die einfache Histogrammdarstellung nicht möglich. Wie bereits im Kapitel III geschildert, erlaubt jedoch gerade diese Darstellung eine von T^2 weitgehend unabhängige Überprüfung einer tatsächlich sinnvollen Abschneidegrenze. Zu kleine geschätzte Streuungen, die durch die T^2-Statistik im besonderen berücksichtigt werden, können auch vermieden werden, indem nicht nur für die Fehler der Einzeldaten, sondern auch für die Gruppenstreuungen mit einem Minimalwert gearbeitet wird, wie bereits im letzten Abschnitt beschrieben.

Der Unterschied zwischen Vernachlässigung und Einbeziehung von Meßfehlern wird in Abbildung IV.2 deutlich. Durch die Einbeziehung der Unsicherheiten für die Probenpunkte rücken wesentlich mehr Proben in den entscheidenden Bereich $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}} < 2$ und werden damit auch von der χ^2-Statistik als " vielleicht zur Referenzgruppe gehörig" betrachtet. Sind die Meßfehler der Proben für ein Element allerdings alle ungefähr gleich, so bedeutet das Berücksichtigen der Meßfehler nur das Hinzuaddieren einer Konstanten zur Kovarianzmatrix und damit im wesentlichen eine Verschiebung des Histogrammes zu kleineren

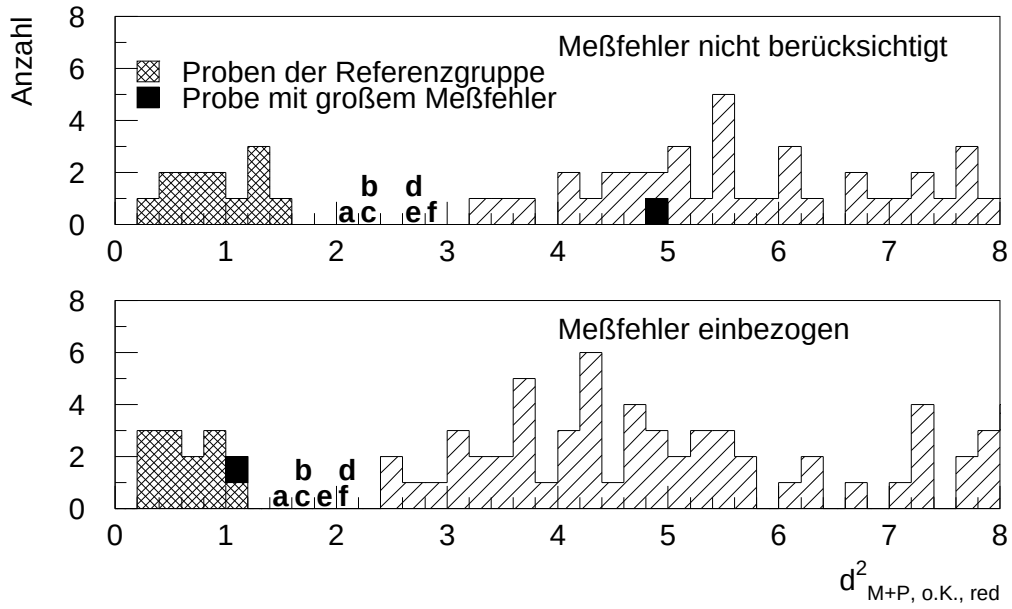

Abbildung IV.2: Berücksichtigung von Meßfehlern

Histogramme ohne und mit Berücksichtigung von Meßfehlern für eine Referenzgruppe aus 12 Proben. Wie anhand der durch "a" bis "f" einzeln gekennzeichneten Proben deutlich, entspricht die Berücksichtigung von Meßfehlern im wesentlichen einer Verschiebung des Bildes zu kleineren Werten von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}$. Damit kommen mehr Proben in den Bereich der möglichen Gruppenzugehörigkeit. Für 25 Elemente liegt die Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% der χ^2_{red} Verteilung bei $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}} = 1.51$, die der $T^2(25, 12)$-Verteilung (ohne Korrelationen) bei 1.89.

Bei Proben mit großen Meßfehlern (schwarzes Kästchen, Meßfehler allerdings künstlich erhöht) kann die Berücksichtigung der Meßpräzision dazu führen, daß eine aufgrund der Meßwerte allein (ohne Fehlerberücksichtigung) verworfene Hypothese der Gruppenzugehörigkeit revidiert werden muß.

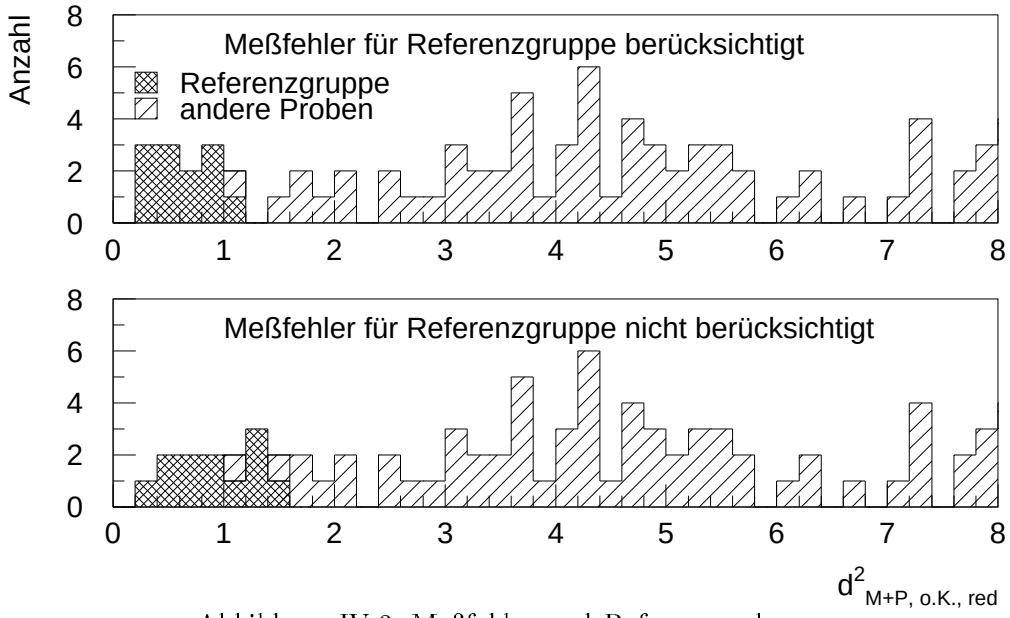

Abbildung IV.3: Meßfehler und Referenzproben

Da die Meßunsicherheit einer die Gruppe definierenden Probe bereits in der Gruppenstreuung enthalten ist, wird diese Unsicherheit dieser Proben "doppelt" berücksichtigt, wenn Meßfehler von Einzelproben mit in Betracht gezogen werden. Damit werden die Referenzproben gegen die anderen Proben der Datenbank künstlich zu weit nach links geschoben (oberes Bild) und täuschen eine Separation vor, die nicht vorhanden ist. Das verdeutlicht das untere Bild, in welchem bei den Daten die Meßfehler der Referenzproben korrekterweise nicht noch einmal berücksichtigt werden. In der Praxis ist beim Filtern die getrennte Behandlung von Referenz- und anderen Proben allerdings kaum durchführbar.

Werten[3]. Von daher mag der Aufwand um die Präzision an dieser Stelle etwas hoch erscheinen. Die Mitnahme der Fehler ist allerdings insofern gerechtfertigt, als im Datensatz einzelne Proben enthalten sein können, deren Konzentrationswerte erheblich schlechter bekannt sind als die der meisten anderen Proben[4]. Ohne die Berücksichtigung von Meßunsicherheiten könnten derartige Proben fälschlicherweise als Ausreißer betrachtet werden, wie das Beispiel in Abbildung (IV.2) zeigt.

Das Histogramm wird etwas verzerrt durch die Tatsache, daß bei den die Gruppe definierenden Proben die Meßfehler zweimal in Betracht gezogen werden: sie tragen einerseits mit zur Streuung der Gruppe bei (siehe nächster Abschnitt), werden zum anderen aber in (IV.1) noch einmal separat berücksichtigt. Beim in Bonn verwendeten Verfahren werden aber Proben auf den Datenbanken nicht gekennzeichnet. Wenn die Datenbank gegen eine Referenzgruppe gefiltert wird, werden daher die die Gruppe definierenden Proben nicht separat berücksichtigt. Da für diese Proben aber die Unabhängigkeit von $\mathbf{S_x}$ und $\mathbf{S_y}$ nicht gegeben ist, sind ihre $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,red}}$-Werte in der Histogrammdarstellung immer zu klein. Sie verfälschen das Histogramm insoweit, als sie eine Separation vortäuschen können, die nicht vorhanden ist (Abbildung IV.3). Allerdings wird für die die Gruppe definierenden Proben die Frage der Gruppenzugehörigkeit nicht mehr gestellt. Wenn die leichte Verschiebung nach niedrigeren $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,red}}$-Werten innerhalb eines Histogrammes im Auge behalten wird, beeinflußt die Näherung der doppelten Fehlermitnahme die Gruppierung nicht weiter.

IV.3 Meßfehler bei der Berechnung von Referenzwerten

Die in den bisherigen Abschnitten verwendeten Werte für Mittelwert $\overline{x_j}$ und Streuung σ_j eines Elementes j innerhalb einer n Proben umfassenden Referenzgruppe waren die üblichen Erwartungswerte von Stichproben nicht fehlerbehafteter Datenpunkte:

$$\overline{x_j} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_{ij} \tag{IV.4}$$

und

$$\begin{aligned} \sigma_j &= \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{ij} - \overline{x_j})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{n}{n-1}\left(\overline{x_j^2} - \overline{x_j}^2\right)} \quad . \end{aligned} \tag{IV.5}$$

[3]Das stimmt nicht ganz genau. Ist nämlich das Verhältnis Meßfehler zu Gruppenstreuung nicht für alle Elemente gleich, so hängt die Verschiebung einer Probe im Histogramm davon ab, in welchen Elementen sie am meisten vom Gruppenmittelwert differiert, und ob für diese Elemente die Gesamtvarianz mehr oder weniger vom Meßfehler bestimmt wird.

[4]Dies kann beispielsweise passieren, wenn sich der Transport von der Bestrahlungseinrichtung zum Meßplatz erheblich verzögert, so daß kurzlebige Nuklide entweder gar nicht (fehlender Wert) oder nur mit großer Unsicherheit vermessen werden können.

Die Unsicherheit ("der Fehler") des Mittelwertes ist durch $\delta\overline{x_j} = \sigma_j/\sqrt{n}$ gegeben.

Die übliche Form, Meßfehler bei der Berechnung von Gruppenwerten und der Streuung mit heranzuziehen, ist die konventionelle Bildung des "gewichteten Mittelwertes" [Bev69], [Bra81]. Ist der Meßfehler einer Einzelprobe i für ein Element j mit σ_{ij} bezeichnet, so ist der gewichtete Mittelwert:

$$\overline{x_{j,gew}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \Bigg/ \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma_{ij}^2} \,. \tag{IV.6}$$

Der Fehler des Mittelwertes berechnet sich hier zu

$$\delta\overline{x_j} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma_{ij}^2}\right)^{-1}} \,. \tag{IV.7}$$

Einen Ausdruck für "Streuung" gibt es nicht, da die Abweichung vom Mittelwert allein durch die Meßfehler erklärt wird. Manchmal wird allerdings (analog zur ungewichteten Rechnung) eine Streuung berechnet nach:

$$\begin{aligned} \sigma_j &= \sqrt{n \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma_{ij}^2}\right)^{-1}} \\ &= \sqrt{n}\,\delta\overline{x_j} \,. \end{aligned} \tag{IV.8}$$

Liefert der χ^2-Test (Erwartungswert $n-1$)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{ij} - \overline{x_j})^2}{\sigma_{ij}^2} \tag{IV.9}$$

jedoch zu große Werte, kann die Verteilung der Datenpunkte nicht allein durch die σ_{ij} erklärt werden. Im allgemeinen liegen dann unerklärte Abweichungen vor oder die Meßfehler wurden schlicht unterschätzt. Gibt es keine Anhaltspunkte über weitere die Streuung beeinflussende Faktoren oder gar zu vernachlässigende (falsche) Messungen, so können die Meßfehler mit einem Skalierungsfaktor s multipliziert werden, der aus(IV.9) zu $s = \sqrt{\chi^2/n-1}$ bestimmt wird [Ros67], [Par90]. Beim Multiplizieren aller Meßfehler mit diesem Faktor liefert die dann gebildete χ^2-Summe gerade den (Erwartungs)Wert $n-1$. Der gewichtete Mittelwert (IV.6) ändert sich dabei nicht, da alle Meßfehler in gleichen Maße künstlich vergrößert werden. Das Verfahren geht auf die Particle Data Group [Ros67] zurück, um für den Mittelwert von physikalischen Größen, die aus mehreren voneinander abweichenden Experimenten bestimmt sind, ein brauchbares Konfidenzintervall zu erhalten.

Ist die Verteilung der Meßpunkte nicht mehr allein durch die angenommenen Meßfehler erklärbar, erhält auch der Begriff der "Streuung" wieder einen Sinn. Sie wird dann bei gewichteter Rechnung wie folgt berechnet [Bev69]:

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{ij} - \overline{x_j})^2}{\sigma_{ij}^2} \Bigg/ \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma_{ij}^2}} \,. \tag{IV.10}$$

Dieser Wert reduziert sich zu (IV.8) wenn die Skalierung der Meßfehler wie oben angegeben durchgeführt worden ist. Die Beziehung zum Fehler des Mittelwertes ist dann wieder die gleiche wie im ungewichteten Fall. Ohne Skalierung liefert (IV.10) einen größeren Wert als (IV.8), wenn das χ^2 aus (IV.9) größer ist als sein Erwartungswert, und einen kleineren im umgekehrten Fall. Die nach (IV.8) berechnete Streuung ist daher eher ein "mittlerer Meßfehler".

In den vorangegangenen Abschnitten ist in den Beispielen bei der Berechnung der Gruppenwerte immer das ungewichtete Verfahren verwendet worden. Dieses Verfahren ist berechtigt, wenn die Meßfehler alle ungefähr gleich sind. Die Varianz σ_j^2 eines Elementes einer Referenzgruppe kann aus mehreren verschiedenen Anteilen zusammengesetzt erklärt werden, von denen die Meßunsicherheit oft nur ein geringer Anteil ist. Für die Betrachtung der mit unterschiedlicher Präzision gemessenen Konzentrationswerte eines Elementes j innerhalb einer Gruppe ist die folgende Zerlegung sinnvoll [Web85]:

$$\sigma_j^2 = \sigma_{\mathrm{stat},j}^2 + \sigma_{\mathrm{app},j}^2 + \sigma_{\mathrm{nat},j}^2 \ . \tag{IV.11}$$

Dabei bedeuten $\sigma_{\mathrm{stat},j}$ die mittlere statistische Meßunsicherheit, $\sigma_{\mathrm{app},j}$ die durch den Meßprozeß bedingte zusätzliche apparative Unsicherheit (Gewichtsfehler bei der Probenaufbereitung, Raumwinkelfehler, Inhomgenitäten im Vergleichsstandard etc.) und $\sigma_{\mathrm{nat},j}$ die verbleibende meßprozeßunabhängige "natürliche Inhomogenität". Die reine apparative Unsicherheit $\sigma_{\mathrm{app},j}$ der Bonner Apparatur beträgt etwa 1.5% [Web85], die Gesamtstreuung der meisten mit der NAA vermessenen Elemente etwa 5–10% [Asa71]. Der Summand $\sigma_{\mathrm{app},j}^2$ kann für alle in einem Labor vermessenen Proben, der Summand $\sigma_{\mathrm{nat},j}^2$ zumindest für alle Proben gleicher Herkunft als gleich angesehen werden. Da die statistischen Meßfehler vieler Elemente unter 1% liegen, liefern sie nicht den Hauptbeitrag in (IV.11), so daß auch bei etwas unterschiedlichen Meßfehlern die Verwendung von (IV.4) und (IV.5) noch gerechtfertigt erscheint.

Unterscheiden sich die Meßfehler einzelner Proben allerdings erheblich, so sollte dies in Betracht gezogen werden. Die Verwendung des einfachen gewichteten Mittels nach (IV.6) scheidet meist aus, da nach dem eben Gesagten nur bei Elementen mit sehr großer Meßunsicherheit die statistischen Fehler den Hauptbeitrag zur Gesamtstreuung liefern.

Eine Skalierung der Meßfehler wie oben dargestellt ist ebenfalls nicht sinnvoll, da ein wesentlicher Beitrag zur Gesamtstreuung von den für alle Proben einer Referenzgruppe gleichen Summanden herrührt. Man kann aber analog zu (IV.11) folgenden Ansatz machen, der eine auf eine "teilgewichtete" Rechnung führt:
Die Gesamtunsicherheit $\sigma_{\mathrm{tot}\,ij}$ eines Elementes j einer Probe i besteht aus

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathrm{tot},ij}^2 &= \sigma_{\mathrm{stat},ij}^2 + \sigma_{\mathrm{app},j}^2 + \sigma_{\mathrm{nat},j}^2 \\ &= \sigma_{\mathrm{stat},ij}^2 + \sigma_{\mathrm{rest},j}^2 \ . \end{aligned} \tag{IV.12}$$

Die beiden hinteren Summmanden sind dabei für alle Proben gleich und können in $\sigma_{\mathrm{rest},j}$ zusammengefaßt werden. Mit $\sigma_{\mathrm{tot},ij}$ statt $\sigma_{\mathrm{stat},ij}$ kann damit der gewichtete Mittelwert nach (IV.6) berechnet werden, da die als Gewichte verwendeten Gesamtunsicherheiten nun in der richtigen Größenordnung und im richtigen Verhältnis zueinander stehen.

Leider ist aber $\sigma_{\text{rest},j}$ und damit auch die Gewichtung in (IV.6) nicht von vornherein bekannt. Durch ein Verfahren, das dem der Particle Data Group (s.o.) nicht unähnlich ist, kann aber hier ein Schätzwert für $\sigma_{\text{rest},j}$ erhalten werden: Wie beim Skalierungsfaktor wird der Erwartungswert $n-1$ des χ^2 (IV.9) benutzt:

$$n-1 \stackrel{!}{=} \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{ij}-\overline{x_j})^2}{\sigma^2_{\text{stat},ij}+\sigma^2_{\text{rest},j}} \tag{IV.13}$$

wobei der Mittelwert ersetzt wird durch den "teilgewichteten Mittelwert"

$$\overline{x_j} = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_{ij}}{\sigma^2_{\text{stat},ij}+\sigma^2_{\text{rest},j}} \Bigg/ \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma^2_{\text{stat},ij}+\sigma^2_{\text{rest},j}} \,. \tag{IV.14}$$

Wird dies in (IV.13) eingesetzt, ist $\sigma^2_{\text{rest},j}$ die einzige Unbekannte in dieser Gleichung und kann bestimmt werden[5]. Ist $\sigma_{\text{rest},j}$ dann bekannt, wird aus (IV.14) auch der Mittelwert explizit berechnet.

Der geschilderte Algorithmus des "teilgewichteten Mittelwertes" führt im Grenzübergang verschwindender Meßfehler auf die Ausdrücke für die ungewichteten Größen, wie man durch Quadrieren und Multiplikation mit $(n-1)/\sigma_j^2$ in (IV.5) erkennt. In diesem Fall ist dann $\sigma_{\text{tot},ij} = \sigma_{\text{rest},j} = \sigma_j$. Für sehr große Meßfehler allerdings kann die Lösung für $\sigma^2_{\text{rest},j}$ in (IV.13) negativ werden. Dies entspricht dem Fall "großer Meßfehler", wo die Streuung der Werte allein durch $\sigma_{\text{stat},ij}$ erklärt werden kann. In diesem Fall wird $\sigma_{\text{rest},j} = 0$ angenommen und der gewöhnliche gewichtete Mittelwert berechnet.

Um das Verfahren konsistent zu halten, wird die Gesamtstreuung nach

$$\sigma_j = \sqrt{n\left(\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma^2_{\text{stat},ij}+\sigma^2_{\text{rest},j}}\right)^{-1}} \tag{IV.15}$$

berechnet, also immer nach $\sigma_j = \sqrt{n}\,\delta\overline{x_j}$. Sind die Meßfehler so groß, daß aus (IV.13) $\sigma^2_{\text{rest},ij} \leq 0$ bestimmt wird, so liefert diese Formel für die Streuung größere Werte als die entsprechende Form von (IV.10, mit $\sigma^2_{ij} = \sigma^2_{\text{stat},ij} + \sigma^2_{\text{rest},ij}$). Damit jedoch wird eine Unterschätzung der Gesamtstreuung vermieden, die sonst (auch bei ungewichteter Rechnung !) dann zustande kommt, wenn zufällig die Konzentrationswerte mehrerer Proben so dicht zusammenliegen, daß die durch die Gruppenstreuung definierte Umgebung kleiner ist als die durch den bekannten Meßfehler der Einzelproben bestimmte. Dies kann mit dem geschilderten Verfahren nicht passieren, und der Algorithmus ist so etwas wie eine "physikalische Alternative" zur "mathematischen" T^2-Statistik, die ebenfalls die "Unterschätzung" von Streuungen berücksichtigt (siehe das Kapitel III).

In den meisten Fällen werden jedoch die entsprechende Form von (IV.10) und (IV.15) den gleichen Wert ergeben. Damit können dann nach dem in [Bev69] entwickelten Formalismus auch Korrelationen nach einem gewichteten

[5] Das Auflösen von IV.13 ist etwas mühsam. Die Funktion ist aber im allgemeinen für $\sigma^2_{\text{rest},j} > 0$ monoton fallend und hat dort genau eine Lösung.

Verfahren bestimmt werden, die Formel dazu lautet:

$$r_{jk} = \left(\frac{n}{n-1} \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{ij} - \overline{x_j})(x_{ik} - \overline{x_k})}{\sqrt{(\sigma^2_{\text{stat},ij} + \sigma^2_{\text{rest},j})}\sqrt{(\sigma^2_{\text{stat},ik} + \sigma^2_{\text{rest},k})}} \right) \Bigg/ \left(\sigma_j \sigma_k \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{(\sigma^2_{\text{stat},ij} + \sigma^2_{\text{rest},j})}\sqrt{(\sigma^2_{\text{stat},ik} + \sigma^2_{\text{rest},k})}} \right) \quad \text{(IV.16)}$$

Sie unterscheidet sich gegenüber der in [Bev69] angegebenen durch die getrennte Berücksichtigung der Fehler in den Elementen j und k. Für Elemente k mit großen Meßfehlern und $\sigma_{\text{rest},k} = 0$ wird in (IV.16) ein Wert bestimmt, der vom Betrag her unter Umständen zu klein ist, weil σ_k eben nicht nach der der Formel (IV.16) verwandten (IV.10) bestimmt wurde. Bei derartigen Elementen sollten aber die Korrelation ohnehin vernachlässigt werden, da dann die Gesamtstreuung durch die Meßfehler bestimmt wird. Diese sollten zwischen verschiedenen Elementen un– oder nur sehr schwach korreliert sein, die Näherung ist deshalb gerechtfertigt. In der Praxis wird ein solcher Fall nur bei durch wenige Mitglieder definierten Referenzgruppen auftreten, und dann sind Korrelationen ohnehin so wenig verläßlich (vgl. Abbildung III.3), daß von ihrer Berücksichtigung besser abgesehen werden sollte.

Die Abbildung IV.4 zeigt die Ergebnisse der verschiedenen Rechenverfahren für Mittelwert und Streuung anhand typischer Fälle. Die neun Proben bilden eine Referenzgruppe von bronzezeitlichem Material von der griechischen Insel Aigina südlich von Athen. Bei den Eisenwerten (Meßfehler klein gegen Gesamtstreuung) liefern alle drei Verfahren etwa dasselbe Ergebnis, allerdings berücksichtigt die aus dem Fehler des Mittelwertes bestimmte Streuung nach (IV.8) bei gewichteter Rechnung die Verteilung der Datenpunkte nicht und liefert einen viel zu kleinen Wert. Auch bei Terbium (Meßfehler etwas kleiner als Gesamtstreuung, aber in derselben Größenordnung) liefern alle drei Berechnungsarten ähnliche Werte, an der gleichen Größe der nach (IV.8) aus dem Fehler des Mittelwertes berechneten Sreuung im gewichteten Fall und σ_{rest} im teilgewichteten Fall erkennt man, daß $\sigma_{\text{stat}} \approx \sigma_{\text{rest}}$. Bei Neodym sind die Meßfehler größer als die aus der ungewichteteten Rechnung erhaltene Gesamtstreuung. Die Verwendung der letzteren in einem Filterverfahren würde also die Ausdehnung der Gruppenwerte unterschätzen. Das letzte Beispiel schließlich demonstriert grob unterschiedliche Meßunsicherheiten[6]. Weil die ungewichtete Rechnung die drei gut vermessenen Proben nicht besser berücksichtigt als die anderen sechs, liegt der Mittelwert unter Umständen zu hoch. Durch den Unterschied in der Größenordnung der Fehler berücksichtigt die gewichtete Rechnung dagegen die ersten sechs Proben fast überhaupt nicht (eine Rechnung nur mit den letzten drei Proben liefert etwa die gleichen Zahlenwerte). Lediglich bei der teilgewichteten Mittelung werden sowohl die gut gemessenen Proben angemessen berücksich-

[6]Bedingt durch eine Transportverzögerung von Geesthacht zum Hamburger Hauptgüterbahnhof traf eine Meßreihe erst nach zwei Wochen in Bonn ein. Die kurzlebigen Nuklide, unter ihnen auch ^{140}La ($t_{1/2}$=40.3 h) konnten nicht oder – wie hier – nur mit großem Fehler bestimmt werden.

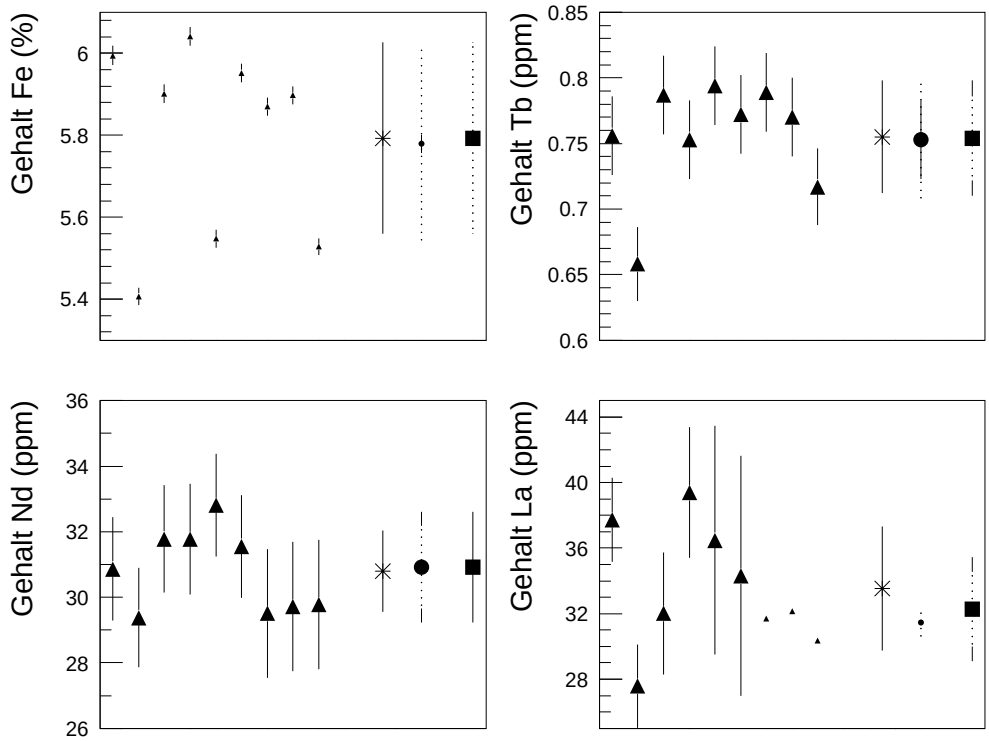

Abbildung IV.4: Unterschiedliche Berechnung von Mittelwert und Streuung
Anhand einer Gruppe von 9 Proben (Dreiecke) werden die Unterschiede von ungewichtetem (Stern), gewichtetem (Kreis) und teilgewichtetem Mittel (Quadrat) deutlich. Die durchgezogenen Linien geben die Einzelfehler, die Streuung des ungewichteteten Mittels, die aus dem Fehler des Mittelwertes nach (IV.8) bestimmte Streuung des gewichteten und die Gesamtstreuung des teilgewichteten Mittels wieder. Die gestrichelten Linien kennzeichnen beim gewichteten Mittel die nach (IV.10) berechnete Streuung und beim teilgewichteten Mittel $\sigma_{\mathrm{rest},j}$. Verkleinerte Symbole werden verwendet, wenn Fehler oder Streuungen von der normalen Größe der Symbole überdeckt würden. Bei Fe wurde bei der teilgewichteten Streuung auf die Darstellung der Gesamtstreuung verzichtet, um σ_{rest} darzustellen, deren Wert sich davon kaum unterscheidet.
Dargestellt sind $\sigma_{\mathrm{stat},j} \ll \sigma_j$ (Fe), $\sigma_{\mathrm{stat},j} \approx \sigma_{\mathrm{rest},j}$ (Tb), $\sigma_{\mathrm{stat},j} > \sigma_j$, damit $\sigma_{\mathrm{rest},j} = 0$ (Nd), und der Fall grob unterschiedlicher Meßfehler (La). Lediglich die teilgewichtete Rechnung liefert in allen Fällen einen überzeugenden Wert sowohl für den Mittelwert als auch für die Streuung.

tigt (der Mittelwert liegt näher als im ungewichteten Fall) als auch die breite Streuung der sechs anderen Proben.

Die Beispiele zeigen, daß die teilgewichtete Rechnung als einzige in der Lage ist, auf alle möglichen Fälle einzugehen. Daß dies erforderlich ist, geht daraus hervor, daß sich alle oben dargestellten Extreme unter den etwa 30 Elementen *einer* Referenzgruppe befinden. Daher wird die Verwendung dieses Algorithmus' generell zur Bestimmung von Mittelwerten und Streuungen empfohlen.

Werden die aus einer teilgewichteten Rechnung erhaltenen Größen in einem Filterverfahren benutzt, und sollen die Meßfehler der Proben nicht zweimal berücksichtigt werden (siehe voriger Abschnitt), so ist für diese Proben nicht ihr Meßfehler zu vernachlässigen, sondern statt σ_j für die Gruppenstreuung $\sigma_{\mathrm{rest},j}$ in (IV.1) einzusetzen. Damit wird berücksichtigt, daß nicht alle Proben zu gleichen Teilen an der Mittelwertbildung beteiligt sein können. Ist $\sigma_{\mathrm{stat},ij}$ jedoch (annähernd) gleich für alle Proben i, so führen teil- und ungewichtetes Verfahren wieder auf die gleiche Rechnung, da dann $\sigma_j^2 = \sigma_{\mathrm{stat},j}^2 + \sigma_{\mathrm{rest},j}^2$ und eine Vernachlässigung von $\sigma_{\mathrm{stat},j}$ in der Gruppenstreuung gerade der Vernachlässigung der Meßunsicherheit einer Einzelprobe entspricht.

IV.4 Ein vollständiges Gruppierungsverfahren

Die Ausführungen dieses Kapitels erlauben die Berücksichtigung der Meßpräzision bei allen Stufen der Gruppierung. Insbesondere ist mit der im Abschnitt IV.1 beschriebenen Methode auch die Etablierung von Gruppen und damit die Erweiterung des Filterverfahrens auf einen geschlossenen Gruppierungsalgorithmus möglich. Die Abbildung IV.5 stellt die Erweiterung des Flußdiagramms III.8 um die Möglichkeit der Gruppierung von Einzelproben dar. Die wesentlichen Änderungen sind durch mit Kreisen besetzte Linien gekennzeichnet. Sie betreffen die Gruppierung, ausgehend von Einzelproben. Zwar werden auch hier zunächst vorhandene Gruppen "überarbeitet", d. h., der Datensatz auf eventuelle weitere Mitglieder gefiltert und diese bei der Berechnung der Referenzwerte berücksichtigt, doch die am Ende des Verfahrens noch nicht gruppierten Proben werden nun als Ausgangsbasis für weitere mögliche Gruppen gewählt. Entweder werden mit der Methode des Abschnittes IV.1 erst Kerngruppen etabliert (Kästchen rechts unten), die dann im Filterprozeß verwendet werden, oder die Einzelproben werden direkt benutzt und mit einem minimalen Fehler gemäß Abschnitt IV.1 als Referenzwert im Filterprozeß behandelt. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren ist, daß die Etablierung von Referenzgruppen für alle Proben gleichzeitig geschieht, während beim Filterprozeß immer eine Probe nach der anderen "abgearbeitet" wird. Das kann dazu führen, daß in wenigen Fällen eigentlich zusammengehörende Proben durch ein Abschneiden im Histogramm getrennt werden können, so daß für ungruppierte Proben eine Vorgruppierung in Kerngruppen immer empfohlen wird.

Eine andere wesentliche Änderung ist die Erkennung von "Singles" oder Ausreißern. Ist für eine Probe trotz Vorgruppierung und unter Umständen verschiedener Filter keine weitere ähnliche Probe gefunden worden, so kann diese Probe als Single klassifiziert werden. Das entsprechende Elementmuster ist in

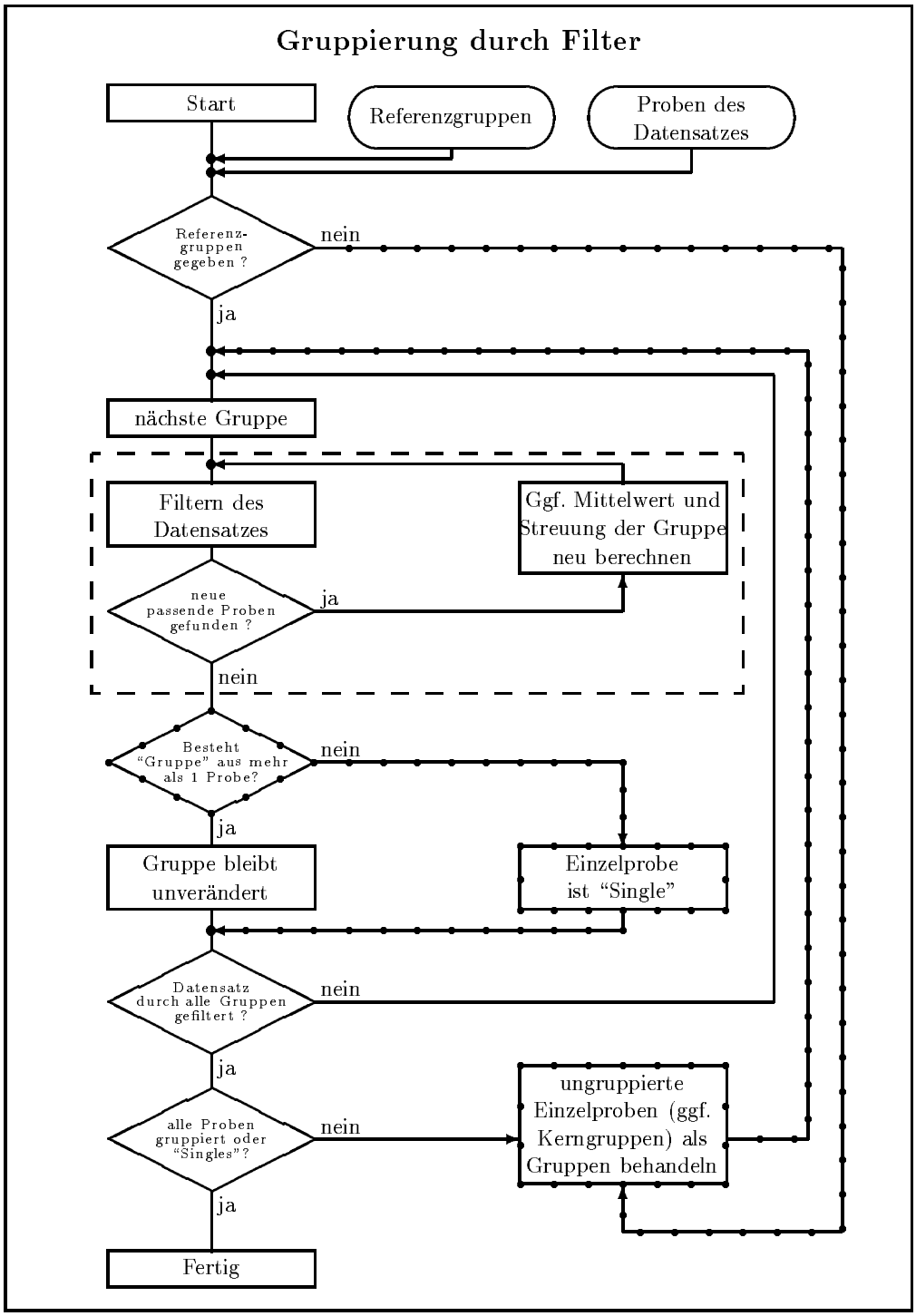

Abbildung IV.5: Flußdiagramm zur vollständigen Gruppierung durch Filter
Das dargestellte Diagramm ist die Erweiterung des Flußdiagramms III.8 um die Möglichkeit, auch mit Einzelproben zu gruppieren. Die wesentlichen Ergänzungen gegen das Diagramm III.8 sind durch die mit Punkten besetzten Linien gekennzeichnet. Die genauere Diskussion findet sich im Text.

dem Datensatz kein zweites Mal vorhanden. Die Probe hat entweder eine andere Herkunft als alle anderen Proben, oder sie ist bei der Herstellung des Gefäßes oder bei der Probenherstellung durch irgend etwas kontaminiert worden. In beiden Fällen kann zunächst nichts weiter über ihre Herkunft ausgesagt werden. Wird der Datensatz später durch weitere Messungen ergänzt, so kann es sein, daß weitere Proben mit dem betreffenden Elementmuster auftauchen und der frühere Ausreißer doch noch gruppiert wird.

Die einfache Ergänzung von Datensätzen in diesem Algorithmus ist eine der Grundforderungen aus dem Abschnitt I.4 und wird so nur von Verfahren gestattet, die vom direkten Vergleichen der Daten abgeleitet sind. Im Gegensatz etwa zu Clusteralgorithmen, die immer vom Gesamtdatensatz ausgehen, ist es hier möglich, die gefundenen Referenzgruppenwerte und die bereits klassifizierten (umfaßt auch die bisherigen Singles) Einzelproben zu speichern und bei Bedarf abzurufen und zu ergänzen, wobei sich an der bereits erfolgten Gruppierung nur sehr selten etwas ändert (etwa, wenn durch das Hinzukommen von neuen Proben eine Untergruppenstruktur[7] sichtbar wird oder verschwindet. Letzteres tritt ein, wenn beim "Wachsen" von Gruppen plötzlich die Mitglieder einer zweiten Gruppe auch als ähnlich erkannt werden, ohne daß durch $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,red}}$ noch eine Unterscheidung zwischen beiden Gruppen möglich ist. Siehe dazu die Diskussion im Kapitel VIII.

Der hier als Beispiel verwendete Datensatz von Pingsdorf und Langerwehe läßt sich mit diesem Verfahren folgendermaßen gruppieren (vollständige Zuordnungsliste im Anhang A.2, Gruppenmittelwerte und -streuungen im Anhang A.3): Die 76 Proben aus Pingsdorf (und die wenigen zeitlich späteren Proben aus Brühl) zerfallen in zwei größere Gruppen von 33 (J) bzw. 22 (LM) Proben sowie eine Reihe von Pärchen (R, S, b, d), die aber anderen Proben nicht sonderlich ähnlich sind, und etwa 15 Singles. Die Tonproben aus Pingsdorf (Ping 35 – 40) sind von der Keramik klar zu unterscheiden und bilden eine eigene Gruppe (K). Die 22 Proben umfassende Keramikgruppe LM läßt sich dabei noch weiter in je eine 13 (L) und eine 8 (M) Proben umfassende Gruppe spalten (eine Probe, Ping 22, wird erst beim Filtern mit diesen 21 als 22. Gruppenmitglied erkannt). Es ist bemerkenswert, daß die meisten Konzentrationswerte von L etwas geringer sind als die von M (siehe Anhang A.3).

Die 50 Langerwehe-Proben zerfallen in eine 18 Mitglieder umfassende Hauptgruppe (l), eine 6 Mitglieder umfassende zweite (m) und eine 5 Mitglieder umfassende dritte Gruppe (k) sowie zwei weitere Zweierpärchen (i,j). Weitere vier Proben sowie eine aus Pingsdorf bilden die bereits mehrfach erwähnten "Ofenwandungsgruppe" (o). Zwei der Proben aus Langerwehe sind in der oben erwähnten 33 Proben umfassenden Gruppe aus Pingsdorf enthalten, dies sind die einzigen "ortsfremd" klassifizierten Scherben aus dem Ofenfüllmaterial beider Orte. Die wenigen an anderen Orten (insbes. Paffrath) aufgelesenen Scherben werden alle als Singles erkannt. Aber auch die beiden Messungen von Ping 1 und zwei unabhängigen Probennahmen und Messungen an einem Gefäß (Ping 77/78) können jeweils nicht der gleichen Gruppe zugeordnet werden (Ping 1 und

[7] Dazu werden nur die Proben einer bereits erkannten (genügend großen) Gruppe in der Rolle des Gesamtdatensatzes dem in Abbildung IV.5 dargestellten Verfahren unterzogen.

Ping 78 sind Singles). Im Gegensatz zu den Verfahren des Kapitels II ließen sich hierfür mit den noch zu diskutierenen Methoden des Kapitels VIII Gründe angeben. Eine derartige Betrachtung wird jedoch in ein späteres Kapitel (Abschnitt VII.3 und Kapitel VIII) verschoben.

Als Start der Gruppierung wurde von den 4% minimaler Fehler-Kerngruppen ausgegangen (bei 5% Minimalfehler gehören Langerwehe k und l bereits zusammen, siehe Tabelle IV.1). Allerdings kann selbst auf der Basis von 5% Minimalstreuung noch nicht für alle vorgestellten Gruppen (insbesondere m und o sowie einige Zweierpärchen) eine Kerngruppe etabliert werden. Zur Bildung dieser Gruppen wurden gemäß dem im Abschnitt IV.1 geschilderten Verfahren die einer Einzelprobe nächstliegenden Proben (selbst bei $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}} > 3$ (!)) versuchsweise mit dieser zu einer Referenzgruppe vereinigt. Sowohl bei m als auch bei o handelt es sich um im Hyperraum isoliert liegende Punktwolken (m und o waren die beiden bereits mit der PCA detektierbaren Gruppen !), deshalb war dieses Vorgehen hier erfolgreich.

Die Hauptmasse des Fundgutes besteht aus Ofenverfüllmaterial. Unter archäologischen Gesichtspunkten ist von lokaler Herstellung auszugehen. Diese Annahme wird in Pingsdorf nicht und in Langerwehe in nur zwei Fällen (=1/23 der vorliegenden Keramik, beide Proben in Pingsdorf J enthalten) verletzt, wobei diese Stücke auch nach Aussage des Archäologen [Jur01] nicht unbedingt in Langerwehe hergestellt worden sein müssen.

Das Verfahren ist also eindeutig in der Lage, unterschiedliche Herkunft und offenbar, da mehrere Keramikgruppen an jedem der beiden Orte vorliegen, auch unterschiedliche Rezeptur zu trennen. Allerdings ist es nicht sonderlich befriedigend, daß etwa ein Drittel der Proben entweder als Singles oder als "Quasi-Singles" (2er oder 3er-Grüppchen) klassifiziert wird und auch Proben einer Scherbe nicht zusammen gruppiert werden. Eine archäologische Evidenz gibt es dafür nicht. Man könnte eher von weitgehend homogenem Töpfereiabfall als Füllmaterial ausgehen. Für das massierte Klassifizieren von Proben als Singles gibt es zwei "technische" Möglichkeiten:

1. Die Streuungen der einzelnen Datengruppen sind noch "zu eng" gesetzt. Bei Hinzunehmen auch noch weiter entfernter Einzelproben zu einer Gruppe würde sich die Anzahl der Singles sicher verringern. Ein Vergleich der Streuungen der aus der partitionierenden Clusteranalyse (Abschnitt II.2.3) gebildeten Gruppen mit den hier erzeugten (Tabellen A.3 und A.4 im Anhang A.3) zeigt enorme Unterschiede und könnte darauf hindeuten.

2. Bedingt durch Herstellungs- oder Meßverfahren der Keramik wird die ursprüngliche Homogenität einer Referenzgruppe "aufgeweicht". Anhand der gemessenen Konzentrationsdaten werden dann nicht alle aus dem gleichen Material gefertigten Proben auch als ähnlich erkannt.

Beide Punkte führen zur gleichen Abhilfe, nämlich einfach noch weiter entfernt liegende Proben als Gruppenmitglieder zuzulassen.

Dies jedoch führt dazu, daß bereits nach zwei weiteren Iterationsschritten fast alle Proben des Datensatzes in einer großen Gruppe vereinigt sind, unabhängig von ihrem Fundort. Die Herkunftsbestimmung ist damit nicht mehr

möglich. Die Annahme größerer Streuungen zur Vermeidung von Singles ist um so unbefriedigender, als auf der Basis der Zuweisung anhand der Meßunsicherheiten und der iterierten Gruppen durchaus eine sinnvolle Gruppierung erfolgt, nur eben mit vielen ungruppierten Proben. Die Gruppen aus der Clusteranalyse dagegen klassifizieren Proben aus Langerwehe und Pingsdorf in großem Maß zusammen (Gruppen A1 und A2), und sowohl die Brunssumer wie auch die Wipperfürther Testprobe werden mit in eine dieser Gruppen einsortiert.

Das Problem, wie denn nun zu gruppieren ist, ist ähnlich dem der "Abschneidegrenze" im Dendrogramm bei hierarchischen Clusteranalysen (Abschnitt II.2). Im Unterschied zu dieser ist beim geschilderten Verfahren aber auch über die von den Meßfehlern ausgehende Gruppierung ein Hinweis auf die Abschneidegrenze zu erhalten. Die Erklärung für die Singles und die Differenzen bei Wiederholungsmessungen ist dann im zweiten Punkt von oben zu suchen. Der "chemische Fingerabdruck" einiger Proben ist gegen den eigentlichen Gruppenwert etwas verschoben. Die zur Klassifizierung verwendete, um Meßfehler erweiterte Mahalanobisdistanz (IV.1) bzw. (IV.2) kann dies nicht berücksichtigen und erkennt diese Proben nicht als "ähnlich" zu ihrer "Stamm"gruppe. In den nächsten Kapiteln wird der wichtigste Beitrag zu einer derartigen Elementverschiebung, der "Verdünnungseffekt" diskutiert.

Kapitel V

Verdünnung I: Die Problematik

In diesem Kapitel wird zunächst die Problematik der "Verdünnung" vorgestellt, die eine generelle Erschwernis der Herkunftsbestimmung durch Vergleiche von Konzentrationswerten darstellt. Neben einfachen Lösungsmöglichkeiten für dieses Problem (Abschnitt V.2) werden im Abschnitt V.3 die Eigenschaften der bisher erfolgreichsten und auch als Filter verwendbaren Methode sowie einige Erweiterungen davon diskutiert. Die Lösung der dabei aufgezeigten Probleme geschieht dann in den Kapiteln VI und VII.

V.1 Problem

Die in den Kapiteln III und IV entwickelten Verfahren sollten sowohl ausreichen, um in einem Datensatz ähnliche Proben zu finden und daraus Referenzgruppen zu bilden als auch Tonscherben fraglicher Herkunft einer vorhandenen Referenzgruppe zuweisen zu können. Dabei wird auf Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit (statistischer Fehler) und der vorhandenen natürlichen Inhomgenität geprüft. Systematische Fehler der Messung (wie zum Beispiel die falsche absolute Kalibrierung eines verwendeten Standards) werden nicht betrachtet. Viele systematische Fehler wirken auf alle in einem Labor gemessenen ähnlichen Proben gleich aus[1]. Als "systematische Fehler" können aber auch Unterschiede bei der Behandlung des Rohmaterials vom Abbau des Tones bis zum Brennen der Keramik sowie bei der Probennahme im Labor betrachtet werden, die das eigentlich gleiche Muster innerhalb der Proben einer Rezeptur verschieden verzerren[2]. Oft wird davon ausgegangen, daß der feste Arbeitsablauf einer Werkstatt zu (wenn überhaupt) immer gleichen Veränderungen im Konzentrationsmuster führt, so daß Verzerrungen nicht berücksichtigt werden müssen (vgl. die Auflistung im Abschnitt I.2).

Diese Annahme scheint jedoch nicht notwendigerweise erfüllt zu sein. Perlman und Mitarbeiter beobachten wiederholt ([Ada90] [Ari85] [Art75] [Gun86] [Gun87] [Per71] [Per73] [Wid75]), daß sich die Daten einer Gruppe und einer Einzelprobe oder zweier Gruppen gut zur Deckung bringen lassen, wenn alle Werte der einen Gruppe mit einem gemeinsamen Faktor (in der Regel zwischen 0.8 und 1.2) multipliziert werden. Sie stellen fest, daß dies dann auftritt,

[1] Beispiele für *nicht* gleiche Auswirkungen sind Langzeitdriften der Apparatur, ungenau oder falsch bekannte Konstanten (z. B. Halbwertszeiten) oder meßabhängige Korrekturgrößen (z. B. Interferenzkorrektur über Monitore [Jen81]). Diese Fehlerquellen sind aber handhabbar und werden meist erfolgreich vermieden.

[2] Systematische Unterschiede innerhalb einer Tonlagerstätte und damit im Rohmaterial könnten über das Fortschreiten des Tonabbaus mit der Zeit sogar zur Verzerrung des Musters einer Rezeptur führen.

wenn die beiden Gruppen unterschiedliche Anteile einer spurenelementarmen Beimengung[3] (z. B. Quarzsand oder Calcit, in einem Fall sogar bis zu 10 % "flüchtige Anteile" CO_2 aus $CaCO_3$ [Wid75]) enthalten und in der an Beimengung reicheren Gruppe die Werte der Spurenelemente demzufolge abgesenkt erscheinen. Dies wird gemeinhin als "Verdünnung" ("dilution") bezeichnet. Wird sie nicht berücksichtigt, so können Proben, die mit verschiedenen Beimengungsanteilen aus dem gleichen Ton hergestellt sind, als "verschieden" klassifiziert werden, obwohl sie von gleicher Herkunft sind. Daneben können auch innerhalb einer aus als gleich erkannten Proben bestehenden Referenzgruppe die Beimengungsanteile um einige % schwanken, was zu einer vorgetäuschten größeren Streuung der Elementkonzentrationen führt. [Han86] findet eine Verdünnung durch Calcit in aus Nilschlamm hergestellter Keramik, die nicht auf unterschiedliche Zusätze von Magerung, sondern auf unterschiedliche natürliche Anteile von Beimengung im Rohmaterial zurückgeführt wird.

Ein ähnlicher Effekt kann auch durch bereits geringfügige Unterschiede in der Probennahme, -aufbereitung und -analyse auftreten. Beispielsweise kann der Feuchtegehalt des Probenpulvers bei der Wägung unterschiedlich groß sein[4] oder die Wägung selbst erfolgt ungenau. Da beim Vergleich mit Standards (siehe Abschnitt I.3) auf das Gewicht normiert werden muß, haben diese systematischen Fehler denselben Effekt auf die Konzentrationsdaten wie eine unterschiedliche Beimengung: alle Konzentrationswerte liegen etwas zu hoch oder etwas zu tief. Auch ein inhomogener Neutronenfluß am Bestrahlungsplatz führt bei der NAA zu dieser Verschiebung der Daten, desgleichen geringfügige Unterschiede der Meßgeometrie. In [Mom91a] wird die Größe der Effekte bei der Probenaufbereitung und -vermessung zu etwa 4% bestimmt. Damit liegen sie in der Größenordnung der natürlichen Inhomogenität und sollten berücksichtigt, wenn möglich sogar beseitigt, werden.

Während man bei unterschiedlichen Beimengungen im Ton tatsächlich von einer "Verdünnung" des Spurenelementmusters sprechen kann, sind die im letzten Absatz geschilderten meß- und probenaufbereitungstechnischen Effekte eher als "Verschiebung" der Konzentrationswerte zu bezeichnen. Aus den Daten selbst läßt sich jedoch nicht immer ablesen, ob eine Verdünnung oder eine Verschiebung der Konzentrationen vorliegt. Natürliche Verdünnungen sind zwar manchmal durch den größeren Anteil einer "verdünnenden Komponente" (z. B. Ca) in der Probe feststellbar. Oft sind diese Komponenten aber spurenelementarm oder mit einer Analysemethode allein schlecht nachzuweisen. Ein Beispiel dafür ist Silizium als Hauptbestandteil von Quarzsandmagerung (SiO_2). Silizium ist nicht nachweisbar bei der INAA, wenn auf Messungen unmittelbar nach der Bestrahlung verzichtet werden muß, ebenso Sauerstoff, der ohnehin kein Indiz für Verdünnung ist, da die meisten Elemente in der Natur in Sauerstoff- oder Sauerstoff enthaltenden Verbindungen vorliegen. Bei der ICP-AES ist es bei bestimmten Aufschlüssen mit Säuregemischen ebenfalls nicht immer möglich, den Siliziumanteil quantitativ zu bestimmen, weil ein Teil des

[3] "Beimengung" kennzeichnet alle natürlich im Ton vorhandenen oder künstlich durch Magerung hinzugesetzten Anteile, die nicht Tonminerale sind.

[4] Einige Arbeitsgruppen begegnen dem durch Ausheizen des Probenpulvers vor der Wägung [Har76] [Kry82].

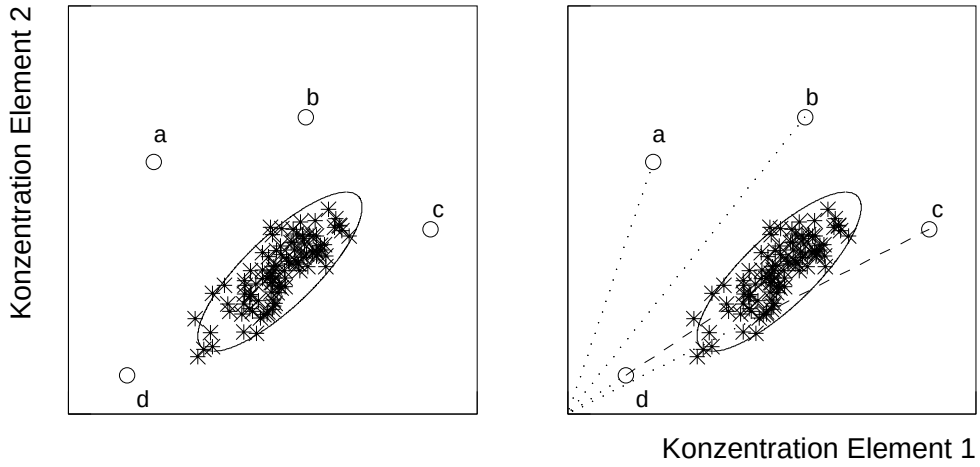

Abbildung V.1: Verdünnung in 2 Dimensionen
Links ist eine Gruppe von 100 Datenpunkten (Sterne) mit ihrer 2-σ-Umgebung und 4 einzelne, offenbar nicht zur Gruppe gehörende Datenpunkte a - d (offene Kreise) dargestellt. Werden die Punkte entlang ihrer (gepunkteten) Verbindungslinien zum Ursprung verschoben (rechts), was einer Multiplikation aller Konzentrationswerte mit einem gemeinsamen Faktor entspricht, so treffen zwei von ihnen das Feld der Gruppe (c und d, gestrichelte Linien), von der sie sich deshalb nur durch eine Verdünnung unterscheiden.

in der Probe enthaltenen Siliziums verdampfen kann [Tho89]. Die unterschiedlichen Anteile einer solchen nicht nachweisbaren Beimengung führen dann zu verschiedenen natürlichen "Verdünnungen" der meßbaren Elementkonzentrationen.

Die mathematische Behandlung von "echter" Verdünnung und "technischer" Verschiebung ist weitgehend gleich. Im folgenden wird allgemein von "Verdünnungseffekten" gesprochen und der Begriff Verschiebung nur dort gebraucht, wo eine getrennte Behandlung beider Effekte sinnvoll ist.

Die Abbildung V.1 veranschaulicht den Verdünnungseffekt an einem zweidimensionalen hypothetischen Beispiel. Während ohne Berücksichtigung einer möglichen Verdünnung keiner der vier Datenpunkte a – d als Mitglied der dargestellten Gruppe in Frage kommt, sind bei der Berücksichtigung dieses Effektes die Proben c und d sehr wohl als zur Gruppe gehörig anzusprechen: die Ursprungsgerade durch die entsprechenden Datenpunkte schneidet den Bereich der Gruppe. Eine Korrektur auf Verdünnungseffekte bedeutet die Multiplikation aller Konzentrationswerte mit einem gemeinsamen Faktor und damit eine Verschiebung des Datenpunktes entlang dieser Ursprungsgeraden. Ist es dabei möglich, das Feld der Gruppe (oder das einer anderen Probe) zu treffen, so unterscheiden sich die beiden Datenvektoren eben nur um einen Verdünnungsfaktor. In der Abbildung V.1 sind die Konzentrationswerte der Probe c gegen die der Gruppe erhöht (die Gruppe ist also "mehr" verdünnt als Probe c) und die der Probe d gegen die Gruppe abgesenkt (die Gruppe ist "weniger" verdünnt als die Probe d). Die Ursprungsgeraden für die Proben a und b schneiden den Bereich der Gruppe nicht. Auch unter Einbeziehung eines Verdünnungseffektes sind diese beiden Proben keine Gruppenmitglieder. Die Größe des Verdünnungseffektes (alle Konzentrationswerte der Probe d sind mit mehr als 2 zu multiplizieren, um in die Mitte der Gruppe zu rücken), sind zur Verdeutlichung stark übertrieben dargestellt, typische Werte sind 0.9 bis 1.1, in Einzelfällen 0.8 bis 1.2 (s.o.).

V.2 Einfache Verfahren zur Behandlung von Verdünnungseffekten

V.2.1 Der "best relative fit"

Die im Kapitel II beschriebenen Paket-Methoden lassen alle nicht ohne weiteres eine Berücksichtigung von Verdünnungseffekten zu. Viele Gruppierungen, die mit einem der dort geschilderten Verfahren erstellt werden, berücksichtigen daher in der Regel auch keine Verdünnungseffekte.

Ausnahmen bilden lediglich die Arbeitsgruppen um I. Perlman (siehe die oben zitierten Arbeiten) und die Brookhaven-Arbeitsgruppe [Har76] [Say76]. Bei den Arbeitsgruppen der Perlman-Schule werden bei der Gruppierung selbst Verdünnungseffekte in aller Regel nicht berücksichtigt. Besteht aber Grund zu der Annahme, daß eine Gruppe oder eine Einzelprobe mit dem Konzentrationsvektor $\mathbf{x}$ von gleicher Herkunft ist wie eine andere Gruppe von Scherben (Konzentrationsvektor $\mathbf{y}$), so wird versucht, durch Berechnung eines Verdünnungs-

faktors ("best relative fit factor", [Har76])

$$f = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{m} f_j \equiv \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{m} \frac{y_j}{x_j} \tag{V.1}$$

dafür zu sorgen, daß $\mathbf{y}$ und $f\mathbf{x}$ zur Übereinstimmung kommen. Das erfordert kaum zusätzlichen mathematischen Aufwand, wahrt die Anschaulichkeit und eignet sich vor allem dann, wenn archäologische Gründe für eine gleiche Herkunft sprechen oder durch die Analyse stark unterschiedliche Anteile von Beimengungen gefunden werden[5]. Statt des arithmetischen Mittels (V.1) der einzelnen Verdünnungsfaktoren f_j wird von der Brookhaven-Gruppe [Har76] das geometrische Mittel

$$f_g = \left(\prod_{j=1}^{m} f_j\right)^{\frac{1}{n}} \equiv \left(\prod_{j=1}^{m} \frac{y_j}{x_j}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{V.2}$$

verwendet. Einige Arbeitsgruppen, darunter auch die Brookhaven-Gruppe, arbeitet statt mit den Rohdaten der Elementkonzentrationen mit deren Logarithmen (siehe Abschnitt II.5 und Kapitel IX). (V.2) entspricht dem arithmetischen Mittel von $\log(y_j/x_j)$.

Der wesentliche Unterschied zwischen geometrischem und arithmetischen Mittel der Verdünnungsfaktoren ist die Symmetrie. Während im allgemeinen

$$\begin{aligned} 1/f &\neq g \\ &= \sum_{j=1}^{m} \frac{x_j}{y_j} \equiv \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{f_j} \end{aligned}$$

gilt (außer für $f_j = f$ für alle j), ist für das geometrische Mittel der Verdünnungsfaktoren immer

$$\frac{1}{f_g} = g_g = \left(\prod_{j=1}^{m} \frac{x_j}{y_j}\right)^{\frac{1}{n}} . \tag{V.3}$$

Nicht zuletzt wegen dieser Symmetrie wird (V.2) gegenüber (V.1) in Brookhaven bevorzugt.

Mit der geschilderten Praxis, nur "bei Verdacht" auf Verdünnung zu korrigieren, werden zwar die manchmal mehr als 10 % ausmachenden eigentlichen Verdünnungseffekte beseitigt, kleinere Verdünnungs- oder Verschiebungseffekte bleiben jedoch unerkannt und erhöhen nur die Streuung innerhalb einer Referenzgruppe.

[Say76] schildert neben der beschriebenen Prozedur der "bei-Verdacht-Korrektur" auch die Möglichkeit, innerhalb einer Referenzgruppe alle Proben

[5] Ca als Bestandteil von Calcit kann bei der NAA direkt mit bestimmt werden. Allgemein wird jedoch der Nachweis unterschiedlicher Beimengungen eher über eine petrographische Analyse erfolgen, die "verdünnende" Komponenten in der Matrix des Materials direkt erkennt. Dazu ist allerdings eine mit einer zweiten Methode erfolgende Analyse an der gleichen Scherbe notwendig. In Reihenmessungen wird diese meist nicht durchgeführt.

durch einen "best relative fit" dem Gruppenmittelpunkt anzunähern. Damit werden automatisch alle Verdünnungs- und Verschiebungseffekte herausgemittelt und die Gruppenstreuung wesentlich kleiner. Weiter unten im Abschnitt VII.2 wird noch näher auf dieses Verfahren eingegangen.

V.2.2 Konzentrationsverhältnisse und Winkel

Eine Methode, von Verdünnungseffekten völlig unabhängig zu sein, ist die Verwendung von Konzentrationswert-Verhältnissen. Ist ein Datenvektor $\mathbf{y}$ um einen Faktor $f > 0$ gegen einen anderen Vektor $\mathbf{x}$ verschoben (d. h., gilt $\mathbf{y} = f\mathbf{x}$, so gilt

$$\frac{y_j}{y_k} = \frac{x_j}{x_k}$$

für zwei beliebige Elemente j und k unabhängig von f. Die Gleichung gilt auch noch, wenn in Zähler und Nenner Linearkombinationen von Konzentrationen stehen. Insgesamt gibt es $m - 1$ voneinander unabhängige Verhältnisse zweier Elemente für einen Datenvektor (einen Freiheitsgrad stellt der Verdünnungsfaktor dar). Rechentechnisch am einfachsten ist es, von den m Elementen eines in den Nenner und die übrigen $m - 1$ in die Zähler der neuen Variablen zu schreiben. Eine demgegenüber bezüglich der Darstellung symmetrischere Form mit m allerdings nicht unabhängigen Variablen ist die Transformation

$$x_j \rightarrow \frac{x_j}{\sum_k x_k} .$$

[Ait86] beschreibt die Eigenschaften der so transformierten Vektoren für Logarithmen der Konzentrationswerte in aller Ausführlichkeit (siehe auch Abschnitt IX.3). [Lee89] verwendet dieses Verfahren für die Berücksichtigung von Verdünnungseffekten bei der Herkunftsbestimmung. Auch [Hug83] verwendet Verhältnisse von Elementen zur ersten Vorgruppierung. Er stellt fest, daß die Werte alle ungefähr gleich aussehen, bemerkt aber bei der Betrachtung der Rohwerte größere Unterschiede und sogar, daß die Unterschiede offenbar alle Elemente gemeinsam betreffen. Dies alles deutet auf einen typischen Verdünnungseffekt in seinen Daten hin.

Die fehlende Anwendung von Verhältnissen bei der Herkunftsbestimmung ist vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß Verhältnisse weniger anschaulich sind als die Zahlenwerte selbst. [Har76] schlägt unter Verweis auf [Sne73] als weitere verdünnungsunabhängige Methode den Kosinus zwischen zwei Datenvektoren vor (siehe Formel (II.2)). Anschaulich gesprochen bedeutet dies im m-dimensionalen Hyperraum den Übergang zu Polarkoordinaten und den Verzicht auf die Radius-Komponente. Hiervon sind Anwendungen allerdings bisher nicht bekannt.

V.3 Verdünnungsfaktorfit als Filter

V.3.1 Publizierte Methode

Die oben vorgestellten "best relative fits" (V.1) und (V.2) berücksichtigen weder Unsicherheiten in den Datenpunkten noch eine Streuung der Referenzgrup-

pe. Um eine schnelle Berechnung und Überprüfung im Einzelfall auszuführen, mögen sie genügen. Insgesamt ist die Nicht-Berücksichtigung von Fehlern allerdings unbefriedigend. [Mom88] schlägt deshalb die gewichtete Berechnung des Verdünnungsfaktors vor:

$$f = \sum_{j=1}^{m} \frac{f_j}{(\sigma_{f_j})}^2 \Bigg/ \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{(\sigma_{f_j})}^2 , \tag{V.4}$$

Dies ist das übliche gewichtete arithmetische Mittel der einzelnen Verdünnungsfaktoren und damit auch die gewichtete Form von (V.1). Die Unsicherheiten der Einzelfaktoren f_j ($=y_j/x_j$ wie oben) sind dabei gegeben durch

$$\sigma_{f_j} = f_j \sqrt{\left(\frac{\sigma_{y_j}}{y_j}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_j}}{x_j}\right)^2} , \tag{V.5}$$

womit sowohl die Ausdehnung der Referenzgruppe berücksichtigt wird (die Probe muß nicht notwendigerweise aus dem Zentrum der Gruppe stammen) als auch die Meßunsicherheiten der Probe selbst. In der gleichen Arbeit wird auch auf die Einsatzmöglichkeiten dieses Verdünnungsfaktorfits als Filter hingewiesen. Sollen nämlich Verdünnungseffekte bei der Gruppierung grundsätzlich eliminiert werden, so sind Proben, die "gleich bis auf einen Verdünnungsfaktor" sind, als insgesamt gleich zu betrachten. Unterscheiden sich aber $\mathbf{y}$ und $\mathbf{x}$ nur um einen gemeinsamen Verdünnungsfaktor f, so müssen die berechneten individuellen f_j für die einzelnen Elemente innerhalb der Fehler übereinstimmen. Ähnlich wie (IV.1), (IV.2) und den Gleichungen des Abschnittes III.3 läßt sich damit ein χ^2-Test formulieren:

$$d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x}) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m} \frac{(f_j - f)^2}{(\sigma_{f_j})^2} \tag{V.6}$$

Statt der Gleichheit der Konzentrationsvektorkomponenten wird hier auf die Gleichheit der Verdünnungsfaktoren für jedes Element geprüft. Die Verdünnungsfaktoren für die einzelnen Elemente werden dabei als normalverteilt um einen Mittelwert angenommen. $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ folgt daher für bis auf Verdünnung gleiche Proben einer χ^2_{red}-Verteilung. Die Reihenfolge der Vektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ bedeutet ein Schieben des zweiten Vektors (hier $\mathbf{x}$) auf den ersten (hier $\mathbf{y}$). $f\mathbf{x}$ soll also $\mathbf{y}$ möglichst gut annähern. Um fehlende Meßwerte zu berücksichtigen und (für gleiche Proben) normierte Werte um 1 herum zu erhalten, wurde in [Mom88] direkt die normierte "reduzierte" Form wie in (V.6) angegeben.

(V.6) war das erste Filterverfahren überhaupt, das neben der Gruppenstreuung auch die Fehler der Einzelproben berücksichtigte und den χ^2-Test explizit anwendete (obwohl die auf der einfachen Formel (III.4) beruhenden Methoden älter sind). In der Bonner Arbeitsgruppe wurde es als alleiniger Filter benutzt und damit beim Gruppieren Verdünnungseffekte korrigiert. Anwendungen sind unter anderem in [Gun91] und [Mom92] beschrieben. In Bonn wurden daneben die Mitglieder aller gefundenen Referenzgruppen noch um den nach (V.4)

gefundenen Verdünnungsfaktor korrigiert, mit dem Ergebnis erheblicher Verringerung der Streuungen und damit besserer Definition der Referenzgruppen ("schärferer Fingerabdruck") [Mom91a]. Eine ausführliche Diskussion dazu findet sich im Abschnitt VII.2.

Die beschriebene Verdünnungsfaktorfit hat jedoch Nachteile:

1. Korrelationen zwischen den einzelnen Elementen werden nicht berücksichtigt (nur die Diagonalelemente der Varianz-Kovarianz-Matrix gehen in die Rechnung ein).

2. Das berechnete d^2 zwischen zwei Proben ist nicht symmetrisch, d.h. $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x}) \neq d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x})$, wo

$$\begin{aligned} g &= \sum_{j=1}^{m} \frac{1/f_j}{(\sigma_{1/f_j})^2} \Bigg/ \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{(\sigma_{1/f_j})^2} \\ &= \overline{1/f_j} \quad (\neq 1/f) \end{aligned}$$

   das gewichtete Mittel der reziproken Verdünnungsfaktoren ist. Mit der Konvention der Reihenfolge der Datenvektoren in $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x})$ und $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x})$ kann lediglich die eine Form durch Vertauschen der Reihenfolge in der anderen ausgedrückt werden:

$$d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x}) = d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y})$$

Der erste Punkt ist für Einzelproben und kleine Gruppen wegen der Unsicherheit der bestimmten Korrelationskoeffizienten ohne allzu große Bedeutung und darüber hinaus einfach zu bereinigen. Der zweite jedoch bedeutet bei der Gruppierung einen ständigen Unsicherheitsfaktor, wie im Abschnitt V.3.3 noch diskutiert wird.

V.3.2 Berücksichtigung von Korrelationen

Es gibt eine Möglichkeit der Erweiterung von (V.4) und (V.6), die die vollständigen Kovarianzmatrizen $\mathbf{S_x}$ und $\mathbf{S_y}$ enthält:

$$\begin{aligned} d^2_{\mathrm{f,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x}) &= \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m} \sum_{k=1}^{m} \frac{(f_j - f)}{f_j} (S^{-1}_{\mathrm{rel}})_{jk} \frac{(f_k - f)}{f_k} \qquad \text{(V.7)} \\ &= \frac{1}{m-1} {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{f} - f\mathbf{j}) \mathbf{S_f^{-1}} (\mathbf{f} - f\mathbf{j}) \end{aligned}$$

Dabei ist $\mathbf{S_{rel}}$ die "Kovarianzmatrix der relativen Fehler" mit

$$S_{\mathrm{rel}\ jk} = \frac{S_{x_{jk}}}{x_j x_k} + \frac{S_{y_{jk}}}{y_j y_k}$$

und $\mathbf{S_f}$ die Kovarianzmatrix der f_j, die aus S_x und S_y durch Fehlerfortpflanzung entsteht:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{S_f} &= \begin{pmatrix} -\frac{y_1}{x_1^2} & & \\ & \ddots & \\ & & -\frac{y_m}{x_m^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & & \\ & \mathbf{S_x} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{y_1}{x_1^2} & & \\ & \ddots & \\ & & -\frac{y_m}{x_m^2} \end{pmatrix} \qquad \text{(V.8)} \\
&+ \begin{pmatrix} -\frac{1}{x_1} & & \\ & \ddots & \\ & & -\frac{1}{x_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & & \\ & \mathbf{S_y} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{x_1} & & \\ & \ddots & \\ & & -\frac{1}{x_m} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} f_1 & & \\ & \ddots & \\ & & f_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & & \\ & \mathbf{S_{rel}} & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 & & \\ & \ddots & \\ & & f_m \end{pmatrix} \\
&= \mathbf{Y}\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_x}\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{Y} + \mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_y}\,\mathbf{X^{-1}} \\
&= \mathbf{F}\,(\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_x}\,\mathbf{X^{-1}} + \mathbf{Y^{-1}}\,\mathbf{S_y}\,\mathbf{Y^{-1}}\,)\,\mathbf{F}
\end{aligned}
$$

$\mathbf{j}$ kennzeichnet den m-dimensionalen Vektor, der nur Einsen enthält, $\mathbf{f}$ den Vektor der einzelnen Verdünnungsfaktoren f_j. Die (nur zur Schreibvereinfachung) eingeführten Matrizen $\mathbf{F}$, $\mathbf{X}$ und $\mathbf{Y}$ sind Diagonalmatrizen mit den Einträgen der Vektoren $\mathbf{f}$, $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ auf der Diagonalen, also z. B. $F_{jj} = f_j$. Der mittlere Verdünnungsfaktor f wird berechnet aus

$$
\begin{aligned}
f &= \frac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{k=1}^{m}(1/f_j)(S_{\mathrm{rel}}^{-1})_{jk}(1/f_k)f_k}{\sum_{j=1}^{m}\sum_{k=1}^{m}(1/f_j)(S_{\mathrm{rel}}^{-1})_{jk}(1/f_k)} \qquad \text{(V.9)} \\
&= ({}^{\mathrm{t}}\mathbf{j}\mathbf{S_f^{-1}}\mathbf{j})^{-1}\ {}^{\mathrm{t}}\mathbf{j}\mathbf{S_f^{-1}}\mathbf{f}\,.
\end{aligned}
$$

Diese Gleichungen ergeben sich durch konsequente Anwendung der Fehlerfortpflanzungsrechnungen aus $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ mit den in [Bra81] beschriebenen Methoden. Auch hier gilt aber wieder, daß für nur aus wenigen Mitgliedern bestehenden Referenzgruppen die Mitnahme von Korrelationen nicht immer sinnvoll ist, wenn die Korrelationskoeffizienten mit zu großer Unsicherheit behaftet sind.

V.3.3 Die Frage der Symmetrie

Die Unsymmetrie bei der Vertauschung von $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ wird durch die Ausweitung auf Korrelationen natürlich nicht beseitigt. Sie ist insofern störend, als bei einem Filterprozeß mit V.6 der berechnete d^2-Wert zwischen zwei Proben oder einer Probe und einer Gruppe davon abhängt, ob $f = \overline{y_j/x_j}$ oder $g = \overline{x_j/y_j}$ berechnet und damit korrigiert wird. Der Unterschied zwischen $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}$ sowie die Abweichung von $f \cdot g = \overline{f_i} \cdot \overline{(1/f_i)}$ von 1 sind in der Abbildung V.2 exemplarisch für zwei der Proben aus dem Pingsdorf-Langerwehe-Datensatz dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist für ähnliche Proben (mit kleinem d^2) die Unsymmetrie bei der eigentlichen Berechnung des mittleren Verdünnungsfaktors weniger kritisch. $f \cdot g \approx 1$ ist meist erfüllt. Das als Grundlage der Zuweisung dienende $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ unterscheidet sich jedoch manchmal beträchtlich von $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}$, so daß das Zusammenfassen zweier Proben zu einer Referenzgruppe davon abhängen kann, welche Probe bei der Etablierung von

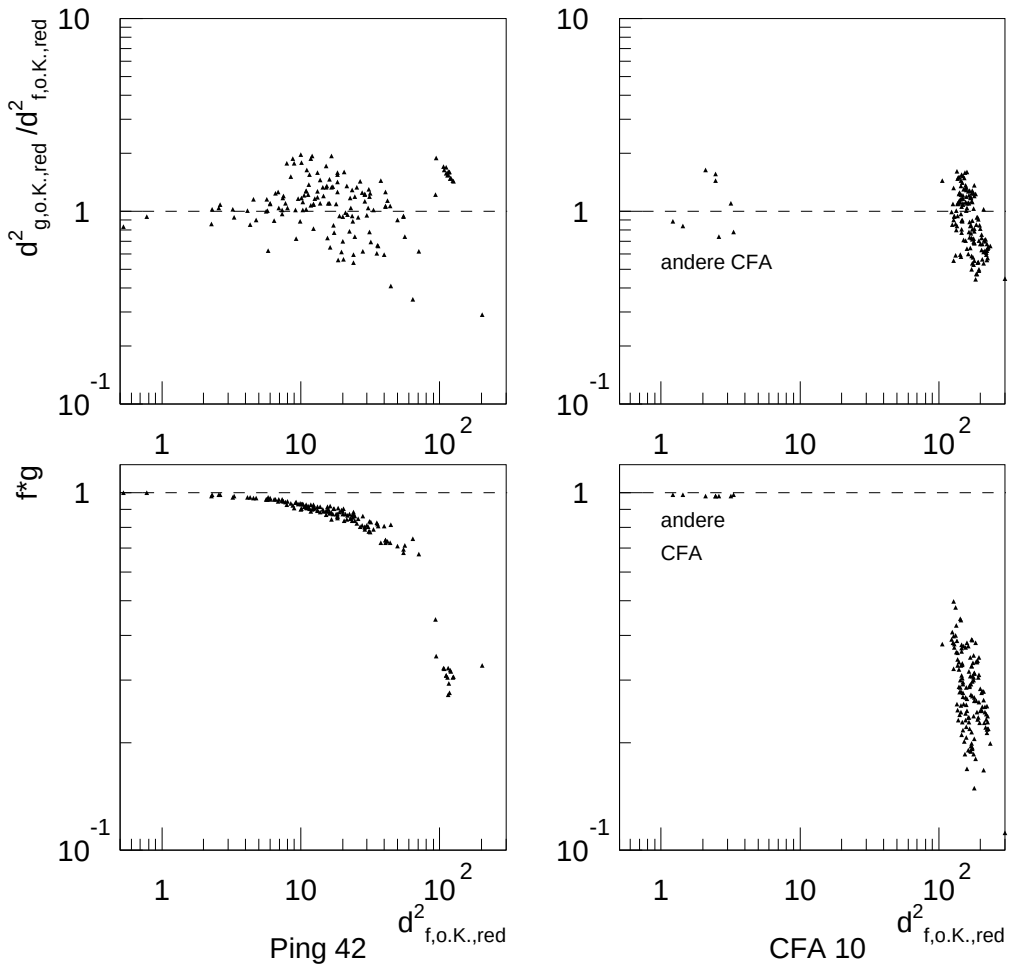

Abbildung V.2: Unsymmetrie bei Verwendung eines mittleren Verdünnungsfaktors

Aufgetragen ist oben das Verhältnis $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}/d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ (als Maß für die Abweichung dieser beiden Größen) gegen $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$, unten das Produkt aus mittlerem Verdünnungsfaktor f und mittlerem reziproken Verdünnungsfaktor g, ebenfalls gegen $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$. Jeder Punkt kennzeichnet eine Probe des Pingsdorf-Langerwehe-Datensatzes. Links sind als Referenz die Konzentrationswerte der Probe "Ping 42" vorgegeben, rechts die von "CFA 10", einem der auf der Datenbank ebenfalls vorhandenen CFA-Standards (siehe Abschnitt II.2).

Die Asymmetrie in den d^2 nimmt nach größeren Werten von $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ zu, ebenso die Abweichung von $f \cdot g$ vom Wert 1, was ebenfalls auf eine Unsymmetrie im Berechnungsverfahren der Verdünnungsfaktoren hindeutet. Bedingt durch die Gewichtung mit dem Fehler des Verdünnungsfaktors in (V.4) gilt immer $f \cdot g \leq 1$ (Anhang B.1). Wie insbesondere bei Ping 42 zu sehen, wird diese Abweichung von 1 mit steigendem $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ größer, für als "ähnlich" zu bezeichnende Proben ist sie unwesentlich.

Der CFA-Standard demonstriert die Unähnlichhkeit dieses Materials mit den Keramikproben: nur die anderen acht CFA-Proben des Datensatzes weisen kleine d^2 auf, für die Keramik gilt $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$(CFA 10, Keramik) > 100. Bei dieser Probe wird aber auch deutlich, daß bereits bei kleinen Werten von $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ der Unterschied zwischen $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}$ etwa 20 % betragen kann. Dies erschwert unter Umständen die Bildung von oder die Zuweisung zu Referenzgruppen (siehe Text) .

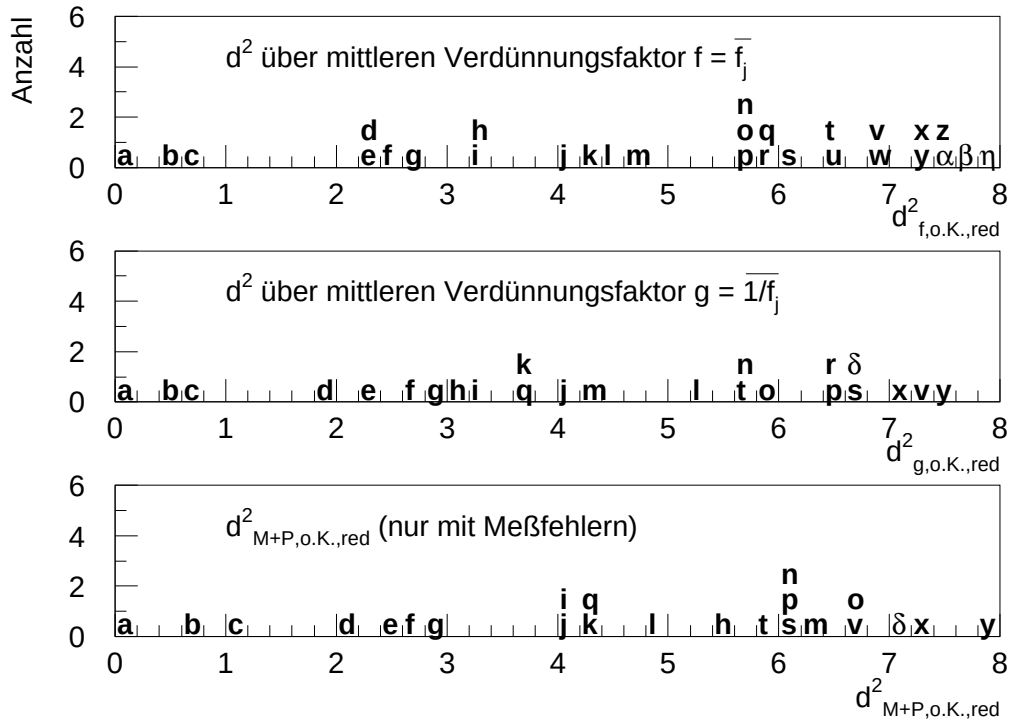

Abbildung V.3: Histogramme aus mittlerem Verdünnungsfaktor, Referenzwerte von Einzelprobe.
Von oben nach unten ist dargestellt: $d^2_{\mathrm{f,o.K.,red}}$, $d^2_{\mathrm{g,o.K.,red}}$, $d^2_{\mathrm{M+P,o.K.,red}}$ nach Formel (IV.2). Als Referenzwert dient die Probe Ping 42 (vgl. Abbildung V.2), hier durch "a" gekennzeichnet. Andere Proben des Datensatzes sind mit b – z und α, β, δ, η bezeichnet. (Die Zuordnung der Buchstaben hier entspricht *nicht* der der Abbildung IV.2.) Die unterschiedlichen Stellung eines Buchstabens in den Histogrammen kennzeichnet die durch die verschiedenen χ^2-Filter erhaltenen Werte. Der Unterschied zwischen den beiden oberen Histogrammen ist die mit dem mittleren Verdünnungsfaktor (V.4) verbundene Asymmetrie, die abhängig von der Referenzprobe zwei Proben als mehr oder weniger gleich klassifiziert. Das untere Bild dient als Vergleich mit dem fehlergewichteten $d^2_{\mathrm{M+P,o.K.,red}}$ (IV.2) des Kapitels IV.
Die Zuordnung Buchstabe $\leftrightarrow$ Probe für dieses Histogramm ist in der Tabelle A.2 des Anhangs A.2 gegeben.

Gruppen als Referenzprobe vorgegeben wird. Abbildung V.3 illustriert dieses Problem. Zwar unterscheiden sich für Proben mit $d^2_{\mathrm{f,o.K.,red}} \leq 5$ die Werte von $d^2_{\mathrm{f,o.K.,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,o.K.,red}}$ absolut nicht allzu sehr, jedoch sind im Einzelfall (Proben l, q) durchaus Differenzen der Werte von mehr als 1 zu beobachten. Wird Probe a zur Etablierung einer Referenzgruppe vorgegeben und $d^2_{\mathrm{f,o.K.,red}} = 5$ als Abschneidegrenze gewählt[6], so wird Probe l zunächst zur Referenzgruppe hinzugefügt. Wäre l die vorgegebene Einzelprobe, so würde a auf der gleichen Basis verworfen. Mit der Probe q bezüglich a verhält es sich umgekehrt: mit a als Referenzprobe wäre q nicht ähnlich, mit q als Referenzprobe a allerdings doch. Für Proben mit größerem $d^2_{\mathrm{f,o.K.,red}}$ wird diese Unsymmetrie noch deutlicher. Eine Vorgruppierung auf der Basis der Meßfehler, wie in Abschnitt IV.1 vorgestellt, ist damit zwar möglich, liefert aber kein eindeutiges Bild. Dasselbe gilt für den Einsatz von (V.6) als Dissimilaritätsmaß in der hierarchischen Clusteranalyse (siehe Abschnitt II.2), wie in [Mom88] vorgeschlagen. Ein entsprechendes Dendrogramm wäre abhängig von der Reihenfolge der Proben im Datensatz.

Auch für eine Zuweisung zu einer bereits bestehenden Gruppe kann der $d^2_{\mathrm{f,(o.K.,)\,red}}$-Filter problematisch sein. Da aber beim Test auf Gruppenzugehörigkeit im Gegensatz zur Etablierung von Gruppen die Abschneidegrenze ziemlich fest liegt ($d^2_{\mathrm{f,(o.K.,)\,red}} \approx 1.5$) und klein genug ist, macht sich die Asymmetrie hier weniger bemerkbar. Allerdings können Zweifelsfälle auftreten, wie in Abbildung V.4 gezeigt. In Amarna, der Stadt des ägyptischen "Sonnen"pharao Echnaton und seiner Gemahlin Nofretete gefundene Gefäße vom mykenischen Typ werden mit einer (nicht mit dargestellten) Referenzgruppe aus der Gegend um Mykene selbst verglichen. Da Amarna nur während der Regierungszeit des Pharao Echnaton selbst existierte und die ägyptische Chronologie die einzige "absolute"[7] im östlichen Mittelmeerraum für diese Zeit ist, ist eine genaue Herkunftsbestimmung der Gefäße vom mykenischen Typ von erheblicher Bedeutung. Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind bei Verwendung des Verdünnungsfaktorfilters die meisten der in Amarna gefundenen griechischen Gefäße tatsächlich der vorgegebenen Referenzgruppe zuzuordnen und damit aus der Gegend von Mykene selbst, und nicht, wie von manchen Archäologen auch vermutet wurde, von einer der Inseln des östlichen Mittelmeerraumes[8]. Auch hier aber fällt insbesondere bei Proben mit $d^2_{\mathrm{f,red}} > 1$ ein Unterschied zwischen $d^2_{\mathrm{f,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,red}}$ auf (auffällig bei den Proben a und h, deutlich auch noch bei b, q, und y). Bei einigen der Proben (t,h) kann dies dazu führen, daß sie auf der Basis von $d^2_{\mathrm{f,red}}$ als nicht zur Referenzgruppe gehörig verworfen werden, während auf der Basis von $d^2_{\mathrm{g,red}}$ diese Proben näher an die Referenzgruppe heranrücken. Während bei h die Irrtumswahrscheinlichkeit bei Verwerfen jedoch unter 1% bleibt (0.944 %

[6] Bei der ersten Etablierung von Referenzgruppen kann eine so hohe Abschneidegrenze noch sinnvoll sein, siehe Abschnitt IV.1.

[7] Eine absolute Chronologie in der Terminologie der Frühgeschichte ist über zeitlich absolute Fixpunkte (z. B astronomische Ereignisse) gestützt. Sie ist eines der besten Mittel, über erkannte Verbindungen zwischen verschiedenen Völkern andere Kulturkreise ohne solche Chronologie zeitlich einzuordnen.

[8] Eine ausführliche Diskussion der Herkunftsbestimmung und der archäologischen Probleme dieses Komplexes findet sich in [Mom92] und den dort angegebenen Referenzen.

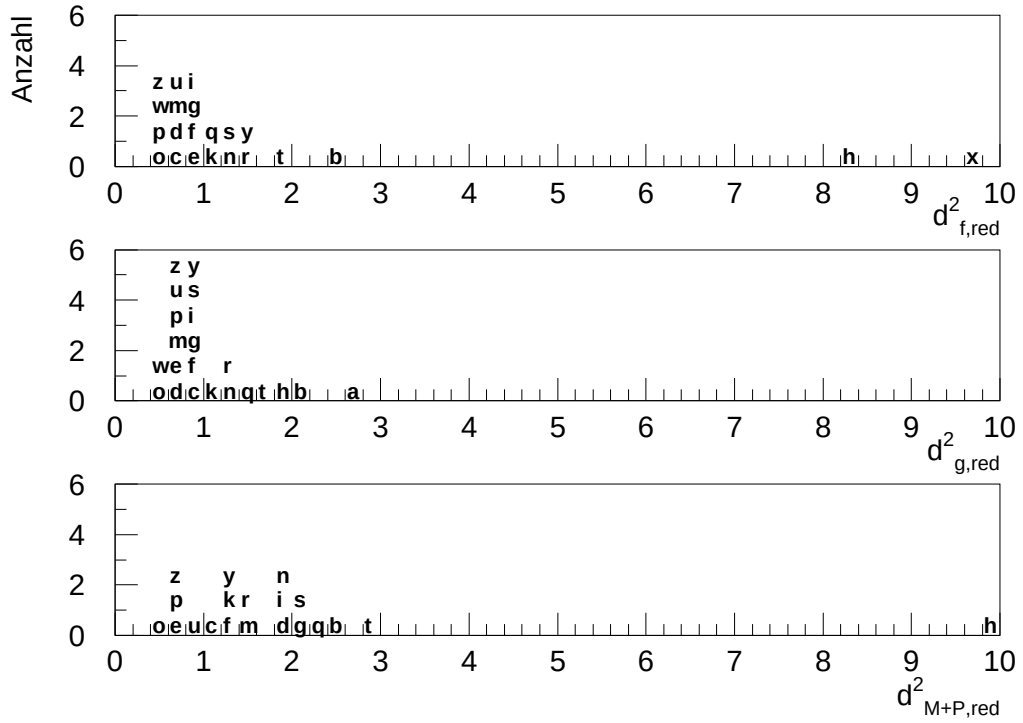

Abbildung V.4: Histogramme aus mittlerem Verdünnungsfaktor, Referenzwerte durch Gruppe vorgegeben

Die Darstellung entspricht der der Abbildung V.3. Als Referenzwert dient eine Gruppe von 61 Proben. Die 24 dargestellten Proben (a-z ohne Verwendung der Buchstaben j und l, entsprechen Amar 1 – 23 und 12 W in dieser Reihenfolge in [Mom92]) sind nicht in die Berechnung der Referenzwerte eingegangen, sollen aber zwecks Herkunftsbestimmung auf Gruppenzugehörigkeit getestet werden (siehe Haupttext). Im Gegensatz zu Abbildung V.3 sind hier alle Werte unter Berücksichtigung von Korrelationen in der Referenzgruppe berechnet worden. Nicht dargestellte Buchstaben weisen für die jeweilige Größe Werte größer als 10 auf.

Auch hier wird wieder die Asymmetrie zwischen $d^2_{\mathrm{f,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,red}}$ deutlich. Eindrucksvoll ist das "Heranschieben" von Proben zur Referenzgruppe durch Berücksichtigung eines Verdünnungseffektes, wie man beim Vergleich der oberen beiden mit der unteren, Verdünnung nicht berücksichtigenden Mahalanobisdistanz mit Meßfehlern $d^2_{\mathrm{M+P,red}}$ (IV.1) erkennt.

für $d^2_{\mathrm{f,red}} = 1.8$ und 26 verwendete Elemente[9]), wächst sie für t bis auf 3% (bei $d^2_{\mathrm{f,red}} = 1.6$), womit der Ausschluß dieser Probe nicht mehr unbedingt gerechtfertigt ist. Hier gibt die Asymmetrie des mittleren Verdünnungsfaktors also ebenfalls zu Unsicherheiten Anlaß, und eine symmetrische Formulierung wäre wünschenswert. Das Beispiel der Amarna-Proben wird weiter unten (Kapitel VII) noch weiter diskutiert.

Die Abbildungen V.3 und V.4 demonstrieren insgesamt aber auch die Brauchbarkeit eines an einen Verdünnungsfaktor gebundenen χ^2-Tests. Das Filterverfahren (IV.1) des Kapitels IV ist in beiden Abbildungen zum Vergleich mit dargestellt. In Abbildung V.3 liefert $d^2_{\mathrm{f,o.K.,red}}$ abgesehen von der Probe q zumindest keine größeren Werte für als "ähnlich" in Frage kommende Proben als (IV.2). Dagegen sind einige andere Proben (h und m) bei Berücksichtigung von Verdünnungseffekten der Probe a deutlich ähnlicher, als wenn die nur fehlergewichtete Form $d^2_{\mathrm{M+P,o.K.,red}}$ (IV.2) berechnet wird. Beide Proben weisen deutlich von 1 unterschiedliche Werte von f auf (1.07 für h, 0.92 für m). Bei diesen Proben ist also ein Teil der Abweichnung der Konzentrationswerte durch Verdünnungseffekte zu erklären. Noch deutlicher wird dies in der Abbildung V.4 beim Vergleich von Einzelproben mit Gruppenwerten. Sechs Proben (d,g,i,n,q,s) werden überhaupt nur bei Berücksichtigung von Verdünnungseffekten als zur Referenzgruppe gehörig erkannt, bei der Verwendung der (um Meßfehler erweiterten) Mahalanobisdistanz $d^2_{\mathrm{M+P,o.K.,red}}$ (IV.1) würde ihre Herkunft von der Argolis verworfen, obwohl es keine archäologischen Gründe für verschiedene Herkunftsorte dieser Proben gibt. Speziell derartige Erscheinungen führten auf das Konzept des "mittleren Verdünnungsfaktors" (s.o.). Weiter unten (Kapitel VII) bei der Diskussion einer "symmetrischen" Behandlung von Verdünnungseffekten wird dieser Aspekt noch weiter diskutiert.

Im gewichteten Fall liefert auch das geometrische Mittel der Verdünnungsfaktoren keine symmetrische Form mit $f_{\mathrm{geo}} = 1/g_{\mathrm{geo}}$ mehr mehr. Die allgemeine Formel des gewichteten geometrischen Mittels liefert:

$$f_{\mathrm{geo}} = \left(\prod_{j=1}^{m} f_j^{\left(\frac{1}{\Delta f_j}\right)^2} \right)^{1 \Big/ \sum_j \left(\frac{1}{\Delta f_j}\right)^2} \tag{V.10}$$

Auch hier ist die Unsymmetrie durch die von f_j abhängigen Gewichte (V.5) bedingt. Darüber hinaus ist eine entsprechende χ^2-Formulierung für die geometrische Rechnung nicht ohne weiteres anzugeben. Hier wird deshalb auf (V.10) nicht weiter eingegangen.

Das Hauptproblem des nach (V.4) berechneten mittleren Verdünnungsfaktors ist die Tatsache, daß die Annahme einer Normalverteilung der Verdünnungsfaktoren wie in (V.1, ungewichtet) oder (V.4, gewichtet) automatisch eine Normalverteilung der Inversen dieser Größen verbietet. Die sich bei Inversion einer normalverteilten Variablen ergebende Verteilung ist nicht wieder eine symmetrische Normalverteilung, sondern schief. Dies würde eine Unsym-

[9] Das 26. Element ist das zum Zeitpunkt dieser Untersuchung noch mit vermessene Gd, siehe Abschnitt I.3.

metrie in der Natur selbst implizieren, die sich bei einem unterschiedlichen Mischungsverhältnis zweier Komponenten zwischen An- und Abreicherung einer Komponente bemerkbar machte. Dafür gibt es jedoch keinen Grund. Deshalb ist die Annahme von normalverteilten Verdünnungsfaktoren der einzelnen chemischen Elemente nicht gerechtfertigt. Im nächsten Kapitel wird eine alternative und weitaus allgemeinere Berechnungsmethode aufgezeigt.

Kapitel VI

Mathematik: Veränderung von Elementmustern

Ein gemessenes Konzentrationsmuster einer aus irgendwelchen Bestandteilen zusammengesetzten Substanz wird sowohl durch diese Bestandteile beim Entstehen der Substanz als auch durch die Geschichte nach der Entstehung und die Messung selbst beeinflußt. [Ste90] nennt als beeinflussende Faktoren für das gemessene Konzentrationsmuster das Muttergestein, die Verwitterungsgeschichte, die Transport- und Ablagerungsgeschichte des Sediments, die menschliche Bearbeitung, die archäologische Geschichte und die Analyse selbst. Ein Vergleich von Elementmustern muß diese Faktoren insoweit in Betracht ziehen, als sie für verschiedene, selbst aus der gleichen Lagerstätte produzierte Proben unterschiedlich sein können, beruht doch das Prinzip der Herkunftsbestimmung auf dem Vergleich der Elementmuster des produzierten Stückes, und nicht dem des vermessenen. In diesem Kapitel wird zunächst eine allgemeine mathematische Beschreibung der Veränderung von Elementmustern eingeführt. Damit wird eine Korrektur der unterschiedlichen Veränderungen im Ausgangselementmuster möglich, was an zwei Beispielen demonstriert wird. Die Korrektur auf Verdünnung (eines der Beispiele) ist ein Spezialfall der hier entwickelten Methode. Zum Schluß werden die Abweichungen des hier vorgestellten Verfahrens von der eng verwandten Kleinste-Quadrate-Methode diskutiert.

Das Verfahren mag trotz der immer wieder eingestreuten Beispiele sehr formal wirken. Diese formale Beschreibung gestattet es allerdings, alle denkbaren Veränderungen eines Elementmusters zumindest theoretisch zu berücksichtigen. Für die Praxis reduziert sich der Formalismus meist auf einfache Spezialfälle, die aber über den Algorithmus miteinander verknüpft und auch zu komplizierteren Rechenverfahren ausgebaut werden können.

VI.1 Elementmusterveränderung als Abbildung

VI.1.1 Allgemeine Formulierung

Für die Zwecke dieser Arbeit ist es sinnvoll, einen durch Messung erhaltenen Konzentrationsvektor $\mathbf{w}$ als Funktion zu schreiben:

$$\mathbf{w} = \xi_{\mathbf{w}}(\mathbf{z}_{\mathbf{1},\mathbf{w}}, \ldots, \mathbf{z}_{\mathbf{p},\mathbf{w}}\,; \alpha_{1,\mathbf{w}}, \ldots, \alpha_{r,\mathbf{w}}) \tag{VI.1}$$

Dabei sind die p Vektoren $\mathbf{z}_{\pi,\mathbf{w}}$ die Ausgangsmaterialien, von denen die gemessenen Konzentrationen abhängen (z. B. Ton, natürliche Beimengung und Magerung) und die r Parameter $\alpha_{\rho,\mathbf{w}}$ die Größen innerhalb der Funktion $\xi_{\mathbf{w}}$, die beispielsweise die Anteile der einzelnen Komponenten $\mathbf{z}_{\pi,\mathbf{w}}$ angeben oder eine

zeitliche Änderung des Konzentrationsmusters beschreiben. Sowohl Ausgangsmaterialien $\mathbf{z}$ als auch Parameter α und sogar die funktionale Abhängigkeit ξ können von Probe zu Probe unterschiedlich sein (Verdünnungsfaktor, Zusammensetzung, Verwitterung, etc.) und sind deshalb mit dem Index $\mathbf{w}$ für den Probenvektor gekennzeichnet[1]. Unterschiedliche Ausgangszusammensetzungen sind gerade das, was bei der Gruppierung überprüft werden soll, unterschiedliche Parameter können zum Beispiel unterschiedlich lange Bodenlagerungszeiten oder Verdünnungsfaktoren für zwei verschiedene Scherben sein, und eine verschiedene funktionale Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial und den Parametern ergibt sich beispielsweise bei unterschiedlichen Herstellungsverfahren oder Bodenlagerungsbedingungen. Während die Verwitterung bei einer Scherbe beispielsweise als näherungsweise linear abhängig von der Zeit betrachtet werden kann, kann in "aggressiver Umgebung" eher eine exponentielle Abhängigkeit auftreten. Insgesamt ist die so definierte Funktion ξ eine Abbildung vom p-fachen m-dimensionalen Raum in den m-dimensionalen Raum (vgl. Abbildung VI.1):

$$\begin{array}{rccc} \xi: & \underbrace{\mathrm{R}^m \times \ldots \times \mathrm{R}^m}_{p \text{ mal}} & \longrightarrow & \mathrm{R}^m \\ & \mathbf{z_1} \ldots \mathbf{z_p} & \longrightarrow & \xi(\mathbf{z_1}, \ldots, \mathbf{z_p}; \alpha_1, \ldots, \alpha_r) \end{array} \tag{VI.2}$$

Die p Ausgangsmaterialien (mit je m Elementen) führen über den Herstellungsprozeß, die anschließende Verwendung, die Bodenlagerung, die Probennahme und die Messung zu dem letztendlich bestimmten Konzentrationsmuster mit m Elementen. Dies wird durch die Funktion ξ ausgedrückt.

Ein Vergleich zweier gemessener Datenvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ auf der Basis der um die Meßfehler erweiterten Mahalanobisdistanz (IV.1) soll auf gleiche Herkunft testen. Dies entspricht gleichem oder gleichen Ausgangsmaterialien $\mathbf{z}$. Die durch einige Parameter α bewirkten Änderungen, durch die Funktionen $\xi_\mathbf{x}$ und $\xi_\mathbf{y}$ zum Ausdruck gebracht, müssen dabei berücksichtigt werden, zumindest insoweit, wenn sie für $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ unterschiedlich sind. Die Formel (IV.1) berücksichtigt dies nicht, sondern behandelt die gemessenen Vektoren, als seien sie die eigentlich zu vergleichenden Ausgangsgrößen[2]:

$$\begin{aligned} d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) &= {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}-\mathbf{y})(\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \\ &= {}^{\mathbf{t}}(\xi_\mathbf{x}(\ldots)-\xi_\mathbf{y}(\ldots))(\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(\xi_\mathbf{x}(\ldots)-\xi_\mathbf{y}(\ldots)) \,. \end{aligned} \tag{VI.3}$$

Die ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Funktion $\xi = \xi(\mathbf{z}) \approx \mathbf{z}$ für alle untersuchten Proben ist, also näherungsweise die Identität, mit nur einem Ausgangsmaterial und keinen weiteren Veränderungen. Für Keramik, deren Spurenelementmuster beim Brennen fixiert wird und sich auch bei längerer Bodenlagerung kaum verändert, ist diese Näherung oft gerechtfertigt und reicht im

[1] $\xi_\mathbf{w}$ ist im Gegensatz zu manchen Mathematikbüchern *nicht* die Ableitung nach $\mathbf{w}$!

[2] Generell werden in diesem Kapitel die normierten "reduzierten" Formen *nicht* verwendet, um die Übersichtlichkeit der manchmal ohnehin schon komplexen Formeln nicht noch weiter einzuschränken. Die Normierung geschieht aber einfach durch Multiplikation mit $1/m$ oder $1/(m-k)$, k Anzahl der aus den Daten geschätzten Parameter. Lediglich, wo es sinnvoll erscheint, wird gesondert auf die Normierung hingewiesen.

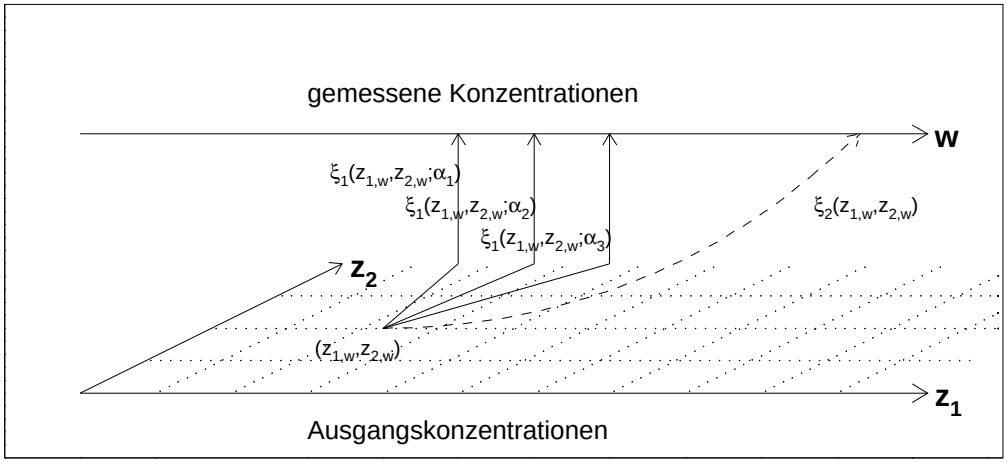

Abbildung VI.1: Konzentrationsmusterveränderung als Abbildung
Illustriert ist die Veränderung der Elementmuster durch verschiedene Funktionen ξ und Parameter α. Die Achsen $\mathbf{z_1}$ und $\mathbf{z_2}$ repräsentieren je eine Ausgangskonzentration, sind also selbst Vektoren und nicht nur Komponenten davon. Der Übergang vom zwei- zum eindimensionalen Koordinatensystem der Zielvektoren $\mathbf{w}$ soll das Vorhandensein nur einer zu vermessenden Konzentration pro Probe und damit die mögliche niedrigere Dimension des Bildraumes von ξ illustrieren (mehrere aus m Elementen bestehende Ausgangsmaterialien führen zu nur einem aus m Elementen bestehenden vermessenen Konzentrationsvektor). Die eigentlich notwendige vieldimensionale Darstellung kann durch dieses Schema nur angedeutet werden, es wird aber deutlich, daß der Definitionsraum (die Ausgangskonzentrationen) höherdimensional sein kann als der Bildraum (die gemessenen Konzentrationen) von ξ. Unterschiedliche funktionale Formen werden durch unterschiedliche Form und Strichelung des Abbildungspfeiles illustriert, die Veränderung des Parameters α durch den unterschiedlichen Winkel des unteren Teils des Abbildungspfeiles von ξ_1. Sowohl unterschiedliche funktionale Form als auch unterschiedliche Parameter in derselben funktionalen Form führen dazu, daß gleiche Ausgangs- zu verschiedenen gemessenen Endkonzentrationen führen.

allgemeinen aus, um eine Gruppierung zu erhalten. Dabei ist das Ausgangsmaterial nicht notwendig der reine Ton, sondern oft bereits eine Mischung aus aufbereitetem Ton und künstlichen Beimengungen, vielleicht zusätzlich durch das Brennen verändert. Nur auf die Gleichheit dieses Materials wird in der Regel getestet. Viele bisher publizierten Arbeiten gehen davon aus, daß obige Näherung gerechtfertigt ist, und weisen auf Ausnahmen bei einzelnen Proben explizit hin. Ist die Annahme gültig, läßt sich (VI.3) auch schreiben als

$$\begin{aligned} d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) &= d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{z_x},\mathbf{z_y}) \\ &= {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{z_{1,x}}-\mathbf{z_{1,y}})(\mathbf{S}_{\mathbf{z_{1,x}}}+\mathbf{S}_{\mathbf{z_{1,y}}})^{-\mathbf{1}}(\mathbf{z_{1,x}}-\mathbf{z_{1,y}})\,. \end{aligned} \tag{VI.4}$$

Es werden also nicht die Differenzen der gemessenen Konzentrationsvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ in Einheiten ihrer Unsicherheiten betrachtet, sondern die Differenzen der Ausgangskonzentrationen $\mathbf{z_{1,x}}$ und $\mathbf{z_{1,y}}$ in Einheiten ihrer Streuungen. Unter der Voraussetzung $\xi(\mathbf{z}) = \mathbf{z}$ ist dies von den Zahlen her natürlich das gleiche. Die Äquivalenz von (VI.3) und (VI.4) ist auch dann noch gegeben, wenn die Funktion $\xi(\mathbf{v};\alpha)$ für alle betrachteten Proben die gleiche Form hat, die Parameter α für alle Proben gleich sind und ξ als nur von einer Ausgangskonzentration $\mathbf{v}$ abhängend angesehen werden kann (wobei das natürlich wieder eine feste Mischung aus mehreren Bestandteilen sein kann). Dies ist aber nicht notwendigerweise der Fall. Im allgemeinen gilt

$$d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \neq d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{z_x},\mathbf{z_y}) \tag{VI.5}$$

(siehe Abbildung VI.2). Im nächsten Abschnitt wird dies am Beispiel der Verdünnung demonstriert.

Wird ξ von mehr als einer Ausgangszusammensetzung bestimmt und kann die obige Näherung nicht gemacht werden, so muß für "gleiche Rezeptur" auf die Gleichheit aller Ausgangskomponenten getestet werden, und zwar entweder, indem (VI.4) für jedes Komponentenpaar $(\mathbf{z_{k,x}}, \mathbf{z_{k,y}})$ gesondert berechnet wird oder gleich über alle verschiedenen Bestandteile summiert wird:

$$d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{z_x},\mathbf{z_y}) = \sum_{\mathbf{k}=1}^{l} {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{z_{k,x}}-\mathbf{z_{k,y}})(\mathbf{S}_{\mathbf{z_{k,x}}}+\mathbf{S}_{\mathbf{z_{k,y}}})^{-\mathbf{1}}(\mathbf{z_{k,x}}-\mathbf{z_{k,y}})\,. \tag{VI.6}$$

Die Summation erfolgt über alle in beiden Proben enthaltenen Bestandteile $\mathbf{k}$ (z. B.: $\mathbf{k} = 1$ Ton, $\mathbf{k} = 2$ natürliche Beimengung des Tons, $\mathbf{k} = 3$ Sandmagerung, $\mathbf{k} = 4$ organische Magerung). Manche Bestandteile können je nach Zielsetzung berücksichtigt oder weggelassen werden. Für eine reine Herkunftsbestimmung sind im allgemeinen nur der Ton selbst und gegebenenfalls noch seine natürlichen Beimengungen entscheidend, bei Prüfung auf unterschiedliche Rezeptur sind darüber hinaus noch die Magerungsbestandteile zu berücksichtigen.

Ohne zusätzliche Informationen ist es aus der Messung des Konzentrationsmusters einer Scherbe allein allerdings nicht möglich, auf mehrere Ausgangsbestandteile zurückzurechnen. Dies wird im Abschnitt VI.2 noch ausführlich erläutert.

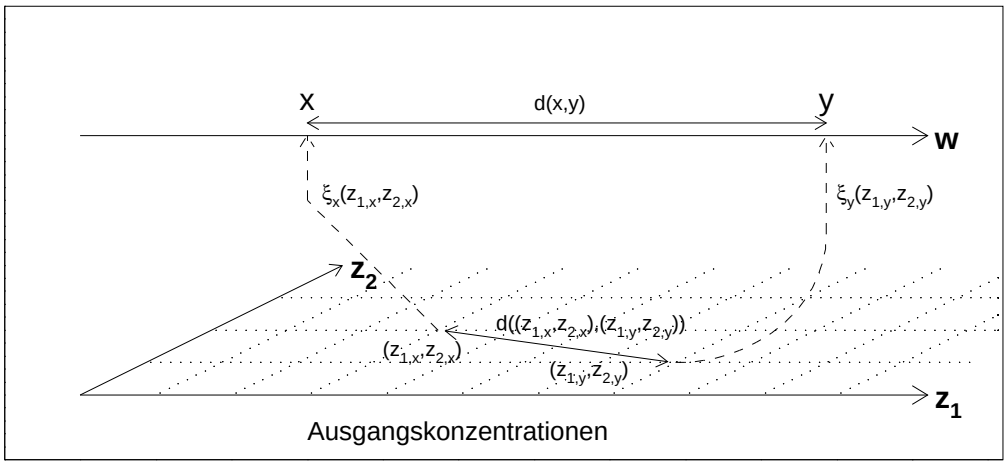

Abbildung VI.2: Abstände bei Ausgangs- und gemessenen Konzentrationen
Zur Erläuterung der Darstellung siehe Abbildung VI.1. Illustriert wird der durch unterschiedliche funktionale Form und unterschiedliche Dimension von Defininitions- und Zielraum (Ausgangs- bzw. vermessene Konzentration) bedingte Unterschied zwischen berechnetem Abstand $d(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ der vermessenen Konzentrationsvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ und tatsächlichem Abstand $d((\mathbf{z_{1,x}}, \mathbf{z_{2,x}}), (\mathbf{z_{1,y}}, \mathbf{z_{2,y}}))$ der Ausgangskonzentrationen. Auch hier wird unterschiedliche funktionale Form wieder durch unterschiedliche Abbildungspfeile repräsentiert, auf zusätzliche Parameter wurde der Deutlichkeit halber verzichtet. Man beachte, daß der eingezeichnete Abstand d ist. Im Text wird zur Vereinfachung der Darstellung und wegen der χ^2-Eigenschaften im allgemeinen mit d^2 gearbeitet.

VI.1.2 Ein Beispiel: Verdünnung

Für einen reinen Verdünnungseffekt ist die funktionale Abhängigkeit vom Rohmaterial $\mathbf{z}$

$$\mathbf{w} = \xi(\mathbf{z}; \alpha_{\mathbf{w}}) = \alpha_{\mathbf{w}}\mathbf{z} \; .$$

Hier ist $p = r = 1$, $\mathbf{z_1} = \mathbf{z}$ die Ausgangszusammensetzung und $\alpha_{1,\mathbf{w}} = \alpha_{\mathbf{w}}$ der Faktor, um den alle Elemente verschoben sind. Nach der Terminologie des Kapitels V ist $\alpha_{1,\mathbf{w}} = 1/f$, denn f bringt einen verschobenen Datenpunkt wieder auf seine ursprüngliche Zusammensetzung. Es gibt nur ein Ausgangsmaterial $\mathbf{z}$ und nur einen Parameter α für jede Probe. Der Index $\mathbf{w}$ an ξ kann weggelassen werden, da die funktionale Form für alle Proben gleich ist. Sollen die gemessenen Datenvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ nun auf gleiches Ausgangsmaterial und damit gleiche Herkunft ($\mathbf{z_x} = \mathbf{z_y}$) geprüft werden, so muß die Möglichkeit unterschiedlicher Verdünnungsfaktoren (=Parameter) in Betracht gezogen werden ($\alpha_{\mathbf{x}} \neq \alpha_{\mathbf{y}}$). In diesem (auch noch einfachen) Fall ist es sinnvoll, die durch die Funktion $\xi(\mathbf{w}; \alpha)$ beschriebene Veränderung des Konzentrationsmusters rückgängig zu machen durch Anwenden der inversen Funktion $\xi^{-1}(\mathbf{v}; \alpha)$ auf die gemessenen Konzentrationsmuster $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ und die zur Skalierung dienenden Kovarianzmatrizen $\mathbf{S_x}$ und $\mathbf{S_y}$:

$$\begin{aligned}
d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{z_x}, \mathbf{z_y}) = & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{(VI.7)} \\
& {}^{\mathbf{t}}(\xi^{-1}(\mathbf{x}, \alpha_{\mathbf{x}}) - \xi^{-1}(\mathbf{y}, \alpha_{\mathbf{y}})) \\
& \times \Bigg[\left(\frac{\partial \xi^{-1}(\mathbf{v}, \alpha)}{\partial \mathbf{v}} \right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}} \left(\mathbf{S_x} \right) {}^{\mathbf{t}} \left(\frac{\partial \xi^{-1}(\mathbf{v}, \alpha)}{\partial \mathbf{v}} \right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}} \\
& + \left(\frac{\partial \xi^{-1}(\mathbf{v}, \alpha)}{\partial \mathbf{v}} \right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}} \left(\mathbf{S_y} \right) {}^{\mathbf{t}} \left(\frac{\partial \xi^{-1}(\mathbf{v}, \alpha)}{\partial \mathbf{v}} \right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}} \Bigg]^{-1} \\
& \times (\xi^{-1}(\mathbf{x}, \alpha_{\mathbf{x}}) - \xi^{-1}(\mathbf{y}, \alpha_{\mathbf{y}})) \\
= & \; {}^{\mathbf{t}} \left(\frac{\mathbf{x}}{\alpha_{\mathbf{x}}} - \frac{\mathbf{y}}{\alpha_{\mathbf{y}}} \right) \left(\frac{\mathbf{S_x}}{\alpha^2_{\mathbf{x}}} + \frac{\mathbf{S_y}}{\alpha^2_{\mathbf{y}}} \right)^{-1} \left(\frac{\mathbf{x}}{\alpha_{\mathbf{x}}} - \frac{\mathbf{y}}{\alpha_{\mathbf{y}}} \right) \\
= & \; {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{z_x} - \mathbf{z_y})(\mathbf{S_{z_x}} + \mathbf{S_{z_y}})^{-1}(\mathbf{z_x} - \mathbf{z_y}) \\
(\; = & \; {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x} - \mathbf{y})(\mathbf{S_x} + \mathbf{S_y})^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \text{ nur, falls } \alpha_{\mathbf{x}} = \alpha_{\mathbf{y}}.)
\end{aligned}$$

$\frac{\partial \xi^{-1}(\mathbf{v},\alpha)}{\partial \mathbf{v}}$ kennzeichnet dabei die Matrix für die Fehlerfortpflanzung mit den Einträgen $\left(\frac{\partial \xi^{-1}(\mathbf{v},\alpha)}{\partial \mathbf{v}} \right)_{jk} = \frac{\partial \xi_j^{-1}(\mathbf{v},\alpha)}{\partial v_k}$. Die Indizierung $|_{\mathbf{v}=\mathbf{x}}$ bedeutet, daß für die Variable $\mathbf{v}$ der (feste) Wert des Datenvektors $\mathbf{x}$ in die Funktion einzusetzen ist. Da ξ hier eine einfache lineare Abbildung $\mathbf{z} = \mathbf{M}\mathbf{w}$ mit $\mathbf{M} = \alpha_{\mathbf{w}}\mathbf{I}$ ist, vereinfacht sich die Gleichung in der angegebenen Form. Die letzte Zeile entspricht (VI.3) und gilt nur, wenn die beiden Verdünnungsfaktoren α gleich sind, die Funktion ξ also für beide Proben den gleichen Parameter enthält.

VI.2 Rücktransformationen zum sinnvollen Vergleich von Elementmustern

VI.2.1 Die Probleme

Die Reduktion auf die ursprüngliche Zusammensetzung mittels der Umkehrfunktion wie in (VI.7) ist in der Praxis meist unmöglich. Dafür gibt es drei Gründe.

1. Meist ist die Funktion ξ nicht in allen Einzelheiten bekannt.

2. Hängt die Funktion ξ von mehr als einer Ausgangszusammensetzung $\mathbf{z}_\pi$ ab, so ist sie nicht umkehrbar, damit ist ξ^{-1} gar nicht existent. Beispielsweise können für festes ξ und feste Parameter α 80% Ton A und 20% Sand B zum selben Fingerabdruck führen wie 80% Ton C und 20% Sand D, ohne daß A und B oder C und D übereinstimmen. Aus der Messung allein kann dann nicht auf die Ausgangszusammensetzungen zurückgerechnet werden, das oben beschriebene Verfahren ist also so unmöglich[3].

3. Zwar wird ein Konzentrationsvektor $\mathbf{x}$ durch die Messung bestimmt, aber die Parameter α_ρ, von denen die Funktion ξ auch abhängt, sind unbekannt. Selbst wenn also die funktionale Form bekannt und sogar umkehrbar ist wie im Beispiel (VI.7), scheitert das Zurückrechnen auf die Ausgangszusammensetzung an der Unkenntnis der Parameter in dieser Funktion.

VI.2.2 Transformation auf nur eine Ausgangszusammensetzung

Das erste Problem wird oft – wenn überhaupt – nur durch geeignete Näherungen lösbar sein, nur in einfachen Fällen (wie der Verdünnung) wird die angegebene Formel die Verhältnisse richtig wiedergeben. Ein Ausweg aus dem zweiten läßt sich dann aber in den meisten Fällen noch finden. Kann ξ als Verkettung zweier Abbildungen wie folgt dargestellt werden (vgl. Abbildung VI.3)

$$\begin{aligned}\xi(\mathbf{z_1},\ldots,\mathbf{z_p};\alpha_1,\ldots,\alpha_r) &= \psi(\zeta;\beta_1,\ldots,\beta_s)\circ\varphi(\mathbf{z_1},\ldots,\mathbf{z_p};\gamma_1,\ldots,\gamma_t) \qquad \text{(VI.8)}\\ &= \psi(\,\varphi(\mathbf{z_1},\ldots,\mathbf{z_p};\gamma_1,\ldots,\gamma_t)\,;\beta_1,\ldots,\beta_s)\,,\end{aligned}$$

so hängt die zweite Abbildung ψ nur noch von einer "Ausgangs"zusammensetzung ζ ab[4]. Ist die zweite Abbildung ψ invertierbar (als Abbildung $\mathrm{R}^m \longrightarrow$

[3] In der Sprache der Linearen Algebra ist ξ nicht injektiv.

[4] Die Zerlegung von ξ in φ und ψ ist eher formaler Natur. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß φ alle Vorgänge bis zum Herstellen *eines* Elementmusters aus mehreren beschreibt (also bis zum töpferfertigen Aufbereiten des Tons) und ψ alle weiteren (vom Brennen über die Bodenlagerung und die Messung). Es sei aber angemerkt, daß die Zerlegung nicht unbedingt dem zeitlichen Ablauf der Herstellung entsprechen muß und damit die Anschauung hinfällig werden kann.

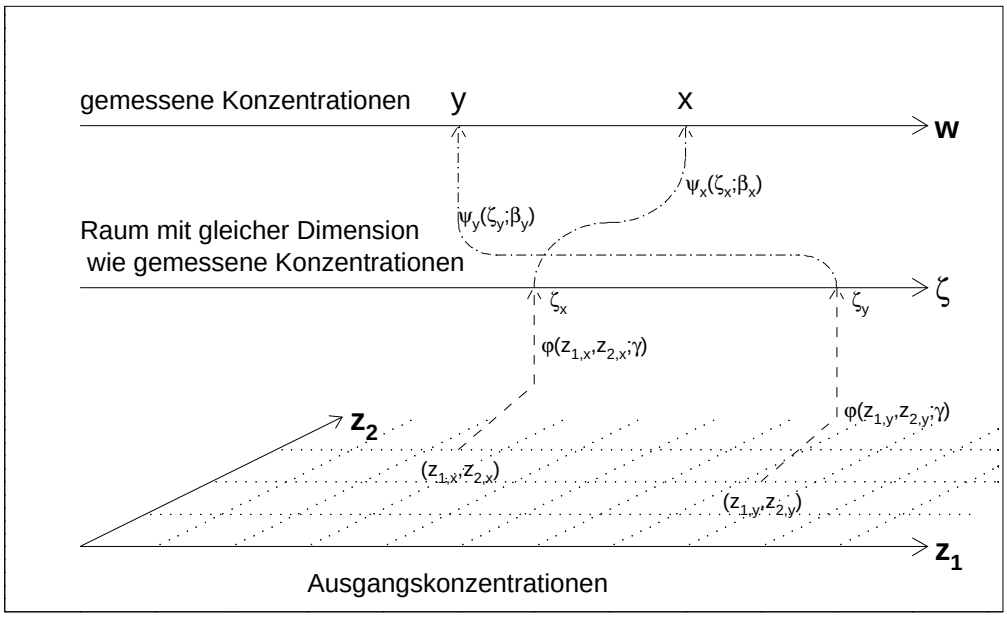

Abbildung VI.3: ξ als Verkettung zweier Abbildungen

Die Darstellung entspricht der der Abbildungen VI.1 und VI.2. Illustriert wird die Zerlegung der Abbildung ξ in einen für alle gemessenen Konzentrationsvektoren weitgehend gleichen Teil φ, der die beiden Ausgangskonzentrationsvektoren bereits auf nur einen Vektor der Dimension des vermessenen Vektors abbildet (hier die ζ-Achse) und die daran anschließende, für jeden gemessenen Konzentrationsvektor unterschiedliche Abbildung ψ. Während eine Umkehrabbildung ξ^{-1} zur Rücktransformation der vermessenen Vektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ in den Raum der Ausgangskonzentrationen wegen der höheren Dimensionalität dieses Raumes nicht existiert, ist es in den meisten Fällen möglich, ein ψ^{-1} zu bestimmen, das zumindest die Rücktransformation bis in den Bildraum von φ gestattet, so daß die Ähnlichkeitsbetrachtungen der vermessenen Vektoren dort ausgeführt werden können. Der Sinn von Zerlegung und teilweiser Rücktransformation wird im Text erläutert.

R^m wird sie es in den meisten Fällen sein)[5] und ist darüber hinaus die Annahme berechtigt, daß die erste Abbildung φ für alle betrachteten Datenvektoren die gleiche funktionale Form hat und die gleichen Parameter enthält[6], so kann der Vergleich der gemessenen Daten auf diese Ebene (in den Bildraum von φ) transformiert und statt (VI.6) der folgende Ausdruck berechnet werden:

$$\begin{aligned} & d^2_{\mathrm{M+P}}(\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\beta_{1,\mathbf{x}},\ldots,\beta_{s,\mathbf{x}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}},\ \psi_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\beta_{1,\mathbf{y}},\ldots,\beta_{s,\mathbf{y}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}) = \quad \text{(VI.9)} \\ & \quad {}^{\mathbf{t}}(\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\beta_{1,\mathbf{x}},\ldots,\beta_{s,\mathbf{x}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}} - \psi_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\beta_{1,\mathbf{y}},\ldots,\beta_{s,\mathbf{y}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}) \\ & \quad \times\left[\left(\frac{\partial\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\ldots)}{\partial\mathbf{v}}\right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}}\left(\mathbf{S_x}\right)\ {}^{\mathbf{t}}\left(\frac{\partial\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\ldots)}{\partial\mathbf{v}}\right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}}\right. \\ & \quad \left. + \left(\frac{\partial\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\ldots)}{\partial\mathbf{v}}\right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}\left(\mathbf{S_y}\right)\ {}^{\mathbf{t}}\left(\frac{\partial\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\ldots)}{\partial\mathbf{v}}\right)_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}\right]^{-\mathbf{1}} \\ & \quad \times(\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\beta_{1,\mathbf{x}},\ldots,\beta_{s,\mathbf{x}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}} - \psi_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{v},\beta_{1,\mathbf{y}},\ldots,\beta_{s,\mathbf{y}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}) \end{aligned}$$

Dies entspricht einer Transformation der Ähnlichkeitsbetrachtungen von den ursprünglichen Konzentrationsmustern $\mathbf{z_1},\ldots,\mathbf{z_p}$ nach $\varphi(\mathbf{z_1},\ldots,\mathbf{z_p};\gamma_1,\ldots,\gamma_\mathbf{t})$. Die Werte von (VI.6) und (VI.9) werden meist nicht die gleichen sein (vgl. Abbildung VI.2), (VI.9) stellt aber die von den Meßwerten her einzig praktikable Form des Datenvergleiches dar, wenn über die Ausgangszusammensetzungen nichts bekannt ist.

Die Bedingung der funktionalen Abhängigkeit φ oder der gleichen Parameter in φ ist dann nicht erforderlich, wenn es für einen der zu vergleichenden Datenpunkte Informationen über diese Parameter oder die Ausgangszusammensetzungen selbst gibt. Statt ψ^{-1} aus dem Datenpunkt kann dann direkt φ berechnet und in (VI.9) eingesetzt werden. Ein Beispiel dafür folgt im Abschnitt VI.3.

Es ist bei der Zerlegung (VI.8) sogar möglich, beim Vergleich zweier Datenpunkte den einen völlig untransformiert zu lassen: Soll beispielsweise $\mathbf{y}$ untransformiert bleiben, weil man davon ausgeht, daß dieser Datenvektor weitgehend der ursprünglichen Zusammensetzung der Keramik einer Werkstatt entspricht und $\mathbf{x}$ ein Datenvektor ist, der damit verglichen werden soll, so kann durch die Berechnung von

$$d^2_{\mathrm{M+P}}(\psi_{\mathbf{y}}(\psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x};\beta_{1,\mathbf{x}},\ldots)\,;\beta_{1,\mathbf{y}},\ldots)\,,\,\mathbf{y}) \qquad \text{(VI.10)}$$

das Konzentrationsmuster von $\mathbf{x}$ dem von $\mathbf{y}$ angenähert werden, indem die für $\mathbf{x}$ spezifische Veränderung der Konzentrationen rückgängig gemacht und durch die von $\mathbf{y}$ ersetzt wird (Abbildung VI.4). Die Berechnung von (VI.10) geschieht analog der Gleichung (VI.9). Diese Form hat auch rechnerisch einige Vorteile, wie weiter unten diskutiert wird.

[5] Anschaulich: Aus dem vermessenen Spurenelementmuster kann eindeutig auf die vom Töpfer auf der Töpferscheibe verarbeitete Substanz zurückgerechnet werden, wenn alle Einflüsse (=funktionale Form) und ihre Größe (=Parameter) bekannt sind.

[6] Anschaulich: Auch für unterschiedliche Tone war der Aufbereitungsprozeß bis zur Verarbeitung immer gleich. Das muß zwar nicht stimmen, dient hier aber als mögliches anschauliches Beispiel.

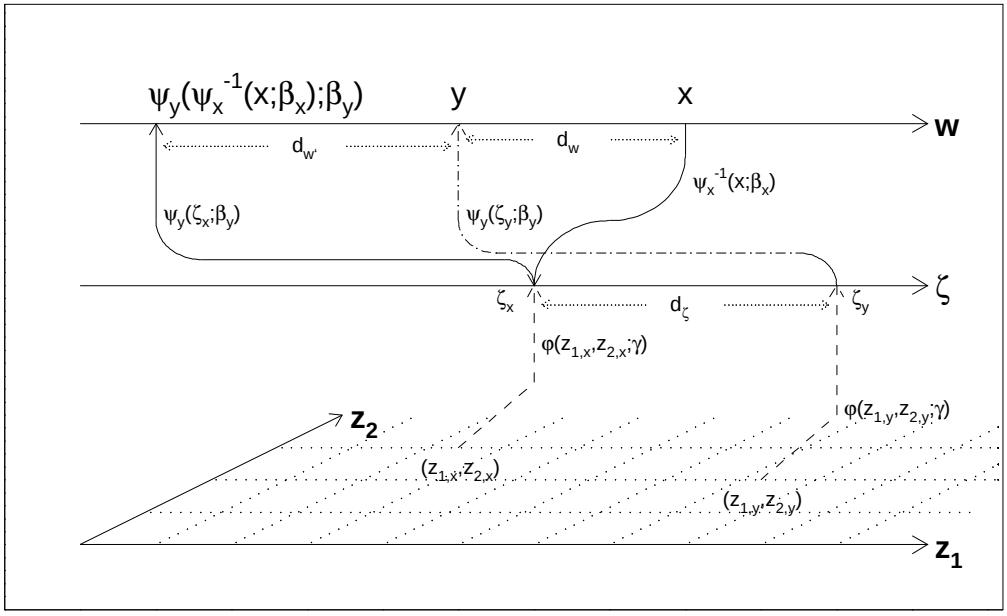

Abbildung VI.4: Vergleich der Datenvektoren in verschiedenen Räumen
Die Darstellung entspricht der der Abbildungen VI.1 bis VI.3. Illustriert wird der Abstand der gemessenen Datenvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ (hier: d_w) sowie der sich durch Rücktransformation in den Bildraum vom φ (Formel VI.9) ergebende Abstand (d_ζ) und der Abstand, der sich bei Berechnung nach (VI.10) ergibt ($d_{w'}$). Dabei wird für einen der gemessenen Datenvektoren (hier: $\mathbf{x}$) die "eigene" ψ-Transformation rückgängig gemacht und durch die ψ-Transformation mit funktionaler Form und Parametern des anderen Datenvektors (hier: $\mathbf{y}$) ersetzt (durchgezogene Abbildungspfeile). Dies entspricht einer Korrektur eines vermessenen Konzentrationsvektors um die Elementmusterveränderungen des anderen und führt zu sinnvolleren Datenvergleichen. Sind die ψs linear, so ist sogar $d_\zeta = d_{w'}$ (siehe Text).

Sind die Funktionen ψ lineare Abbildungen mit

$$\psi(\mathbf{v}, \beta_\varsigma) = \mathbf{v_0} + \mathbf{M}(\beta_\varsigma)\mathbf{v} \,, \tag{VI.11}$$

wobei $\mathbf{M}(\beta_\varsigma)$ eine von den Parametern β_ς abhängige invertierbare Matrix kennzeichnet und $\mathbf{v_0}$ unabhängig von β_ς und gleich für alle Funktionen ψ ist, so liefern, unabhangig davon, mit welcher nun gerechnet wird, alle drei folgenden möglichen Formen das gleiche Ergebnis:

$$\begin{aligned} & d^2_{\mathrm{M+P}}(\psi^{-1}_{\mathbf{x}}(\mathbf{v}, \beta_{1,\mathbf{x}}, \ldots, \beta_{s,\mathbf{x}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}},\ \psi^{-1}_{\mathbf{y}}(\mathbf{v}, \beta_{1,\mathbf{y}}, \ldots, \beta_{s,\mathbf{y}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}) \\ = \ & d^2_{\mathbf{S-1}}(\psi_{\mathbf{y}}(\psi^{-1}_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}; \beta_{1,\mathbf{x}}, \ldots)\,; \beta_{1,\mathbf{y}}, \ldots)\,, \mathbf{y}) \\ = \ & d^2_{\mathbf{S-1}}(\mathbf{x},\ \psi_{\mathbf{x}}(\psi^{-1}_{\mathbf{y}}(\mathbf{y}; \beta_{1,\mathbf{y}}, \ldots)\,; \beta_{1,\mathbf{x}}, \ldots)) \end{aligned} \tag{VI.12}$$

Die Konstante $\mathbf{v_0}$ fällt, da in beiden Funktionen ψ als gleich vorausgesetzt, bei der Differenzbildung weg, und durch Ausklammern der Matrizen $\mathbf{M_x}$ und $\mathbf{M_y}$ und ihrer Inversen in (VI.9) wird die Identität offensichtlich[7]. Damit ist es nicht nur möglich, die bequemste Rechnungsart zu wählen, sondern die Verkettung von Abbildungen, die $\mathbf{x}$ transformiert und $\mathbf{y}$ unverändert läßt, liefert das gleiche Ergebnis für d^2 wie die umgekehrte Transformation. Dieser Vergleich von Datenvektoren ist damit absolut symmetrisch in $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ auch dann, wenn die Matrizen $\mathbf{M_x}$ und $\mathbf{M_y}$ nicht gleich sind.

VI.2.3 Die Bestimmung der Parameter

Das dritte oben aufgeführte Problem ist, daß die Parameter $\alpha_\rho, \beta_\varsigma$ und γ_τ im allgemeinen nicht gegeben sind. Diese Parameter können aber aus den Daten selbst geschätzt werden. Wird davon ausgegangen, daß ein Großteil der Abweichung der Datenpunkte untereinander in $d^2_{\mathrm{M+P,(o.K.,)red}}$ (IV.1) und (IV.2) von für $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ unterschiedlichen Parametern in den Funktionen ξ, ψ und φ erklärt wird, diese Parameter aber nicht bekannt sind, so können sie direkt aus (VI.9) geschätzt werden, und zwar so, daß (VI.9) möglichst klein wird. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß überhaupt eine invertierbare Funktion ξ oder zumindest ψ angenommen werden kann. Ist dies jedoch der Fall und sind die Funktionen $\psi_{\mathbf{x}}$ und $\psi_{\mathbf{y}}$ nach den Parametern β_ς differenzierbar, so ist die "Korrektur auf unterschiedliche Probengeschichte" ganz allgemein möglich, indem zunächst die unbekannten Parameter β_ς als Lösung von

$$\nabla_\beta d^2_{\mathrm{M+P}}(\psi^{-1}_{\mathbf{x}}(\mathbf{v}, \beta_{1,\mathbf{x}}, \ldots, \beta_{s,\mathbf{x}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{x}}\,,\ \psi^{-1}_{\mathbf{y}}(\mathbf{v}, \beta_{1,\mathbf{y}}, \ldots, \beta_{s,\mathbf{y}})_{|\mathbf{v}=\mathbf{y}}) = \mathbf{0} \tag{VI.13}$$

bestimmt werden, wobei möglichst das absolute Minimum von d^2 gefunden werden sollte. Der Index β kennzeichnet dabei den $2s$-dimensionalen Vektor $\beta_{1,\mathbf{x}}, \ldots, \beta_{s,\mathbf{y}}$. Die Lösungen für die β_ς werden in VI.9 wieder eingesetzt.

Der so erhaltene Wert von $d^2_{\mathrm{M+P}}$ liefert dann den Abstand der korrigierten Probenwerte in Einheiten der korrigierten Unsicherheiten, und ein χ^2-Test

[7] Dabei gilt natürlich $\frac{\partial \psi^{-1}(\mathbf{v},\beta)}{\partial \mathbf{v}} = \mathbf{M^{-1}}$.

gemäß den Kapiteln III und IV kann durchgeführt werden. Durch die Bestimmung der Parameter wird die Anzahl der Freiheitsgrade allerdings auf $m - 2s$ verringert, wenn die Parameter alle unabhängig voneinander sind. Meist ist die durch (VI.10) beschriebene Form von $d^2_{\mathrm{M+P}}$ (mit einem der Datenvektoren nicht rücktransformiert) günstiger, weil für einige der Parameter $\beta_{\mathbf{x}}$ und $\beta_{\mathbf{y}}$ die durch die Ableitungen (VI.13) gewonnenen Gleichungen nicht unabhängig sind und Parameter zusammengefaßt werden können. Damit erhöht sich dann auch die Anzahl der Freiheitsgrade des χ^2-Tests. Die Form (VI.10) erleichtert diese Zusammenfassung, wie das erste Beispiel des Abschnittes VI.3 demonstriert, und beim oben beschriebenen Typ linearer Abbildungen ψ spielt die gewählte Form der Gleichung ohnehin keine Rolle.

VI.3 Zwei Anwendungen

Die beschriebene abstrakte Methode wird im folgenden durch zwei in der Praxis wichtige Beispiele illustriert.

VI.3.1 Korrektur auf Verdünnung

Dieser Fall wurde in Teilen bereits im Abschnitt VI.1.2 behandelt. Die Zerlegung der Funktion ξ in φ und ψ ist hier gegenstandslos, da nur eine Ausgangszusammensetzung angenommen wird[8]. In so einem Fall kann $\xi \equiv \psi$ gesetzt werden, $\varphi \equiv \mathbf{I}$ ist dann einfach die Identität. Die betrachteten Elemente werden dabei als nur im Ton und nicht in der Magerung vorhanden angenommen, was für die meisten Spurenelemente weitgehend zutrifft. Bei Korrektur von Verschiebungen ("technischen Verdünnungen", siehe Kapitel V) ist dies sogar für alle Elemente richtig. Die weitere Entwicklung der Gleichung (VI.7) liefert[9]:

$$
\begin{aligned}
& d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad\qquad (\mathrm{VI.14})\\
= \;& {}^{\mathbf{t}}\left(\frac{\mathbf{x}}{\alpha_{\mathbf{x}}} - \frac{\mathbf{y}}{\alpha_{\mathbf{y}}}\right)\left(\frac{1}{\alpha^2_{\mathbf{x}}}\mathbf{S}_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\alpha^2_{\mathbf{y}}}\mathbf{S}_{\mathbf{y}}\right)^{-1}\left(\frac{\mathbf{x}}{\alpha_{\mathbf{x}}} - \frac{\mathbf{y}}{\alpha_{\mathbf{y}}}\right)\\
= \;& {}^{\mathbf{t}}\left(\frac{\alpha_{\mathbf{y}}}{\alpha_{\mathbf{x}}}\mathbf{x} - \mathbf{y}\right)\left(\frac{\alpha^2_{\mathbf{y}}}{\alpha^2_{\mathbf{x}}}\mathbf{S}_{\mathbf{x}} + \mathbf{S}_{\mathbf{y}}\right)^{-1}\left(\frac{\alpha_{\mathbf{y}}}{\alpha_{\mathbf{x}}}\mathbf{x} - \mathbf{y}\right)\\
= \;& {}^{\mathbf{t}}(\phi\mathbf{x} - \mathbf{y})\left(\phi^{\mathbf{2}}\mathbf{S}_{\mathbf{x}} + \mathbf{S}_{\mathbf{y}}\right)^{-1}(\phi\mathbf{x} - \mathbf{y})\ .
\end{aligned}
$$

[8] Die Magerung kann aus nicht nachweisbaren Elementen bestehen, siehe Abschnitt V.1. Diese "fehlende Komponente" Magerung wird einfach durch den Anpassungsparameter Verdünnungsfaktor repräsentiert.

[9] Die in den letzten Abschnitten benutzte Notation, als Argumente von $d^2_{\mathrm{M+P}}$ Vektoren aus dem jeweiligen Raum zu benutzen, in dem $d^2_{\mathrm{M+P}}$ berechnet wird (also entweder $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ oder $\mathbf{z_x}$, $\mathbf{z_y}$), wird hier und in den folgenden Kapiteln wieder fallen gelassen. Als Argument tauchen von nun an in der Regel die gemessenen Konzentrationen $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ auf, ein Index (z. B. hier Verd) deutet auf die zusätzliche Korrekturtransformation hin. Die Lesbarkeit wird damit auf Kosten der mathematischen Strenge erhöht.

Die hier durchgeführte Umformung entspricht der Verkettung von $\psi_{\mathbf{y}} \circ \psi_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}$ in (VI.10). Insbesondere ergibt sich nur *ein* unabhängiger anzupassender Parameter ϕ in der Gleichung (die Ableitungen nach $\alpha_{\mathbf{x}}$ und $\alpha_{\mathbf{y}}$ sind nicht unabhängig voneinander) und damit eine (VI.10) entsprechende Gleichung, wie am Ende des letzten Abschnittes beschrieben. ϕ entspricht dem Verdünnungsfaktor f im Kapitel V. Gemäß (VI.13) wird (VI.14) minimal für eine Lösung ϕ_0 von

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \phi} d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad \text{(VI.15)} \\ = \;& 2\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{x}(\phi^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(\phi\mathbf{x}-\mathbf{y}) \\ & -2\phi\,{}^{\mathbf{t}}(\phi\mathbf{x}-\mathbf{y})\left[(\phi^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}\mathbf{S_x}(\phi^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}\right](\phi\mathbf{x}-\mathbf{y}) \\ = \;& 0 \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist eine rationale Funktion in ϕ und läßt sich mit numerischen Standardverfahren lösen. In der Praxis hat sich für die Lösung ein kombiniertes Newton-Regula falsi-Iterationsverfahren [Pre89] bewährt, welches kontrolliert, daß ϕ im physikalisch sinnvollen Bereich positiver Werte bleibt. Anwendungen der so erhaltenen Lösung für den Verdünnungsfaktor werden in den nächsten Kapiteln noch behandelt, Beispiele für den Kurvenverlauf von (VI.14) abhängig vom Verdünnungsfaktor sind in der Abbildung VII.4 des nächsten Kapitels gegeben.

Bemerkenswert ist die Symmetrie in dieser Art, Verdünnungseffekte zu behandeln. Da $\psi(\mathbf{v},\alpha) = \alpha\mathbf{I}\,\mathbf{v}$ eine Funktion vom in Abschnitt VI.2 beschriebenen linearen Typ ist, gilt

$$\begin{aligned} & d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad \text{(VI.16)} \\ = \;& {}^{\mathbf{t}}(\phi\mathbf{x}-\mathbf{y})\left(\phi^{\mathbf{2}}\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y}\right)^{-\mathbf{1}}(\phi\mathbf{x}-\mathbf{y}) \\ = \;& {}^{\mathbf{t}}\left(\mathbf{x}-\frac{1}{\phi}\mathbf{y}\right)\left(\mathbf{S_x}+\frac{1}{\phi^2}\mathbf{S_y}\right)^{-\mathbf{1}}\left(\mathbf{x}-\frac{1}{\phi}\mathbf{y}\right) \\ = \;& {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}-\eta\mathbf{y})\left(\mathbf{S_x}+\eta^2\mathbf{S_y}\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}-\eta\mathbf{y}) \end{aligned}$$

was auch durch direktes Nachrechnen zu erkennen ist. Dies heißt aber, daß $\eta_0 = 1/\phi_0$ die letzte Form der Gleichung genau dann minimiert, wenn ϕ_0 eine Lösung von $\frac{\partial}{\partial\phi} d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}} = 0$ ist. Damit löst η_0 $\frac{\partial}{\partial\eta} d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}} = 0$. η_0 ist aber der "inverse Verdünnungsfaktor". Damit ist im Gegensatz zum Algorithmus' des Abschnittes (V.3) hier die Symmetrie zwischen $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ vollständig gewahrt:

1. Das Maß für die Ähnlichkeit, $d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x},\mathbf{y})$, ist unabhängig davon, welcher der beiden Datenpunkte auf Verdünnung gegen den anderen korrigiert wird.

2. Die dabei berechneten "optimalen" Verdünnungsfaktoren sind die Inversen voneinander, was auch aus der Anschauung zu erwarten ist.

Die hier beschriebenen Eigenschaften folgen natürlich direkt aus der Linearität der Verdünnungsfaktorabbildung, sie sind hier nur als Beispiel so ausführlich entwickelt worden.

VI.3.2 Korrektur auf unterschiedliche Anteile einer zweikomponentigen Mischung

Ist der Fall gegeben, daß eine Töpferei Produkte aus zwei Komponenten mit stark unterschiedlichem Mischungsverhältnis fertigte und keine dieser Komponenten nur als das Spurenelementmuster "verdünnender", aber selbst in der Messung nicht sichtbarer Anteil in Erscheinung tritt, muß entweder der Fingerabdruck dieser Töpferei als sehr verschmiert betrachtet werden oder die Zuweisung von Einzelscherben wird äußerst schwierig. Beispiele für eine zweite solche Komponente neben dem stark spurenelementhaltigen Ton können Magerungen aus Lavaasche oder stark spurenelementhaltigem organischen Material sein, die dem Ton in wechselnder Menge zugesetzt wurden oder bereits als Beimengungen enthalten sind. Sind die Spurenelementmuster der beiden Komponenten, Ton $\mathbf{z_1}$ und Magerung $\mathbf{z_2}$, bekannt, so kann Test einer Probe $\mathbf{x}$ auf Herkunft erfolgen, indem versucht wird, $\mathbf{x}$ auf eine Mischung dieser Komponenten anzupassen. Dazu wird für $\mathbf{x}$ wieder ein Verdünnungsfaktor ϕ berücksichtigt, der allgemeine Verschiebungen und eventuelle weitere "unsichtbare" Magerungsanteile korrigiert, und für die Mischung wird der Ansatz

$$\varphi(\mathbf{z_1}, \mathbf{z_2}, \gamma) = \gamma \mathbf{z_1} + (1-\gamma)\mathbf{z_2} \tag{VI.17}$$

gemacht. In der Terminologie der obigen Abschnitte ist dies ein Vergleich im Definitionsraum von ψ, was dem Bildraum von φ entspricht: $\mathbf{x}$ wird durch das Herausrechnen des Verdünnungsfaktors in diesen Raum transformiert, die Funktion φ entspricht der oben definierten für die Ausgangszusammensetzungen. Im Unterschied zum Ansatz (VI.8) ist hier nicht ein weiterer Meßdatenpunkt $\mathbf{y}$ gegeben, sondern die Ausgangskomponenten $\mathbf{z_1}$ und $\mathbf{z_2}$, und der zweite anzupassende Parameter (γ) ist nicht aus $\psi^{-1}(\mathbf{y})$, sondern aus $\varphi(\mathbf{z_1}, \mathbf{z_2}, \gamma)$. Diese Möglichkeit ist bereits im Abschnitt VI.2 angedeutet worden. d^2 geht damit über in

$$\begin{aligned} & d^2_{\text{M+P, Verd und Misch}}(\mathbf{z_1}, \mathbf{z_2}, \mathbf{x}) \\ = \; & {}^{\mathbf{t}}(\gamma \mathbf{z_1} + (1-\gamma)\mathbf{z_2} - \phi \mathbf{x}) \\ & \times \left(\gamma^2 \mathbf{S}_{\mathbf{z_1}} + (1-\gamma)^2 \mathbf{S}_{\mathbf{z_2}} + \phi^2 \mathbf{S}_{\mathbf{x}}\right)^{-1} \\ & \times (\gamma \mathbf{z_1} + (1-\gamma)\mathbf{z_2} - \phi \mathbf{x}) \; . \end{aligned} \tag{VI.18}$$

Die Parameter γ und ϕ werden hier durch Lösen des Gleichungssystems

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \gamma} d^2_{\text{M+P, Verd und Misch}}(\mathbf{z_1}, \mathbf{z_2}, \mathbf{x}) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial \phi} d^2_{\text{M+P, Verd und Misch}}(\mathbf{z_1}, \mathbf{z_2}, \mathbf{x}) &= 0 \end{aligned}$$

gewonnen. Die Lösung kann wieder mit den in [Bev69] oder [Pre89] beschriebenen Methoden ermittelt werden. Auf die Probleme der Minimalisierung rationaler Funktionen in zwei Dimensionen wird hier nicht eingegangen. Die Freiheitsgrade des χ^2-Tests für $d^2_{\text{M+P, Verd und Misch}}$ sind die Anzahl der Elemente m, reduziert um 2, die Anzahl der Parameter. Das beschriebene Verfahren läßt sich natürlich auf mehr als zwei Komponenten ausdehnen. Allerdings wird die Rechnung mit jedem hinzukommenden Parameter mühsamer, schwerer handhabbar und insbesondere ungenauer und daher nur bei wirklich gut bekannten Referenzwerten für die Ausgangszusammensetzungen empfohlen.

Wenn die Ausgangskomponenten in (VI.17) in reiner Form bekannt sind, ist γ auf den Bereich $[0,1]$ eingeschränkt, da es keinen negativen Anteil von Magerung geben kann. Manchmal jedoch können die Ausgangszusammensetzungen selbst nicht ermittelt werden, weil beispielsweise die im Altertum benutzte Tonlagerstätte nicht mehr auffindbar oder ausgebeutet und Keramik nur mit Magerungszusätzen vorhanden ist. Mit zwei verschiedenen gegebenen Mischungsverhältnissen der Ausgangszusammensetzungen kann jedoch ebenso verfahren werden wie mit den Ausgangszusammensetzungen selbst. Seien $\mathbf{u_1} = \gamma_1\mathbf{z_1} + (1-\gamma_1)\mathbf{z_2}$ und $\mathbf{u_2} = \gamma_2\mathbf{z_1} + (1-\gamma_2)\mathbf{z_2}$ zwei gegebene Zusammensetzungen, mit $\gamma_1 > \gamma_2$, von denen bekannt ist, daß sie die gleichen Ausgangskomponenten in unterschiedlichem Mischungsverhältnis enthalten. Die Ausgangskomponenten $\mathbf{z_1}$ und $\mathbf{z_2}$ selbst sowie γ_1 und γ_2 seien aber nicht bekannt. Dann können $\mathbf{u_1}$ und $\mathbf{u_2}$ statt $\mathbf{z_1}$ und $\mathbf{z_2}$ in (VI.18) eingesetzt werden, wenn es nur darauf ankommt, festzustellen, ob eine vermessene Probe $\mathbf{x}$ aus den gleichen Komponenten besteht und die Konzentrationsanteile selbst keine Rolle spielen. Der ermittelte Mischungsparameter $\tilde{\gamma}$ ist mit dem "wahren" Mischungsparameter γ über $\gamma = \tilde{\gamma}(\gamma_1 - \gamma_2) + \gamma_2$ verbunden. Da die Mischungsverhältnisse von $\mathbf{u_1}$ und $\mathbf{u_2}$ nicht bekannt sind, läßt sich γ nicht ermitteln. Für $\tilde{\gamma}$ muß dann ein größerer "physikalischer" Bereich als $[0,1]$ zugelassen werden.

VI.4 Abschließende Betrachtung

Die beiden vorgestellten Beispiele decken bereits viele der Konzentrationsveränderungen bei der Herkunftsbestimmung ab. Für andere Vorgänge, die zu Spurenelementmusterveränderungen führen, ist zur Zeit noch keine vollständige und sichere funktionale Beschreibung ξ bekannt. Beispiele sind die Auswaschung mobiler Elemente (Phosphor) bei Bodenlagerung oder Konzentrationsveränderungen im Seewasser. Letzteres ist wichtig beim Ladegut gesunkener Schiffe und wegen der Bestimmung des Abgangshafens der Ladung von besonderem Reiz. Ansätze von der obigen Form machen in so einem Fall wenig Sinn und liefern unter Umständen falsche Ergebnisse. Für diese Probleme muß deshalb entweder von Fall zu Fall eine Lösung erarbeitet oder auf ein Vorgehen in der beschriebenen Form verzichtet werden.

Die beschriebene mathematische Methode zur Ermittlung von Korrekturparametern entspricht der Parameterschätzung bei der "Methode der effektiven Varianz" [Bar74] und unterscheidet sich von der konventionellen "Methode der kleinsten Quadrate" (z.B. [Ead71] [Bra81]), bei der ebenfalls das χ^2 zur

Schätzung von Parametern minimiert wird, in einem Punkt: Beim hier beschriebenen Verfahren werden auch die Fehler mittransformiert, während die Methode der kleinsten Quadrate bei linearen Modellen die Gewichtsmatrix unabhängig von den zu ermittelnden Parametern α voraussetzt. Die Methode der effektiven Varianz gestattet aber eine (hier notwendige) symmetrische Behandlung der gemessenen Variablen $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$. Diese Eigenschaft fehlt der konventionellen Methode, wo die unabhängige Variable als fehlerfrei angesehen wird, was mit dazu führt, daß bei Vertauschung der Variablen und entsprechender "inverser" Rechnung ein anderes Ergebnis erhalten wird [Yor66] [Bar74]. In der Natur gibt es keinen Grund, von zwei vermessenen Proben eine zu bevorzugen. Deshalb sollten die Korrekturtransformationen $\psi_{\mathbf{y}}(\psi_{\mathbf{x}}^{-1}(\mathbf{x}))$ in (VI.10) in der anderen Richtung (also $\psi_{\mathbf{x}}(\psi_{\mathbf{y}}^{-1}(\mathbf{y})))$ dasselbe Ergebnis für d^2 liefern, wenn die Parameter entsprechend angepaßt sind. Bereits für eine einfache Transformation von der Art $f\mathbf{I}$ ($\widehat{=}$ Verdünnung) ist diese Symmetrie aber bei einer konventionellen Kleinste-Quadrate-Lösung mit einer unabhängigen (fehlerfreien) Variablen $\mathbf{x}$ nicht mehr gegeben[10]. Die Berechnung eines einzelnen Parameters f aus beiden Variablen unter Beachtung der Fehlerfortpflanzung führt ebenfalls nicht zur Symmetrie, wie in Kapitel V ausführlich diskutiert wurde. Die Begründung ist dort in der nicht linearen Abhängigkeit von einem der beiden Konzentrationwerte, verbunden mit der angenommenen Normalverteilung des Parameters, zu suchen.

Für das hier betrachtete Verfahren läßt sich zumindest für lineare Abbildungen mit identischen konstanten Termen Symmetrie immer beweisen (siehe Abschnitt VI.2). Die beiden ausführlichen Beispiele des vorigen Abschnittes zeigen, daß die wichtigsten Korrekturen durch solche lineare Abbildungen[11] vorgenommen werden können. Auch kompliziertere Korrekturen bei der Herkunftsbestimmung wie das Herauswittern einzelner Elemente nach einem Exponentialgesetz, worauf hier nicht weiter eingegangen wird, sind in den Vektoren $\mathbf{z}$ noch linear. Sind die Datenpunkte auch nach der Korrektur nicht gleich, so haben die ermittelten Parameter keine physikalische Bedeutung und werden wieder verworfen. Dies entspricht dem Scheitern des χ^2-Tests bei einer Kleinste-Quadrate-Anpassung physikalischer Meßwerte. Während dort jedoch nach einer besseren Hypothese gesucht werden muß, um die Messungen zu erklären, ist hier die Hypothese "gleiche Herkunft" einfach verworfen. Die χ^2-Statistik ist dabei streng nur für normalverteilte Daten anwendbar. Wie bereits in Kapitel III diskutiert, sind innerhalb einer Gruppe Normalverteilungen der Konzentrationswerte oft nicht exakt realisiert. Analog zum χ^2-Test bei der Datenanpassung sollten deshalb nicht zu große Irrtumswahrscheinlichkeiten als Abschneidegrenzen angenommen werden.

Zusammenfassend besteht der Test auf gleiche Herkunft zweier gemessener Datenvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ unter Berücksichtigung der "Probengeschichte" also aus zwei Schritten:

[10] Eine Minimierung von ${}^{\mathbf{t}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\,(\mathbf{S}\mathbf{y})^{-1}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})$ liefert kein symmetrisches Ergebnis, wie Nachrechnen ergibt, das gleiche gilt auch für nicht mittransformierte Fehler in $\mathbf{x}$, wofür der Ausdruck ${}^{\mathbf{t}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\,(\mathbf{S}\mathbf{x}+\mathbf{S}\mathbf{y})^{-1}(f\mathbf{x}-\mathbf{y}))$ lautet.

[11] Linear heißt linear in den Vektoren $\mathbf{z}$, nicht notwendigerweise auch in den Parametern α.

1. Ermitteln von Korrekturparametern aus einer Abstandsfunktion d^2, die näherungsweise eine χ^2-Statistik aufweist, durch Minimieren dieser Funktion.

2. Das erhaltene d^2_{min} wird mit den Quantilen der χ^2-Statistik verglichen und auf dieser Basis die Hypothese "gleich" akzeptiert oder verworfen. Nur bei "gleich" kann auf gleiche Herkunft geschlossen werden.

Die Funktion d^2 kann dabei als Mahalanobisdistanz (Kapitel III.3) mit zusätzlichen freien (Korrektur-)Parametern angesehen werden. Dabei müssen die funktionalen Formen der Korrektur allerdings aus anderen Quellen bekannt sein (etwa aus geochemischen oder herstellungs- und meßtechnischen Untersuchungen), sie werden von diesem Algorithmus nicht geliefert.

Kapitel VII

Verdünnung II: Die Gruppierung

Der im letzten Kapitel entwickelte Formalismus erlaubt eine symmetrische Beschreibung von Verdünnungseffekten, ohne einer der positiven Eigenschaften des im Abschnitt V.3 geschilderten Verfahrens (Einbeziehung von Meßfehlern, automatische Berücksichtigung von Verdünnungen, χ^2 als Gruppierungsgrundlage, Möglichkeit der Einbeziehung von Korrelationen) zu entbehren. Damit läßt sich ein geschlossenes Gruppierungsverfahren wie das am Ende des Kapitels IV auf die generelle Berücksichtigung von Verdünnungseffekten erweitern. Dies wird in den ersten drei Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt. Dabei wird im Abschnitt VII.2.4 insbesondere auf Merkmale von Datensätzen eingegangen, die durch die (Nicht-)Berücksichtigung von möglichen Verdünnungseffekten vorgetäuscht sein können. Im letzten Abschnitt schließlich wird die alte Berechnungsmethode "mittlerer Verdünnungsfaktor" aus Kapitel V mit der im letzten Kapitel entwickelten symmetrischen "Mahalanobisdistanz mit Korrektur" verglichen und als teilweise brauchbare und weniger rechenintensive Näherung dafür erkannt.

VII.1 Gruppierung bei Berücksichtigung von Verdünnung: Gruppenzuordnung

Im Kapitel V wurde bereits darauf hingewiesen, daß Verdünnungseffekte nicht allein herstellungs-, sondern auch meßbedingt sein können ("Verschiebung"). Die Größenordnung dieser Effekte liegt bei etwa 4 % und ist damit größer als der gesamte anzunehmende apparative Meßfehler. Eine Berücksichtigung oder Herausrechnung der Verdünnungseffekte kann daher zu feinerer Klassifizierung führen, wenn auch die Streuungen innerhalb einer Referenzgruppe nicht größer sind. Um von vornherein auszuschließen, daß Strukturen innerhalb eines Datensatzes durch Nichtberücksichtigen der Verdünnung übersehen werden, sollte bereits beim Filtern die Verdünnung immer mit berücksichtigt werden. Mit (VI.14) aus dem letzten Kapitel steht ein symmetrischer Filter zur Verfügung, der statt (IV.1) oder (IV.2) als χ^2-Filter eingesetzt werden kann. Vergleicht man (IV.1)

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m}{}^{\mathbf{t}}\,(\mathbf{x}-\mathbf{y})\,(\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}\,(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \qquad \text{(VII.1)}$$

mit der auf die Elementanzahl normierten From von (VI.14)

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}\,(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\left(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y}\right)^{-\mathbf{1}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\,, \qquad \text{(VII.2)}$$

so wird klar, daß sich beide Filter nur durch die Faktoren f vor den $\mathbf{x}$ bzw. $\mathbf{S_x}$ und den Normierungsfaktor unterscheiden. Wird in (VII.2) $f = 1$ gesetzt, so

stimmen die Werte beider Filter bis auf den Normierungsfaktor ganz überein. Da f aber immer so bestimmt wird, daß (VII.2) möglichst klein wird, ist (VII.2) – abgesehen vom Normierungsfaktor – immer kleiner als (VII.1)

Der Vergleich zweier Datenvektoren mit (VII.2) läuft daher im wesentlichen genauso ab wie mit (IV.1) oder (VII.1), lediglich einer der Datenvektoren wird dabei durch den Verdünnungsfaktor immer möglichst gut dem anderen angepaßt. Unterscheiden sich die Datenvektoren hauptsächlich nur um diesen Faktor, wird der Wert von (VII.2) klein und gemäß dem χ^2-Test[1] gehören beide Datenvektoren zur selben Gruppe. Ein großer Wert von (VII.2) dagegen impliziert Unähnlichkeit der Proben, selbst bei Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors. Wie aus dem Vergleich mit (VII.1) hervorgeht, ist der dann erhaltene Wert bis auf den Faktor $m/(m-1)$ aber immer noch eine untere Grenze für den Wert von (VII.1). Daraus folgt, daß ähnliche Proben im Sinne von (IV.1) oder (VII.1) vom Verdünnungsfaktorfilter immer auch erkannt werden. Zusätzlich werden noch Proben, die sich im wesentlichen durch einen Verdünnungsfaktor vom vorgegebenen Datenvektor unterscheiden, als ähnlich erkannt und damit das Problem vom Anfang des Kapitels V gelöst. Der Verdünnungsfaktorfilter (VII.2) ist daher für die Gruppierung von Keramik der lediglich auf festen Datenvektoren basierenden Mahalanobisdistanz (VII.1) überlegen.

Im folgenden werden anhand einiger Beispiele (Abbildungen VII.1, VII.2, und VII.3) die Eigenschaften des Verdünnungsfaktorfilters illustriert und weiter vertieft. Die Abbildungen VII.1 und VII.2 entsprechen dabei den Abbildungen V.3 und V.4. Bei Abbildung VII.1, dem Vergleich des Pingsdorf-Langerwehe Datensatzes mit einer Einzelprobe, ist auf den ersten Blick kein wesentlicher Unterschied zwischen der Mahalanobisdistanz mit und ohne Verdünnungsberücksichtigung festzustellen. Bei genauerem Hinsehen ist aber zu erkennen, daß bei Berücksichtigung einer Verdünnung viele Proben zu kleineren $d^2_{\text{M+P, o.K., (Verd,) red}}$-Werten geschoben werden, was nach dem oben Gesagten auch zu erwarten ist. Die von m auf $m-1$ geänderte Normierung und etwa gleicher d^2-Wert ohne und mit Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors führen bei einigen Proben (q, s, t, v) aber zu einem etwas größeren Wert des $d^2_{\text{M+P, o.K., (Verd.), red}}$ bei Verwendung des verdünnungskorrigierten Filters. Der Verdünnungsfaktor dieser Proben liegt so nahe bei 1, daß die Minimierung von ${}^{\mathbf{t}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})$ durch den Faktor $m/(m-1)$ mehr als ausgeglichen wird[2]. Insgesamt sind die Veränderungen in der Histogrammdarstellung nicht derart, daß eine Korrektur auf Verdünnung unbedingt notwendig erscheint.

Einen anderen Eindruck hinterläßt Abbildung VII.2. Von den mykenischen Proben aus Amarna, deren Herkunft von der Argolis getestet wird (siehe dazu die Erläuterung bei Abbildung V.4), passen bei Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors 17 (alle einschließlich r und links davon) der 24 Proben sofort zur vorgegebenen Referenzgruppe. Bei Verwendung der einfachen Maha-

[1] Für die prinzipielle Möglichkeit, auch den T^2-Test zu verwenden, gelten alle Bemerkungen aus den Kapiteln III und IV weiterhin: der Verdünnungsfaktor ist lediglich ein aus den Daten berechneter Korrekturparameter, der zur Verringerung der Freiheitsgrade um 1 führt.

[2] Wie in den meisten geschilderten Beispielen wurden $m = 25$ Elemente verwendet, siehe Abschnitt I.3.

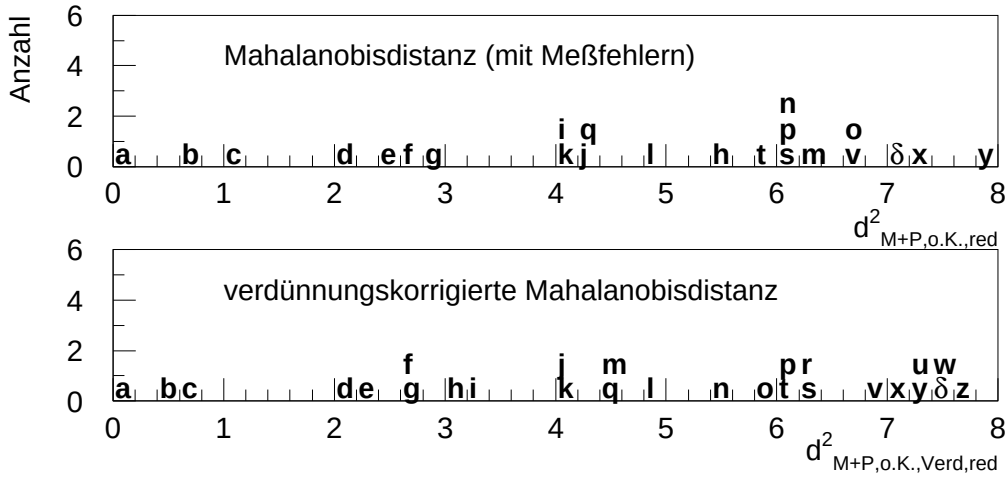

Abbildung VII.1: Histogramm der Mahalanobisdistanzen ohne und mit Verdünnungsfaktorkorrektur, Referenzwert von Einzelprobe
Die Darstellung entspricht der der Abbildung V.3, das untere Diagramm dort ist das obere hier. Als Referenzwert dient die Probe Ping 42 (=a). Im oberen Histogramm ist die Mahalanobisdistanz (VII.1) zwischen dieser und den ähnlichsten der anderen Proben des Datensatzes aufgetragen, im unteren Bild die auf Verdünnung korrigierte Mahalanobsidistanz (VII.2). Gleiche Buchstaben entsprechen gleichen Proben. Da es sich bei den Referenzwerten um die einer Einzelprobe handelt, ist die Berechnung ohne Berücksichtigung von Korrelationen erfolgt. In einigen Fällen bewirkt die Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors eine erhebliche Reduktion des Abstandes für die entsprechende Probe (z. B. Probe h, Verdünnungsfaktor = 1.08).

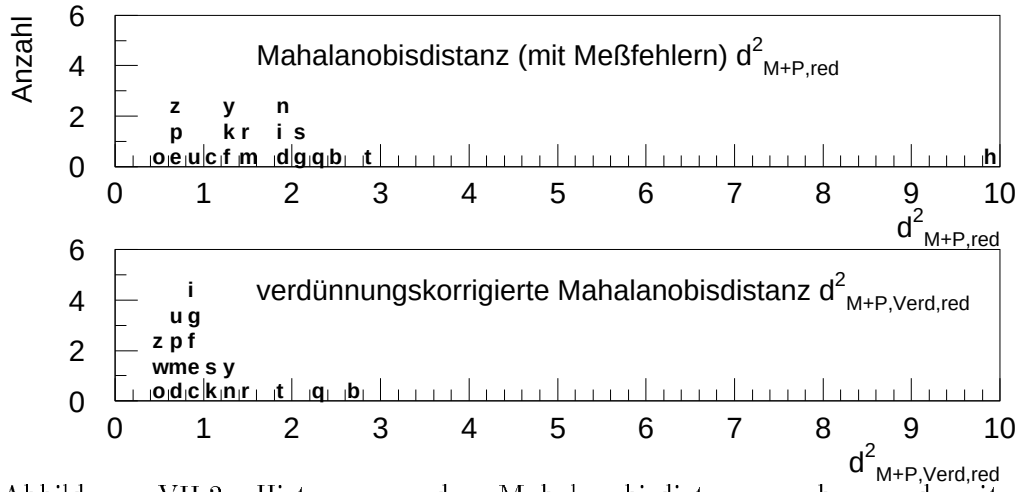

Abbildung VII.2: Histogramm der Mahalanobisdistanzen ohne und mit Verdünnungsfaktorkorrektur, Referenzwerte durch Gruppe vorgegeben
Wie Abbildung VII.1, aber für die Proben aus Abbildung V.4 und unter Berücksichtigung von Korrelationen der vorgegebenen Referenzgruppe (61 Proben aus der Argolis). Die Buchstaben von a-z (ohne j und l) repräsentieren je eine Probe aus dem oberägyptischen Amarna, nicht dargestellte Buchstaben liegen jenseits des rechten Bildrandes. Während ohne die Berücksichtigung von Verdünnungseffekten lediglich 11 Proben als in der Argolis produziert erkannt werden, sind es bei Korrektur mit einem Verdünnungsfaktor bereits 17.

lanobisdistanz sind es dagegen nur 11, eine der Proben (w) erscheint gar nicht mehr auf dem Bild. Die 6 vom Mahalanobisdistanzfilter ohne Verdünnungskorrektur verworfenen Proben weisen dabei sämtlich Verdünnungsfaktoren von 1.13 bis 1.24 auf. Nach Multiplikation mit diesen Faktoren stimmen ihre Konzentrationswerte ausgezeichnet mit denen der Referenzgruppe überein. Die Probe t rückt zwar bei Berücksichtigung von Verdünnung näher an die Referenzwerte heran, kann aber immer noch mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1% ausgeschlossen werden, wenn eine ideale Normalverteilung der Konzentrationswerte für die Referenzgruppe angenommen wird. Für die Proben q und b ändern sich die d^2-Werte mit und ohne Verdünnungsfaktor kaum. Darüber hinaus wird bei den Proben b und h der "Gewinn" durch den Verdünnungsfaktor durch die Änderung der Normierung wieder – wie bereits bei einigen Proben im Bild VII.1 – überkompensiert. Der Vergleich von Mahalanobisdistanz mit und ohne Verdünnung bei diesem Beispiel zeigt die Notwendigkeit der Einbeziehung eines solchen Korrekturparameters anhand eines realen Falles, wäre doch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Proben ohne eine Verdünnungsfaktorkorrektur nicht ihrem Herkunftsort zugewiesen worden. Allerdings wird bereits aus Abbildung V.4 klar, daß dies fast ebensogut vom Verdünnungsfaktorfilter geleistet wird (siehe dazu die Diskussion in Abschnitt VII.4).

Die Abbildung VII.3 demonstriert ganz allgemein den Unterschied zwischen Mahalanobisdistanz mit und ohne Verdünnungsfaktorkorrektur anhand der beiden vorgestellten Datensätze. Aus der Darstellung sind zwei Dinge zu erkennen:

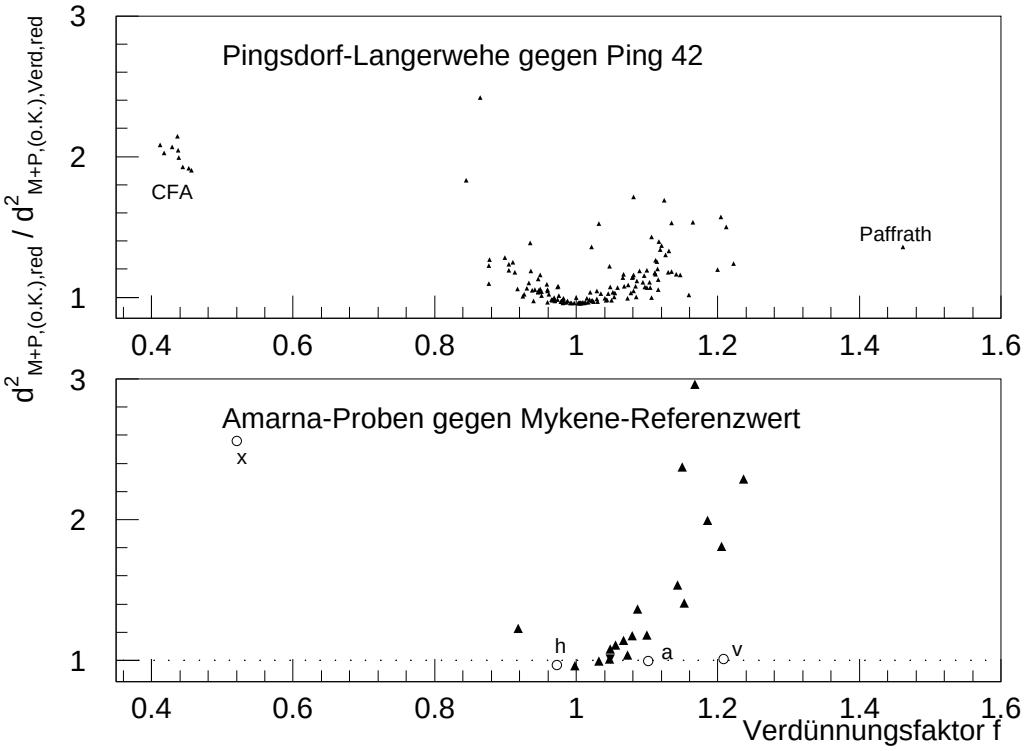

Abbildung VII.3: Verhältnis der Mahalanobisdistanzen ohne und mit Verdünnungsfaktor

Dargestellt ist der Wert (Mahalanobisdisdanz ohne Verdünnungsfaktorkorrektur)/(Mahalanobisdistanz mit Verdünnungsfaktorkorrektur) gegen den berechneten optimalen Verdünnungsfaktor für beide Beispiele dieses Abschnittes. Im oberen Bild sind diese Werte für die insgesamt 151 Proben des Pingsdorf-Langerwehe-Datensatzes gegen die Einzelprobe Ping 42 aufgetragen, im unteren Bild die der 24 Proben aus Amarna gegen die Referenzgruppe aus der Argolis. Dabei sind im unteren Bild die vier Proben mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}} > 3$ (a,h,v,x) durch offene Kreise extra gekennzeichnet. Die Probe w ist mit einem Verdünnungsfaktor von 1.13 und einem Verhältnis der beiden Werte von 75.04/0.52 (!) nicht auf dem Bild enthalten. Im unteren Bild ist auch noch die Linie $d^2_{\mathrm{M+P,\,red}}/d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}} = 1$ eingetragen. Für Proben, die unterhalb dieser Linie liegen, wird die Verringerung der Mahalanobisdistanz durch einen Verdünnungsfaktor durch die geänderte Anzahl der Freiheitsgrade und damit geänderte Normierung bei der Bildung des "reduzierten" Wertes überkompensiert. Wie gerade aus der unteren Abbildung aber auch hervorgeht, sind dies entweder Proben mit Verdünnungsfaktoren sehr nahe bei 1 oder aber doch einem $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,Verd,\,red}}$, das ihre Gruppenzugehörigkeit ausschließt.

zum einen ist die "Annäherung" zweier Datenpunkte durch einen Verdünnungsfaktor um so größer, je weiter der Verdünnungsfaktor von 1 abweicht. Dies ist aus den Formeln so auch zu erwarten (s. o.). Zum anderen ist zu erkennen, daß der Unterschied zwischen Mahalanobisdistanz mit und ohne Korrektur für "ähnlichere" Proben – unabhängig von der Größe des Verdünnungsfaktors selbst – größer ist als für unähnlichere. Beim Pingsdorf-Datensatz wurden die der vorgegebenen Referenzscherbe unähnlichsten Proben (siehe die d^2-Darstellung in Bild V.2) aus Paffrath und die CFA-Standards bezeichnet, im Amarna-Datensatz die Proben mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}} > 3$ (a, h, v, x) gesondert markiert. In diesem Datensatz ist von den vier genannten Proben nur bei einer (x) überhaupt ein wesentlicher Unterschied zwischen den $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Verd.,)\,red}}$-Werten mit und ohne Verdünnungsfaktor festzustellen.

Zurückzuführen ist dieser Effekt auf den Verdünnungsmechanismus selbst: bei (bis auf einen Verdünnungsfaktor) "ähnlichen" Datenvektoren sind die Verdünnungsfaktoren $f_j = y_j/x_j$ für die einzelnen Elemente j alle untereinander ungefähr gleich und auch gleich dem berechneten Verdünnungsfaktor f. Durch das Anmultiplizieren dieses Verdünnungsfaktors an $\mathbf{x}$ wird eine tatsächliche Verringerung der Mahalanobisdistanz erzielt. Bei selbst unter Berücksichtigung einer Verdünnung "unähnlichen" Proben dagegen streuen die einzelnen Verdünnungsfaktoren f_j erheblich. Der dann aus (VII.2) berechnete Verdünnungsfaktor minimiert zwar (VII.2) auch, jedoch sorgt der Wert bei Einsetzen für die Elemente mit weit vom berechneten optimalen Verdünnungsfaktor abweichenden Faktoren f_j nicht für eine Reduktion ihres Beitrages zur Mahalanobisdistanz, sondern oft sogar eher für eine Vergrößerung. Allgemein ist für solche Proben zu beobachten, daß das Minimum von (VII.2), über das ja der optimale Verdünnungsfaktor bestimmt wird, weniger stark ausgeprägt ist als bei (bis auf Verdünnung) ähnlichen Proben.

Abbildung VII.4 zeigt diese Abhängigkeit[3] von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y})$ von f für zwei Proben des Pingsdorf-Langerwehe-Datensatzes gegen die Referenzprobe Ping 42. Man erkennt einen erheblich flacheren Kurvenverlauf für die Probe aus Paffrath, während das Minimum bei der der Referenzprobe "ähnlichen" Pingsdorfer Probe ausgeprägt hervortritt. Der Effekt ist zu erklären durch das asymptotische Verhalten von (VII.2) mit $f \to 0$ und $f \to \infty$: Für $f = 0$ verschwinden die "Probenterme" $f\mathbf{x}$ und $f^2\mathbf{S_x}$ und es bleibt nur der für alle Proben gleiche, nur von den vorgegebenen Referenzwerten abhängige Ausdruck $1/(m-1)\,\mathbf{y}\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}\mathbf{y}$ stehen. Für die andere Grenze gilt

$$\lim_{f\to\infty} d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m-1}\,\mathbf{x}\mathbf{S}_{\mathbf{x}}^{-\mathbf{1}}\mathbf{x}$$

(dies ist auch aus Symmetriegründen klar, siehe das vorige Kapitel). Zwar mögen die Keramikproben sich untereinander stark unterscheiden, aber im gesamten m-dimensionalen Hyperraum sind die Datenvektoren des Bereiches "Keramik" in einem so eng zusammenliegenden Bereich verteilt, daß bei ungefähr

[3] Im Sprachgebrauch dieser Arbeit wird sonst unter $d^2_{\mathrm{M+P,(o.K.),\,Verd,\,red}}$ stets der sich durch Einsetzen des berechneten f ergebende Wert bezeichnet. Lediglich hier ist damit auch die vom Parameter f abhängige gesamte Funktion gemeint.

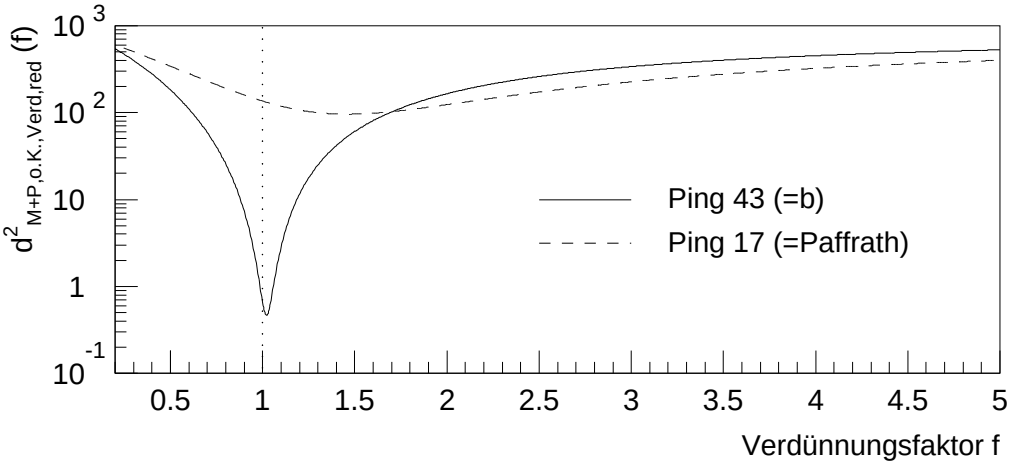

Abbildung VII.4: Abhängigkeit der korrigierten Mahalanobisdistanz vom Parameter Verdünnungsfaktor
Dargestellt ist die Abhängigkeit von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y})$ vom benutzten Verdünnungsfaktor f: Bei festem $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ wird f in (VII.2) variiert. Als Beispiele dienen zum einen die der Referenzprobe Ping 42 ähnlichste Probe (Ping 43, in den vorangegangenen Bildern V.3 und VII.1 Probe b) des gesamten Datensatzes ($d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}} = 0.49$), zum anderen die Testprobe aus Paffrath ($d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}} = 99.88$). Für die Probe Ping 43 ist ein ausgeprägtes Minimum bei $f = 1.02$ festzustellen, für die Paffrather Probe ein wesentlich weniger ausgeprägtes bei $f = 1.46$. Die Schnittpunkte der Kurven mit der senkrechten Linie bei $f = 1$ sind die "konventionellen" (reduzierten) Mahalanobisdistanzen nach (VII.1) ohne Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors.

gleichen Meßbedingungen ($\mathbf{S_x}$ immer ungefähr gleich) die Werte von $\mathbf{x}\mathbf{S_x^{-1}}\mathbf{x}$ in immer derselben Größenordnung liegen (siehe auch der ungefähr gleiche Verlauf der beiden Kurven in Abbildung VII.4 für große f). Insgesamt bedeutet das, daß unabhängig von der Ähnlichkeit der Proben die Funktionswerte aller Kurven für sehr große oder sehr kleine f weitgehend identisch sind. Im Bereich des "tatsächlichen" Verdünnungsfaktors dagegen ist für die dem Referenzwert ähnlichen Proben ein ausgeprägtes Minimum zu beobachten, während für einen "unähnlichen" Datenvektor die Größenordnung der Funktionswerte immer annähernd gleich bleibt.

VII.2 Gruppierung bei Berücksichtigung von Verdünnung: Referenzwerte

VII.2.1 Problem

Nicht nur bei der Zuordnung von Proben zu Referenzgruppen spielen Verdünnungseffekte eine Rolle und müssen berücksichtigt werden. Vielmehr können auch die die Referenzgruppe definierenden Proben unterschiedlich stark gegeneinander verdünnt sein. Bei der Berechnung der Referenzgruppenwerte aus den Einzelwerten sollte das mit in Betracht gezogen werden. Andernfalls sind die Konzentrationswerte für ein Element, die eigentlich – da es sich um Proben von gleicher Herkunft oder sogar Rezeptur handelt – alle ungefähr gleich sein sollten, um die die Verdünnung (natürlich durch nicht ganz homogene Arbeitsweise, technisch beispielsweise durch Wägefehler, siehe Kapitel V) ausmachenden Faktoren verschoben. Das Resultat ist eine vorgetäuschte größere Streuung der Datenwerte [Mom91a] und damit eine schlechtere Trennung von Referenzgruppen sowie größere Probleme bei der Zuordnung von Einzelproben (s.u.). Da die "wahren" Gruppenwerte nicht bekannt sind, ist das Herausrechnen der Verdünnung bei der Bestimmung von Referenzgruppenwerten jedoch problematisch.

VII.2.2 Projektionslösung

Eine Möglichkeit wäre, das "Volumen" der Referenzgruppe durch die Berechnung eines "besten" Verdünnungsfaktors für jede Probe zu minimieren. Unter Volumen V einer m-dimensionalen Verteilung (=Gruppe) $\mathbf{y}$ wird dabei

$$V(\mathbf{y}) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{m+2}{2}\right)} \prod_{j=1}^{m} a_j \tag{VII.3}$$

verstanden. Dabei sind die a_j die Hauptachsen der Kovarianzellipse, die im Fall verschwindender Korrelationen den Streuungen entsprechen. Der Faktor vor dem Produkt ist das Volumen der m-dimensionalen Einheitskugel (siehe Einführungswerke in die mehrdimensionale Analysis, z. B. [Cou74]). Das Quadrat des obigen Ausdrucks ist (bis auf das Quadrat des "Volumens der Einheitskugel") gerade die Determinante $|\mathbf{S_y}|$ der Kovarianzmatrix, so daß es genügen würde, diese zu minimieren.

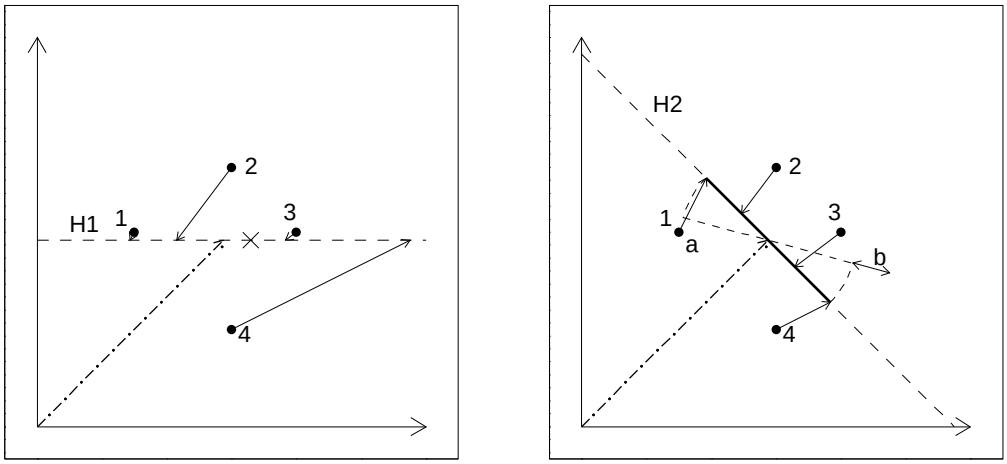

Abbildung VII.5: Projektionsverfahren zur Verdünnungsfaktorkorrektur von Referenzgruppen
Am Beispiel einer 4 Proben umfassenden Gruppe ist in zwei Dimensionen das Projektionsverfahren schematisch dargestellt. Durch Projektion auf eine beliebige Hyperebene H1 (links, gewählt ist eine Hyperebene parallel zur x-Achse) läßt sich immer $|\mathbf{S_y}| = 0$ und damit ein "Minimum" des Gruppenvolumens erreichen. Der Mittelwertsvektor wird dabei leicht verändert: der Mittelwert der ursprünglichen Daten ist durch den strichpunktierten Vektor markiert, der neue Mittelwert durch ein Kreuz. Die Rohdatenpunkte sind durch Kreise gekennzeichnet, ihre Verschiebung entlang ihrer Ursprungsgeraden durch Pfeile. Im rechten Bild ist die sinnvollste aller Hyperebenen dargestellt, auf die projiziert werden kann: die Hyperebene H2 senkrecht zum Rohdatenmittelwert. Unter allen Hyperebenen ergibt sie die kleinste Streuung der Datenpunkte innerhalb der Projektionsebene, wie auch geometrisch leicht einzusehen ist: die Streuung in H2 wird durch die stärkere schwarze Linie gekennzeichnet, ein "Verkippen" der Linie (gestrichelt dargestellt) bringt bei a kaum eine Verringerung der Strecke, bei b dagegen den durch den Pfeil gekennzeichneten Zuwachs. Die Hyperebene H2 ergibt auch vor und nach der Projektion gleiche Datenmittelwerte.

Unglücklicherweise lassen sich immer Lösungen für $|\mathbf{S_y}| = 0$ angeben: die Projektionen aller Proben auf irgendeine $m-1$-dimensionale Hyperebene, die durch den Mittelwertsvektor $\mathbf{y}$ der Referenzgruppe geht (siehe Abb. VII.5). Da alle Kovarianzmatrizen positiv semidefinit sind (dies impliziert unter anderem eine nichtnegative Determinante), ist damit auch ein Minimum von $|\mathbf{S_y}|$ gefunden. Diese Lösung ist aber nicht einmal eindeutig. Selbst im Fall der Rechnung ohne Korrelationen sind die achsenparallelen Hyperebenen des R^m, die durch $\mathbf{y}$ gehen, als Zielräume der Projektion mit $\prod_m \sigma_j = 0$ (da ein $\sigma_j = 0$) Lösungen.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist, die Singularität der gesamten Kovarianzmatrix $\mathbf{S_y}$ zu akzeptieren und das Minimum von $|\mathbf{S_{y,\perp}}|$ bei festgehaltener Gesamtlänge des Mittelwertsvektors[4] zu suchen, wo $\mathbf{S_{y,\perp}}$ die (m-1) dimensionale Kovarianzmatrix unter Vernachlässigung der Normalenrichtung der entsprechenden Hyperebene darstellt. Wie bereits aus geometrischen Gründen klar ist (vergl. Abbildung VII.5, rechts), ist dies die Hyperebene senkrecht zum Mittelwertsvektor. Der bei dieser Projektion für jede Probe $\mathbf{x}$ zu bestimmende Verdünnungsfaktor ist als Lösung von

$$^{\mathrm{t}}(f\mathbf{x} - \mathbf{y})\mathbf{y} = \mathbf{0}$$

nicht nur von der Lösung von (VII.2) verschieden, er berücksichtigt auch keine Fehler. Ein Einsetzen von $(\mathbf{S_y}+f^2\mathbf{S_x})^{-1}$ zwischen die beiden Komponenten dieses Skalarproduktes führt wieder zu asymmetrischen Lösungen für d^2. Deshalb wird die Projektionsform nicht zur Korrektur der Referenzgruppenwerte empfohlen. Sie entspricht aber – und das ist der Grund für ihre etwas ausführlichere Behandlung an dieser Stelle – bei der (von anderen Arbeitsgruppen) manchmal verwendeten ungewichteten Rechnung einer Summenbedingung zwischen den Komponenten eines Datenvektors $\mathbf{x}$:

$$\sum_{j=1}^{m} n_j x_j = c\,, \tag{VII.4}$$

Dies führt ebenfalls auf die Einschränkung der Daten auf eine Hyperebene. Die n_j sind dabei die Komponenten des Normalenvektors $\mathbf{n}$ der Hyperebene, c der Abstand des Durchstoßpunktes des Normalenvektors durch die Hyperebene vom Koordinatenursprung. Eine 100%-Bedingung an die Daten ("alle Komponenten ermittelt") bei den alle Hauptelemente ermittelnden Analyseverfahren RFA und ICP, führt auf $\mathbf{n} = \mathbf{j}$, $c = 1$ [Ait86].

VII.2.3 Iterative Lösung

In der bereits angeführten Arbeit [Mom91a] sowie auch in [Mom92] werden die Verdünnungsfaktoren bei Referenzgruppen wie folgt berücksichtigt: Zunächst werden Referenzwerte (Mittelwerte und Streuungen) aus den Rohdatenvektoren ohne Berücksichtigung irgendeiner Verdünnung berechnet. Dann wird unter Berücksichtigung dieser Werte für jede einzelne Probe mit (VII.2) ein

[4] Die letzte Forderung ist notwendig, weil sonst durch Projektion aller Proben näher zum Nullpunkt auch die absolute Streuung kleiner wird. Die in Frage kommenden Hyperebenen müssen daher irgendwie im Hyperraum fixiert werden.

Verdünnungsfaktor bezüglich des "Rohdatenmittelwertes" bestimmt. Aus den um ihre jeweiligen Verdünnungsfaktoren korrigierten Datenvektoren werden dann erneut Gruppenwerte bestimmt. Mit den neuen Gruppenwerten kann dann erneut für jede Probe ein Verdünnungsfaktor bestimmt werden, damit dann wieder neue Gruppenwerte usw. Die Iteration ist notwendig, da bei der Rechnung nach (VII.2) die Streuung der Gruppe mit eingeht und diese sich – im Gegensatz zum Mittelwert – von einem Iterationsschritt zum nächsten stark ändern kann. Das gleiche Verfahren – allerdings mit ungewichtet berechneten Verdünnungsfaktoren, siehe Abschnitt V.2 – wird auch von [Say76] vorgeschlagen, der allerdings wegen der ungewichteten Rechnung keine Iteration benötigt.

Die Projektion der Punkte durch das Anmultiplizieren der berechneten Verdünnungsfaktoren erfolgt nicht auf eine Hyperebene, sondern auf einen Thaleskreis[5] durch $\mathbf{y}$ (siehe Abbildung VII.6). Damit ist auch in der Richtung des Mittelwertsvektors noch eine – wenn auch geringe – Varianz der Daten gegeben, die um so kleiner wird, je kleiner der "Öffnungswinkel" der Gruppe ist. Bedingt durch verschiedene Meßfehler ist der Thaleskreis nicht für alle Proben der gleiche, so daß die experimentellen Fehler auf diese Art eine gewisse "Grundstreuung" in alle Richtungen aufrecht erhalten. Da die Punkte aber nicht in eine Ebene projiziert werden, sondern näherungsweise in eine Kugelkalotte, deren weitesten vom Ursprung entfernten Punkt der Mittelwertsvektor bildet, sind die Mittelwerte vor und nach Projektion nicht ganz identisch, sondern "driften" mit zunehmender Iterationszahl in der Regel nach kleineren Werten[6] (siehe dazu die Beispiele weiter unten in Abb. VII.13). Dies spielt zwar für die Gruppierung unter Berücksichtigung von Verdünnung selbst keine Rolle, da derartige Verschiebungen entlang der Ursprungsgeraden ja gerade durch (VII.2) als Verdünnungsfaktor behandelt werden ($\mathbf{y}$ und $k\mathbf{y}$ sind gleich im Sinne von (VII.2)), aber zum Vergleich mit publizierten Daten ist es sinnvoller, den Mittelwert in der Nähe des Rohdaten-Mittelwertes zu halten. Deshalb sollten zumindest nach der ersten Iteration bei der Mittelwertsbildung statt der f_i für die einzelnen Proben die $f_i/(\sum f_i/n)$ verwendet werden[7]: Ohne eine Änderung der relativen Streuung wird dabei die Länge des Mittelwertvektors weitgehend fixiert.

Es ist schwierig und wird hier auch nicht durchgeführt, die Kriterien des Banachschen Fixpunktsatzes (z. B. [Eng86]) zu verifizieren, die garantieren, daß der geschilderte Iterationsprozeß gegen eine stabile Lösung konvergiert. Dabei

[5] Dies gilt exakt nur für die ungewichtete Rechnung, bei der die Länge von $f\mathbf{x} - \mathbf{y}$ durch Variieren von f minimiert wird: f wird so bestimmt, daß $f\mathbf{x} - \mathbf{y}$ senkrecht auf der durch $\mathbf{x}$ gegebenen Richtung steht. Damit bilden $f\mathbf{x}$ und $f\mathbf{x} - \mathbf{y}$ einen rechten Winkel. Da dies für beliebiges $\mathbf{x}$ bei festem $\mathbf{y}$ gilt, ist die geometrische Schar aller Lösungen $f\mathbf{x}$ ein (m-dimensionaler) Kreis mit Durchmesservektor $\mathbf{y}$ (Satz des Thales). Für gewichtete Rechnungen mit fester Kovarianzmatrix $\mathbf{S_y}$ gilt das immer noch nach einer entsprechenden Variablentransformation, wenn $f^2\mathbf{S_x} = \mathbf{O}$. Ist letzteres nicht der Fall, verschiebt sich die Form etwas, abhängig von der relativen Größe von $\mathbf{S_x}$ und $\mathbf{S_y}$.

[6] Es kann aber auch der umgekehrte Fall auftreten: Die Thaleskreise für die einzelnen Proben können abhängig von den Meßfehlern so verschieden liegen, daß der Effekt der Drift nach unten weitgehend aufgehoben wird und stattdessen durch etwas unterschiedliche Fehlergewichtung eine Drift in die andere Richtung stattfindet. Ein Beispiel dafür folgt im nächsten Abschnitt.

[7] Der Mittelwert dieser driftkorrigierten f_i ist 1.

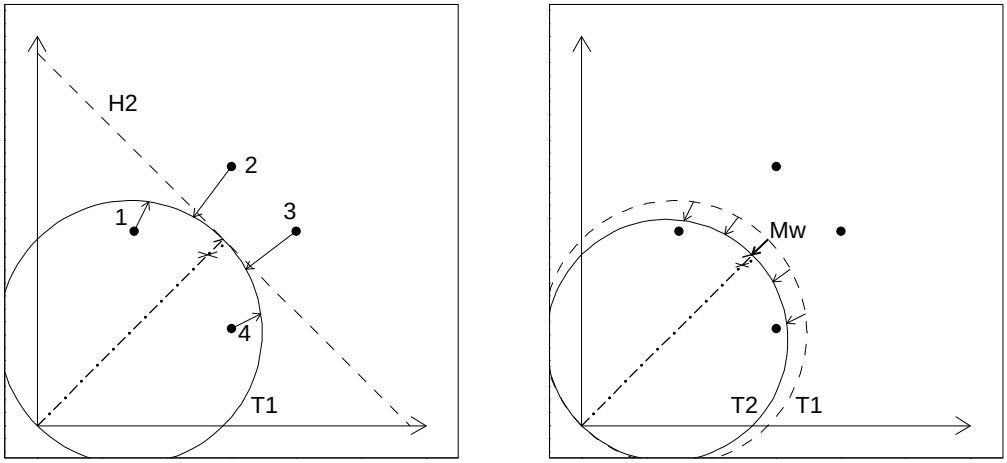

Abbildung VII.6: Graphische Darstellung der iterativen Verdünnungsfaktorkorrektur bei Referenzgruppen

Die Gruppe und die Form der Darstellung entsprechen Abbildung VII.5. Im linken Bild ist die Projektion der Proben durch die Anwendung des aus (VII.2) bestimmten Verdünnungsfaktors dargestellt, alle Proben werden auf den durch den Vektor $\mathbf{y}$ (strichpunktiert, der Mittelwert der letzten Iteration oder der Rohdaten) und den Ursprung definierten Thaleskreis T1 projiziert. Für Gruppen mit nicht allzu großem "Öffnungswinkel" (Beispiel Proben 2,3) ist dieser Unterschied zwischen Kreis und Tangentenebene H2 (siehe Abbildung VII.5) allerdings gering. Im Unterschied zum Projektionsverfahren liegt der rechte Winkel aber nicht beim Mittelwertsvektor $\mathbf{y}$, sondern bei den geschobenen Probenpunkten $f\mathbf{x}$.

Die Darstellung ist allerdings eine grobe Vereinfachung: in Wirklichkeit ist der Kreis durch Verwenden der verdünnungsfaktor- und probenfehlerabhängigen Metrik $(f^2\mathbf{S_x} + \mathbf{S_y})^{-1}$ stark verzerrt und auch nicht für alle Proben gleich. Die geometrischen Verhältnisse bleiben aber die gleichen, durch die Minimierung von (VII.2) liegt bei $f\mathbf{x}$ ein "im Sinne der Metrik" rechter Winkel. Um die Verhältnisse einfach darzustellen, wurde hier $\mathbf{S_y} = \mathbf{I}$, $\mathbf{S_x} = \mathbf{0}$ angenommen, was einer ungewichteten Rechnung entspricht. Die Gewichtung stellt aber lediglich eine Verzerrung des Koordinatensystems dar, der geometrische Grundgedanke bleibt der gleiche.

Da der ursprüngliche Mittelwertsvektor von allen Punkten auf dem Thaleskreis den weitesten Abstand vom Ursprung hat, können die Mittelwerte vor und nach einem Iterationsschritt nicht die gleichen sein. Der neue Mittelwert nach der Projektion ist links durch ein Kreuz gekennzeichnet. Im rechten Bild ist der nächste Iterationsschritt mit diesem neuen Mittelwert dargestellt: der Durchmesser des neuen Thaleskreises T2 ist kleiner geworden, alle Proben werden weiter zum Ursprung hin projiziert. Der Pfeil "Mw" illustriert deutlich die Verschiebung des Mittelwertes während des vorhergehenden Iterationsschrittes, der aus dem rechten Iterationsschritt gewonnene Mittelwert ist erneut kleiner und wieder durch ein Kreuz markiert.

Aus der Darstellung ist klar, daß der Prozeß der Verschiebung zu kleineren Datenwerten beim Iterationsverfahren nicht abbricht. Daher muß über irgendeine Normierung (z. B. $\sum f_i/n = 1$) die Verschiebung der Gruppenwerte verhindert werden.

handelt es sich um das Problem, ob $\mathbf{f_P}^{(\nu+1)} = \mathbf{F}(\mathbf{f_P}^{(\nu)})$ einen Fixpunkt besitzt. $\mathbf{f_P}^{(\nu)}$ ist dabei der Verdünnungsfaktorvektor mit allen Probenverdünnungsfaktoren des ν-ten Iterationsschrittes, also ein Vektor mit n Einträgen. "$\mathbf{F}$" stellt den gesamten Prozeß der Berechnung von neuen Mittelwerten nach (IV.13) und (IV.14) und – daran anschließend – neuen Verdünnungsfaktoren aus (VII.2) dar. Nachzuweisen wäre:

1. Es existiert für jeden Verdünnungsfaktor f_i ein abgeschlossenes Intervall $D_i = [a_i, b_i]$ (z. B. $[0, 10]$), das durch die Iteration nicht verlassen wird, also $f_i^{(\nu)} \in D_i$ für alle ν. Die Intervallgrenzen brauchen nicht für jede Komponente die gleichen zu sein, es genügt sogar, einen insgesamt abgeschlossenen konvexen Bereich D des R^n zu fordern.

2. $\mathbf{F}$ ist kontrahierend:

$$\|\mathbf{F}(\mathbf{f_P}) - \mathbf{F}(\mathbf{g_P})\| \leq L\|\mathbf{f_P} - \mathbf{g_P}\|$$

   Dabei sind f_P und g_P zwei beliebige Verdünnungsfaktorvektoren aus D, $\|\cdot\|$ irgendeine Norm des R^n, L eine "Lipschitzkonstante" mit $0 \leq L < 1$.

Während die erste Bedingung anschaulich noch halbwegs klar und erfüllt ist (die Verdünnungsfaktoren werden weder kleiner als 0, noch "reißen sie plötzlich nach oben aus"), so hängt die zweite in derart komplexer Weise über die oben genannten Gleichungen von den $\mathbf{x_i}$ und den bereits ermittelten f_i des vorhergehenden Iterationsschrittes ab, daß auf den Nachweis verzichtet und die Konvergenz der Iteration "experimentell" beobachtet wurde.

Unter Benutzung der zusätzlichen Verdünnungsfaktorkorrektur der Referenzgruppe ergibt sich ein gegenüber Abschnitt IV.4 vollständig auf die Berücksichtigung von Verdünnungen erweitertes Gruppierungsverfahren (siehe Abbildung VII.7). Dargestellt ist nur der in Abbildung IV.5 gestrichelt umrahmte Teil des eigentlichen Gruppierungsprozesses, der hier um die Möglichkeit der Verdünnungsfaktorkorrektur auch der Referenzgruppenwerte erweitert wurde.

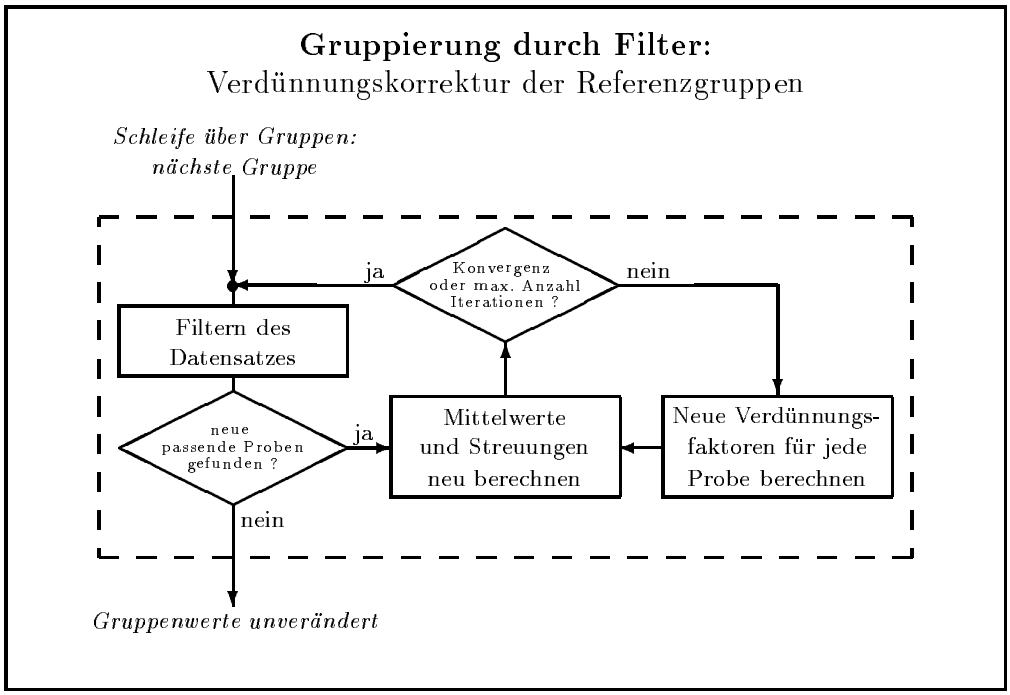

Abbildung VII.7: Flußdiagramm zur Verdünnungskorrektur der Gruppenwerte
Vom gesamten Algorithmus der Abbildung IV.5 ist hier nur der eigentliche Gruppierungsprozeß innerhalb des gestrichelten Kästchens dargestellt, die Fortsetzungen werden durch Kursivschrift angedeutet.
Neu gegen Abbildung IV.5 ist die Verdünnungskorrektur der Gruppenwerte durch das in diesem Abschnitt geschilderte Iterationsverfahren. Entweder wird eine feste Anzahl von Iterationen vorgegeben, oder es wird weiteriteriert, bis stabile Werte gefunden werden. Während der Gruppierung eines Datensatzes genügt aber meist bereits eine Iteration, um durch Verdünnung nicht mehr beeinflußte Gruppenwerte zu erhalten, wie in den nächsten Abschnitten noch dargestellt wird.

VII.2.4 Eigenschaften des Iterationsprozesses

In diesem Abschnitt werden einige Eigenschaften des in Bonn verwendeten iterativen Verdünnungsfaktorkorrekturverfahrens und seine Auswirkungen auf reale Datensätze genauer diskutiert.

Die offensichtlichste Eigenschaft ist sicherlich die Verringerung der Streuungen der einzelnen Elemente bereits nach einem Iterationsschritt (siehe dazu auch die Tabelle in [Mom91a]), ohne daß sich die Mittelwerte der "unverdünnten" Datenvektoren von denen der korrigierten wesentlich unterscheiden. Abbildung VII.8 zeigt die Verringerung der relativen Streuung für 30 Elemente einer 112 Proben umfassenden Referenzgruppe aus dem römischen Bonn ([Mom91c], dort "Bonn A" bezeichnet). Davon sind außer den in Keramikgruppen als chemisch unstabil oder von den Daten her wild streuuend (z. B. [Ker93] und darin enthaltene Referenzen) bekannten Elementen As, Ba, Ca und Na alle zur Verdünnungsfaktorkorrektur benutzt worden. Die Ergebnisse sind dargestellt nach der ersten und nach 60 Iterationen, einer Anzahl, bei der allmählich Konvergenz erreicht worden sein sollte. Zunächst ist die Reduktion der Streuungen für viele Elemente, insbesondere fast alle Seltenen Erden, auffällig. Nur wenige der zur Verdünnungsfaktorrechnung herangezogenen Elemente (Cr, Hf, Gd, Sb, Zr) zeigen keine oder nur eine unwesentliche Verringerung der Varianz. Dabei handelt es sich zum Teil (Cr; Zr und das damit in der selben Nebengruppe des Periodensystems stehende und geochemisch meist korrelierte Hf) um Elemente, die in speziellen Mineralien angereichert sein können und demzufolge über eine Magerung oder natürliche Beimengung das Spurenelementmuster des Tons selbst verdünnen können, so daß es nur folgerichtig ist, wenn sie bei einer Verdünnungsfaktorkorrektur keine Verringerung der Streuung zeigen[8]. Dies kann zumindest auch für Ca, das unter Umständen damit korrelierte Ba (beides 2. Hauptgruppe des Periodensystems !) sowie Na gelten. Für Gd sind für die meisten Proben keine Werte vorhanden, offenbar reicht der Einfluß des Elementes in der Rechnung nicht aus, die Streuung zu minimieren.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Streuungen abhängig von der Rechenart und der Iterationsanzahl. Während sich die beiden Werte der Rechnung ohne Korrelationen nur unwesentlich unterscheiden, ist bei der Rechnung mit Korrelationen oft noch eine starke Reduktion der Streuungen zwischen erstem und 60. Iterationsschritt festzustellen. Dieses Merkmal des Iterationsprozesses wird in der Abbildung VII.9 noch verdeutlicht. Sie zeigt für Sc, Na und Fe das Verhalten der relativen Streuungen $\sigma_j/\overline{x_j}$ für drei verschiedene Gruppen von Standards und Keramik über 60 Iterationsschritte sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung von Korrelationen. Man erkennt, daß auch hier die Annahme unkorrelierter Elemente sehr schnell auf stabile, von der Streuung der Rohdaten abweichende Werte führt. Bei den dargestellten Beispielen gilt dies bereits nach 2 – 4 Iterationen und auch, wenn nur sehr wenige Elemente bei der Bestimmung des Verdünnungsfaktors berücksichtigt werden (Beispiel Mykene, strichpunktierte Linie). Bei der Berücksichtigung von Korrelationen zwischen den zur Verdünnungsfaktorberechnung herangezogenen Elementen sind die Verhältnis-

[8] Bereits [Han84] findet Zr und Hf für Keramik der Kölner Bucht als mit der Magerung korreliert.

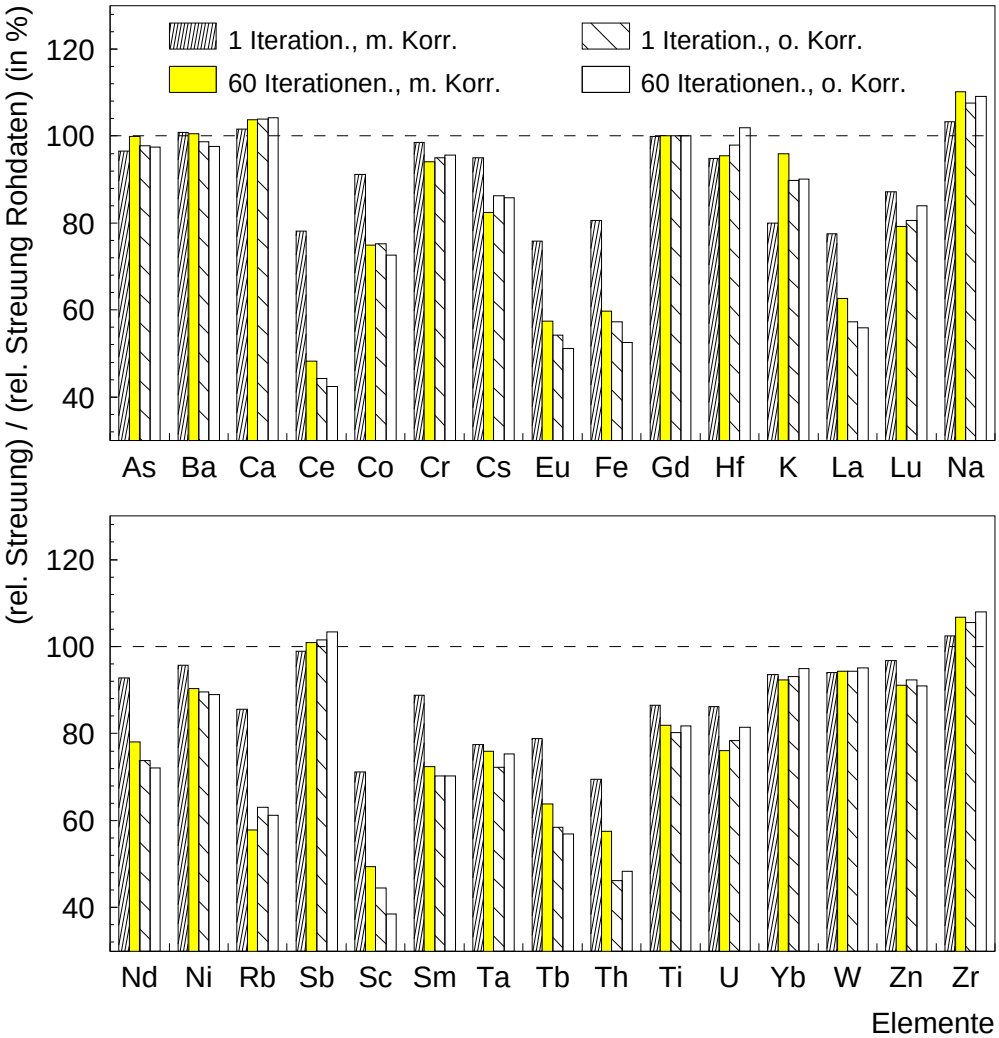

Abbildung VII.8: Verringerung der Referenzgruppenstreuung durch Verdünnungsfaktoriteration

Dargestellt sind die relativen Streuungen ($\sigma_j/\overline{x}_j$) für 30 Elemente, bezogen auf die relativen Streuungen dieser Elemente in der Rohdatengruppe (=100 %). Außer As, Ba, Ca und Na wurden alle zur Verdünnungsfaktorkorrektur während der Iteration benutzt. Die Rechnung wurde durchgeführt sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung von Korrelationen. Dargestellt sind die Ergebnisse nach je einer und je 60 Iterationen. Man erkennt für viele Elemente eine deutliche Reduktion der Streuung bereits nach einer Iteration.

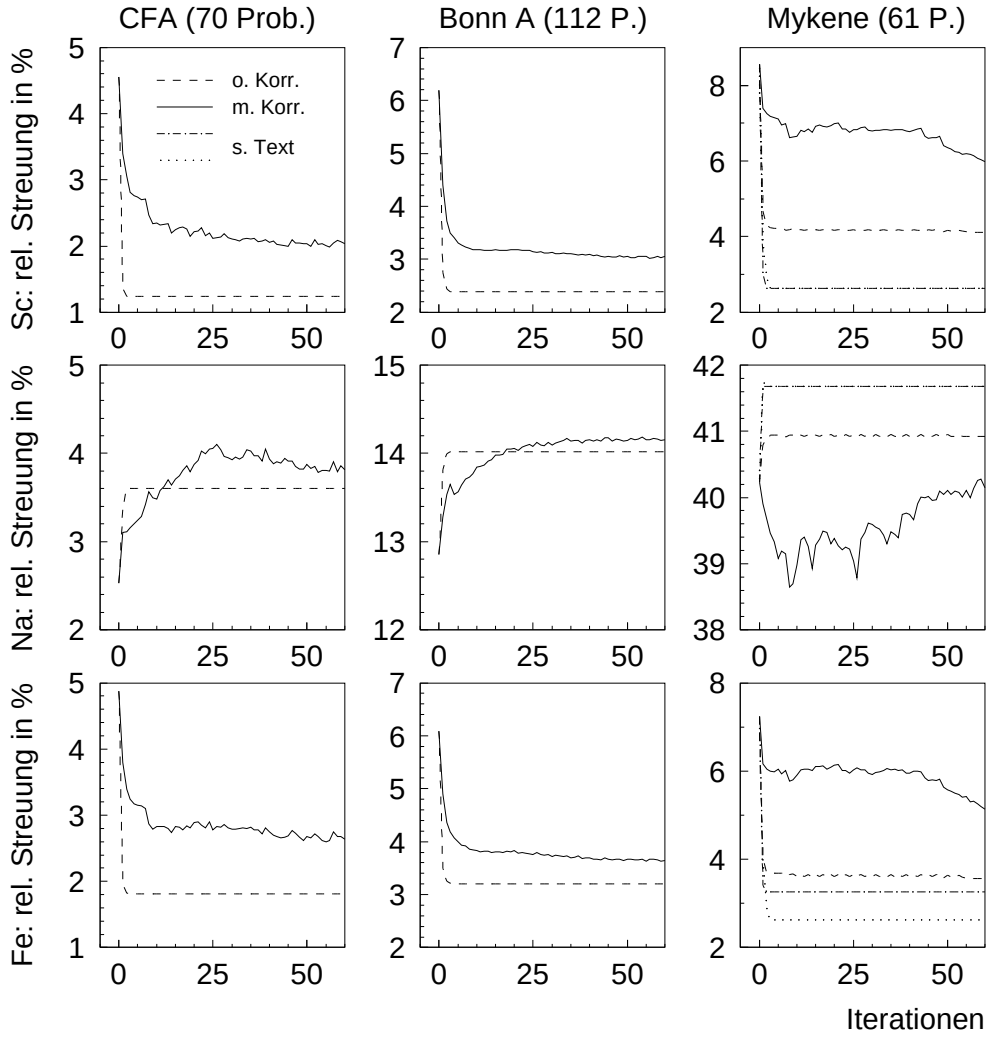

Abbildung VII.9: Streuungen von Referenzgruppenwerten in Abhängigkeit von Iterationsanzahl bei Verdünnungskorrektur
Dargestellt sind die relativen Streuungen ($\sigma_j/\overline{x}_j$) von Sc, Na und Fe in Abhängigkeit von der Iterationsanzahl. Dargestellt sind die Werte für bis zu 60 Iterationen, jeweils ohne (gestrichelt) und mit Berücksichtigung (durchgezogen) von Korrelationen bei der Bestimmung der Verdünnungsfaktoren. Als Beispiele für Referenzgruppen wurden die vorhandenen CFA-Standardproben [Mom91a], die große Gruppe aus dem römischen Bonn [Mom91c] und die bereits erwähnte Mykene-Referenzgruppe [Mom92] benutzt. Zur Bestimmung des Verdünnungsfaktors wurden (hier) 26 Elemente (siehe Abschnitt I.3) herangezogen, Na ist in diesem Satz nicht enthalten. Die strichpunktierte Linie für die Werte der Mykene-Gruppe stellt eine Verdünnungsfaktorrechnung nur unter Berücksichtigung von La und Sc (ohne Korrelationen) dar, die punktierte (bei Sc und Na weitgehend mit der strichpunktierten identisch !) die gleiche Rechnung mit Berücksichtigung der Korrelation zwischen Sc und La. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten auch für gleiche Elemente !

se anders. Nicht nur, daß ein einigermaßen stabiler Wert – wenn überhaupt – erst nach sehr viel mehr Iterationen erreicht wird, auch Sprünge zwischen aufeinanderfolgenden Iterationen sind zu beobachten. Diese sind um so ausgeprägter, je weniger Mitglieder die entsprechende Gruppe umfaßt. Dafür kommen zwei Gründe in Frage: zum einen numerische Unsicherheiten (Rundungsfehler) bei der notwendigen Inversion einer 26×26 Matrix[9], zum anderen der unter Umständen große Einfluß bereits einer einzigen Probe der Referenzgruppe auf einzelne Korrelationskoeffizienten. Dies kann zu sprungartigen Veränderungen der entsprechenden Korrelationskoeffizenten von einer Iteration zur nächsten führen. Dann aber können auch die berechneten Verdünnungsfaktoren in dieser nächsten Iteration wieder stark schwanken usw. Für den zweiten Grund spricht insbesondere, daß bei der die meisten Mitglieder umfassenden dargestellten Referenzgruppe (Bonn A) das "Zittern" viel weniger ausgeprägt ist, als bei den anderen beiden Gruppen. Werden nur zwei Elemente bei der Berechnung von Korrelationen überhaupt berücksichtigt (Beispiel Mykene, gepunktete Linie), verschwindet das Zittern ebenfalls. Da die Anzahl der in die Rechnung eingehenden Korrelationskoeffizienten quadratisch mit der Anzahl der berücksichtigten Elemente wächst, ist durch die Verwendung nur eines Korrelationskoeffizienten in der Rechnung eine größere Stabilität aber auch zu erwarten.

Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Stabilität der Iteration findet man auch bei den Korrelationskoeffizienten. In Abbildung VII.10 sind einige von ihnen dargestellt. Wieder gilt für die die Korrelationen bei der Bestimmung der Verdünnungsfaktoren nicht berücksichtigende Rechnung, daß bereits nach wenigen Iterationen ein stabiler Wert erreicht wird. Werden jedoch auch Nebendiagonalelemente in $\mathbf{S_y}$ bei der Rechnung zugelassen, so scheint nicht nur die Annäherung an stabile Werte langsamer zu erfolgen, sondern die in der Rechnung berücksichtigten Korrelationskoeffizienten $r_{\mathrm{La-Sc}}$ und $r_{\mathrm{Fe-Sc}}$ konvergieren offenbar auch auf einen dem "Rohdatenkorrelationskoeffizienten" näheren Wert oder entfernen sich zumindest langsamer von ihm (Bonn A). Für das in der Verdünnungsfaktorrechnung nicht berücksichtigte Na differieren die Werte beider Rechnungen dagegen in allen Beispielen um weniger als 0.1.

Bemerkenswert ist die Berücksichtigung von nur zwei Elementen in der Rechnung (Beispiel Mykene-Gruppe). Trotz unterschiedlichen Rechenverfahrens sorgt die Verdünnungsfaktorkorrektur sofort für eine fast vollständige negative Korrelation ($r_{\mathrm{La-Sc}} = -0.998$) zwischen den beiden Elementen in einem Iterationsschritt. Dies ist aus dem vorigen Abschnitt verständlich. Durch die Berücksichtigung lediglich zweier präzise gemessener Elemente sind die "idealen" Bedingungen der Abbildungen VII.5 und VII.6 nahezu erfüllt. Die Projektion auf den Thaleskreis entspricht lokal um den Mittelwert herum fast der Projektion auf die zu $\mathbf{y}$ senkrechte Hyperebene, was einen Korrelationskoeffizienten von -1 geliefert hätte. Die geringe Krümmung und der durch verschiedene Probenfehler nicht ganz gleiche Zielraum der Projektion führen auf den geringfügig größeren Korrelationskoeffizienten. Der stark negative Korrelationskoeffizient mit Fe mag dagegen Zufall sein.

Das Gesamtverhalten des Iterationsprozesses ist zurückzuführen auf die

[9] 25 oder 26 Elemente werden bei der Rechnung berücksichtigt, siehe Abschnitt I.3

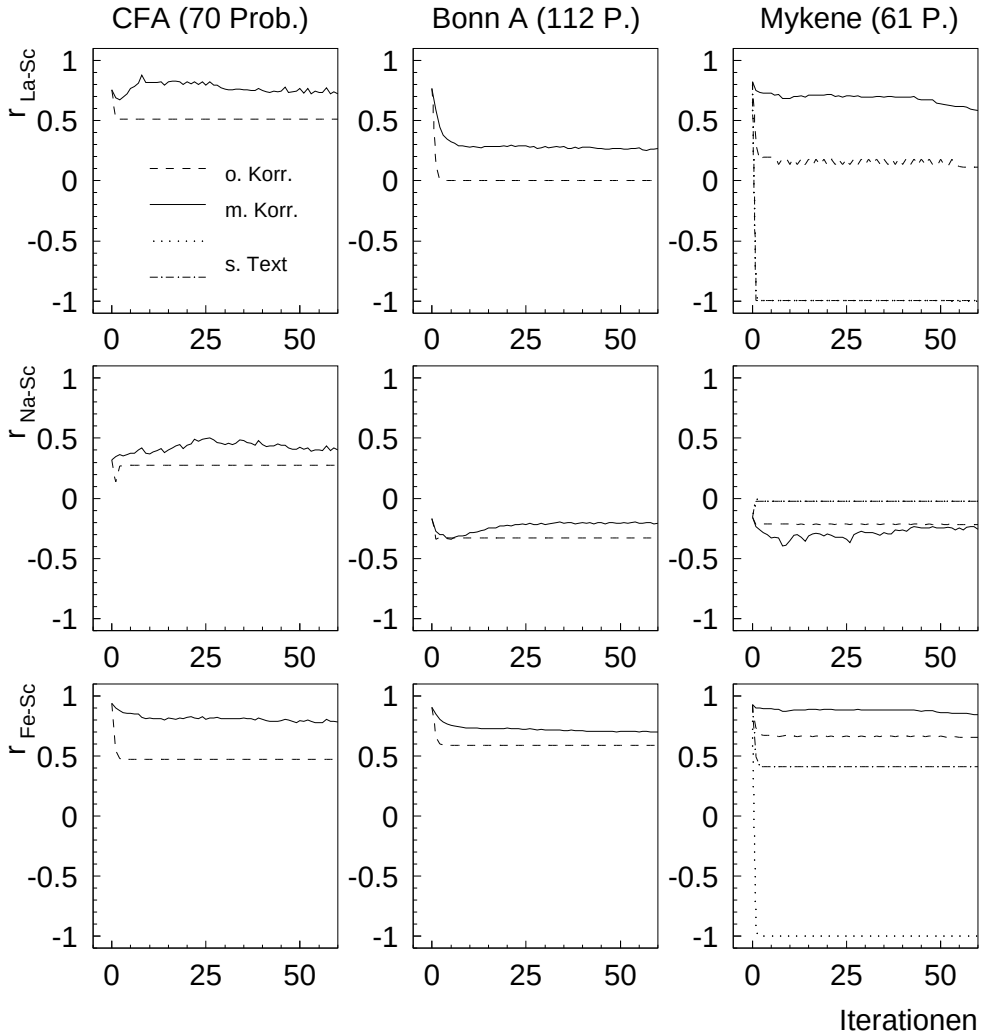

Abbildung VII.10: Korrelationen von Referenzgruppenwerten in Abhängigkeit von Iterationsanzahl bei Verdünnungskorrektur
Dargestellt sind die Korrelationskoeffizienten r von La, Na und Fe jeweils mit Sc und in Abhängigkeit von der Iterationsanzahl. Die Bedeutungen der verschiedenen Linientypen und die Rechnungen stimmen mit Abbildung VII.9 überein. Auch hier wieder ist bei der Mykene-Gruppe die Rechnung nur mit Berücksichtigung von Sc und La dargestellt, ohne (strichpunktiert) und mit (punktiert) Berücksichtigung des im oberen rechten Bild dargestellten Korrelationskoeffizienten zwischen beiden Elementen. Für $r_{\mathrm{La-Sc}}$ und $r_{\mathrm{Na-Sc}}$ decken sich diese beiden Rechnungen weitgehend.

Eigenschaft des Berechnungsverfahrens der Verdünnungsfaktoren: werden in (VII.2) keine Diagonalelemente berücksichtigt, gehen alle Elemente (nur über ihre individuellen Streuungen skaliert) ungefähr gleich in die Rechnung ein, unabhängig von ihrer Korrelation. Der am Ende der Rechnung ermittelte "stabile" Wert für die Korrelation zwischen einzelnen Elementen gibt daher einen Wert an, der erhalten wird, wenn man die Rohdaten als durch Verdünnungseffekte so stark gestört ansieht, daß die aus ihnen berechneten Korrelationen ohnehin nicht den im Datensatz herrschenden Verhältnissen entsprechen und durch die Verdünnung selbst zu größeren positiven Werten hin verzerrt sind. Ein allen Elementen gemeinsamer Verdünnungsfaktor innerhalb je einer Probe ruft genau diesen Effekt hervor. Allerdings ist nach der Verdünnungsfaktorkorrektur die ermittelte Korrelationsmatrix jedoch auch nicht die "wahre" und sicherlich durch die bereits im letzten Abschnitt diskutierte Projektion beeinflußt (s.u.).

Die der von vornherein Korrelationen berücksichtigenden Rechnung zugrunde liegende Annahme ist, daß bereits im Rohdatensatz durch die Verdünnungseffekte nur eine geringe Störung vorliegt und die dort ermittelten Korrelationskoeffizienten weitgehend den "wirklichen" entsprechen, so daß ihre Berücksichtigung in der Rechnung gerechtfertigt ist. Gegen diese Annahme spricht mehreres:

1. Die in den linken Spalten der Abbildungen VII.9 und VII.10 dargestellte CFA-(Standard)-Referenzgruppe [Mom91a] sollte aus sehr gut homogenisiertem Material bestehen. Natürliche Streuungen und Korrelationen sollten innerhalb dieser Gruppe nicht auftreten. Sind Korrelationen dennoch vorhanden, sind sie auf experimentelle Fehler zurückzuführen, also entweder durch eine fehlerhafte Korrektur auf Interferenz- oder nukleare Effekte zwischen zwei Elementen oder eben auf Verdünnungseffekte. Die drei dargestellten Elemente gehören zu den am problemlosensten zu vermessenden bei der in Bonn praktizierten INAA. Deshalb deuten insbesondere Korrelationen nahe 1 auf starke Verdünnungseffekte hin, die durch Nichtberücksichtigung dieser wahrscheinlich falschen Werte in der Korrekturrechnung auch stark reduziert werden (siehe Abbildung VII.10).

2. Die bei Berücksichtigung von Korrelationen erhaltenen Korrelationskoeffizienten weichen oft (siehe Bonn A und Abbildung VII.11) ebenfalls stark von ihren Anfangswerten ab und nähern sich denen der Rechnung ohne Korrelationskoeffizienten. Demzufolge ist die Verdünnung nicht nur eine "geringe Störung".

Abbildung VII.11 illustriert das Verhalten aller an der Rechnung beteiligten Korrelationskoeffizienten während der Iteration am Beispiel der größten und damit von "numerischen Störungen" am wenigsten beeinflußten Beispielgruppe Bonn A, die aus 112 Proben besteht. Bei einer Berücksichtigung von 26 gemessenen Elementen, von denen jedes mit jedem anderen einen Korrelationskoeffizienten aufweist, erhält man insgesamt $26 \times 25/2 = 325$ Werte, die als Histogramm dargestellt sind. Weisen die Rohdaten – bedingt durch Verdünnungseffekte – noch eine starke Verschiebung der Korrelationskoeffizienten zu positiven Werten auf, verschwindet diese bereits nach einer (!) Iteration, wenn die Korrelati-

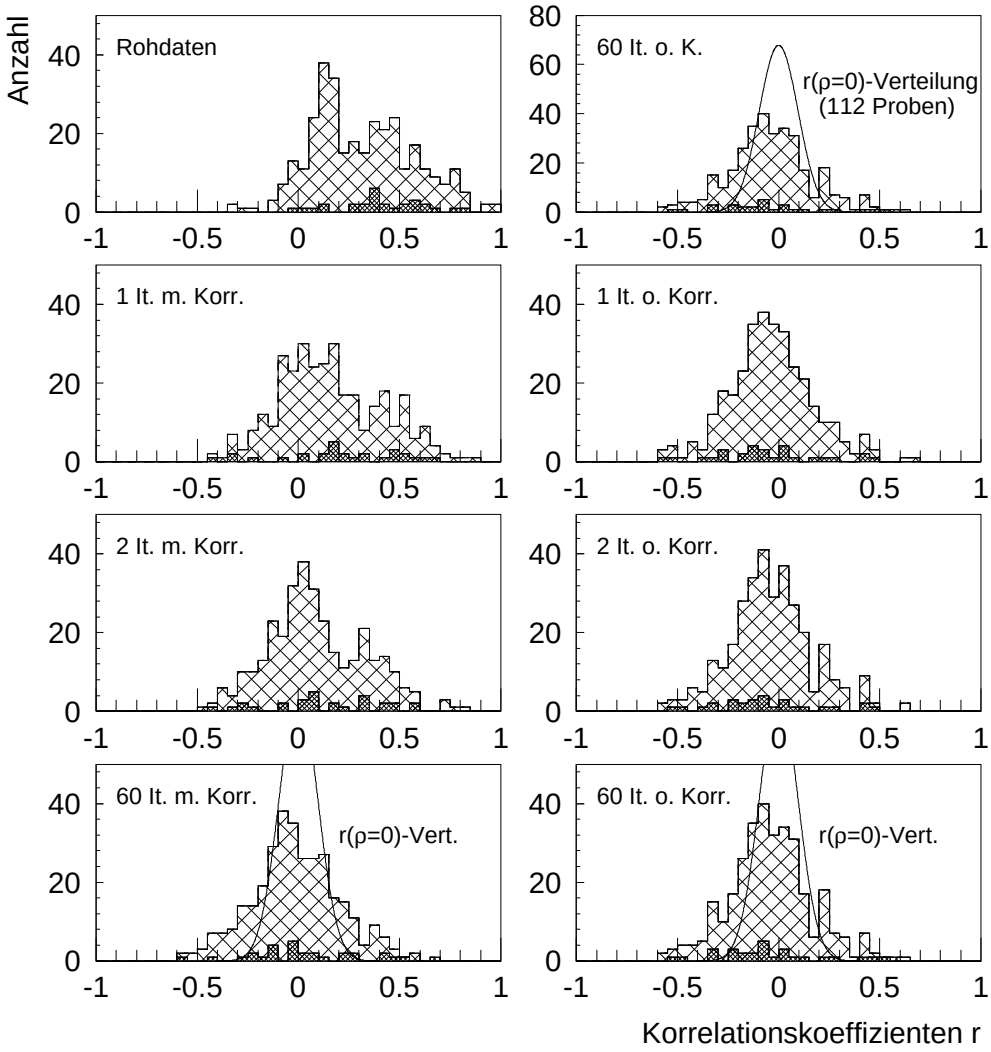

Abbildung VII.11: Verteilung der Korrelationskoeffizienten in Gruppe Bonn A Dargestellt ist die Verteilung aller 325 Korrelationskoeffizienten von je zwei der 26 zur Verdünnungsfaktorkorrektur herangezogenen Elemente für die Rohdaten (oben links) und nach einer, zwei und 60 Iterationen mit (links) und ohne (rechts) Korrelationsberücksichtigung in der Rechnung. Oben rechts ist die Verteilung von unten rechts mit der zu erwartenden Verteilung der Korrelationskoeffizienten einer 112 Proben umfassenden Stichprobe bei nicht korrelierter Grundgesamtheit verglichen, diese Kurve ist auch in den unteren beiden Bildern mit dargestellt. Bei dem dunkler schattierten Histogrammeinträgen handelt es sich um Korrelationskoeffizienten der Seltenen Erden untereinander (siehe Haupttext).

onskoeffizienten in der Rechnung nicht berücksichtigt werden (rechte Spalte des Bildes). Nach der ersten Iteration ändert sich dagegen das Aussehen des Histogramms nicht mehr wesentlich. Etwas anders ist das Iterationsverhalten, wenn Korrelationskoeffizienten von Anfang an berücksichtigt werden (linke Spalte). Der Schwerpunkt bei positiven Werten ist noch nach einer und auch noch nach zwei Iterationen festzustellen. Erstaunlicherweise ähnelt das Bild nach 60 Iterationen aber eher der aus der ohne Berücksichtigung von Korrelationen und dort bereits nach wenigen Iterationsschritten erhaltenen Verteilung. Daraus kann geschlossen werden, daß ohne Störungen durch Verdünnungseffekte die Verteilung der Korrelationskoeffizienten tatsächlich eher der Verteilung unten rechts entspricht und die Konvergenz zu diesen Werten durch die Berücksichtigung der (falschen) Korrelationskoeffizienten der Rohdaten lediglich verzögert oder verhindert wird. Das wird durch die oben für die CFA-Gruppe diskutierte Beobachtung noch unterstützt.

Die dargestellten Verteilungen der Korrelationskoeffizienten lassen noch drei weitere durch Daten und Iteration bedingte Eigenschaften erkennen, die bei anderen Datensätzen genauso beobachtet werden können:

1. Nach einer oder mehreren Iterationen (ohne Korrelationskoeffizientenberücksichtigung) ist eine Verschiebung des Maximums der Verteilung nach leicht negativen Werten zu beobachten. Dieser Effekt entspricht der oben an dem Zwei-Elemente-Beispiel diskutierten Projektion auf ein Stück Kugeloberfläche und der damit verbundenen Verzerrung zu negativen Korrelationskoeffizienten. In grober Näherung erwartet man bei unkorrelierten Daten, die aber einer ähnlichen Projektion unterzogen werden, Korrelationskoeffizienten von $1/m(= 1/26$ hier) [Ait86]. Dies entspricht etwa dem beobachteten Maximum zwischen $r = -0.05$ und $r = -0.1$.

2. Im Bild oben rechts und in den beiden unteren Bildern ist zusätzlich die zu erwartende Verteilung der Korrelationskoeffizienten eingezeichnet, die bei einer 112 Proben umfassenden Stichprobe und 325 Korrelationskoeffizienten zu erwarten wäre, wenn die Grundgesamtheit selbst unkorreliert ist (vgl. Kapitel IV, die hier dargestellte Kurve ist nach (16.62) in [Ken69] berechnet). Zwar ist die ermittelte Verteilung etwas breiter als diese theoretische, und auch die bereits diskutierte Verschiebung des Maximums nach negativen Werten ist zu beobachten. Insgesamt aber ist der Unterschied bemerkenswert klein. Die Korrelation innerhalb des Datensatzes ist sicherlich wesentlich geringer, als man aus der Verteilung der Rohdaten-Korrelationskoeffizienten vermuten würde. Ein durch eine Vernachlässigung aller Korrelationen bei der Rechnung gemachter Fehler ist wahrscheinlich nicht besonders groß, zumal die in der Praxis immer vorhandenen numerischen Schwierigkeiten mit nicht diagonalen Matrizen wegfallen.

3. In Abbildung VII.11 gesondert eingezeichnet (dunkler schattiert) sind die 28 Korrelationskoeffizienten der Elemente La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Yb und Lu untereinander. Diese Elemente werden als Lanthaniden oder seltene Erden bezeichnet. Sie zeigen ein weitgehend gleiches geochemisches

Verhalten[10]. Im allgemeinen werden sie in der Literatur als geochemisch gleich reagierend (und damit stark korreliert) eingestuft [Mas85]. Vielleicht gilt dies in bezug auf verschiedene Gesteinsarten, offenbar aber nicht innerhalb einer aus derselben Lagerstätte gefertigten Keramik-Referenzgruppe. Nicht einmal bei den Rohdaten weisen die seltenen Erden auffällig hohe Korrelationswerte untereinander auf. Auch nach der Verdünnungsfaktorkorrektur sind die betreffenden Korrelationskoeffizienten weitgehend homogen im Histogramm verteilt und jedenfalls nicht an dessen oberen Rand konzentriert. Daher muß davon ausgegangen werden, daß in einer (geochemisch als weitgehend homogen zu betrachtetenden) Tonlagerstätte diese Elemente sich eher gegenseitig ersetzen als daß sie sich insgesamt gegen die anderen Spurenelemente an- oder abreichern. Gerade bei der INAA wurde mit dem Argument der starken Korrelation der Lanthanide untereinander bei der Gruppierung manchmal auf viele dieser Elemente verzichtet [Per69], obwohl ihre Bestimmung sehr problemlos und präzise ist. Die hier dargestellten Daten entkräften jedoch dieses Argument.

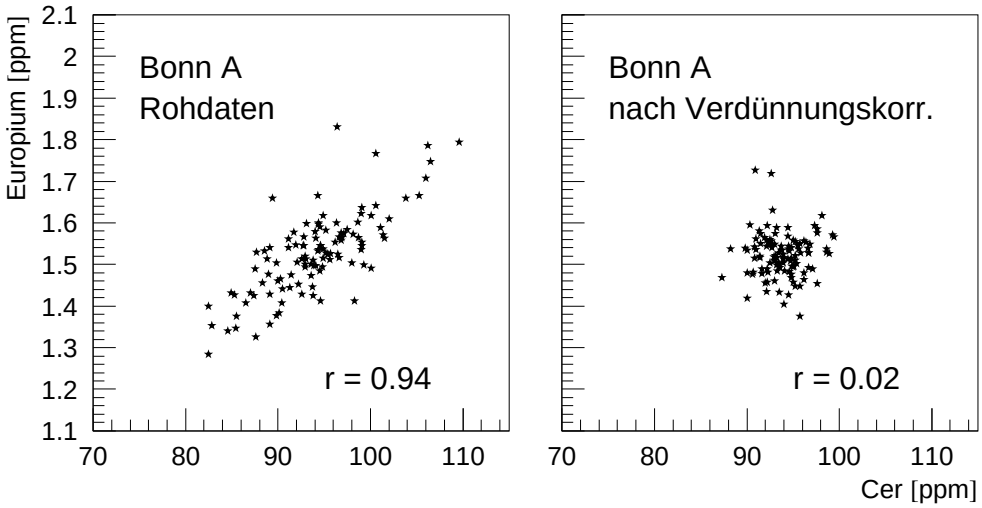

Abbildung VII.12: Verringerung des Korrelationskoeffizienten am Beispiel Ce-Eu.
Aufgetragen sind die Konzentrationswerte von Eu gegen die von Ce für die 112 Proben der Gruppe Bonn A. Sind beide Elemente in den Rohdaten stark korreliert (links), so verschwindet die Korrelation nach einer Iteration zur Verdünnungsfaktorkorrektur fast ganz (rechts).

[10] Ebenfalls in Bonn bestimmt werden von den Lanthaniden noch Eu und Pr. Der Wert für Pr ist aber recht unsicher. Pr gehört nicht zu den 26 "Verdünnungsfaktorrechnungselementen" und die entsprechenden Korrelationskoeffizienten sind nicht mit dargestellt. Eu zeigt ein abweichendes geochemisches Verhalten [Mas85].

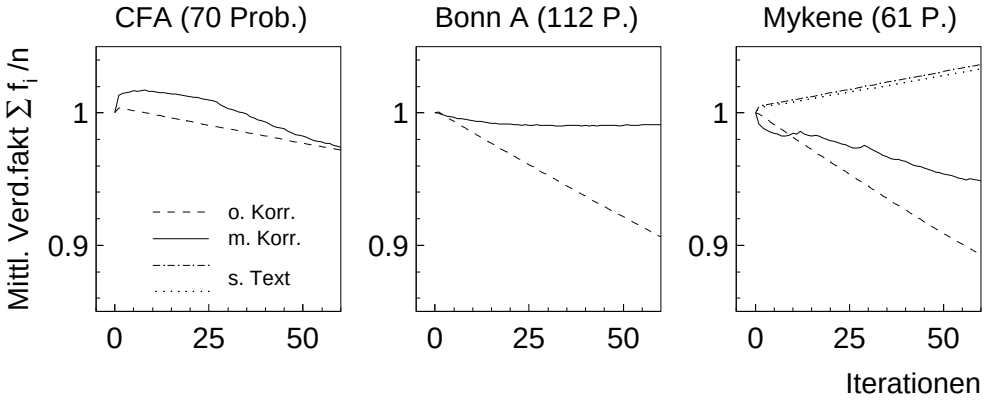

Abbildung VII.13: Drift der Mittelwerte während des Iterationsprozesses
Dargestellt ist der über alle Proben gemittelte Verdünnungsfaktor während der Iteration als Maß für die Drift des Gruppenmittelwertes (der Konzentrationen) entlang seiner Ursprungsgeraden. Die im Abschnitt VII.2.3 beschriebene Normierung der Verdünnungsfaktoren erfolgte während dieser Iterationen nicht, der erhaltene mittlere Verdünnungsfaktor ist selbst ein Maß für die Drift der Gruppenmittelwerte. Werte größer als 1 bedeuten eine Verschiebung der Konzentrationsmittelwerte zu größeren Werten (alle Probenkonzentrationen müssen mit einer Zahl größer als 1 multipiziert werden, um "verdünnungsfaktorkorrigiert" in die Nähe des Gruppenmittelwertes der letzten Iteration zu gelangen), Werte kleiner als 1 eine zu kleineren Werten. Dargestellt sind wieder die Beispiele der Abbildungen VII.9 und VII.10, dabei auch die Rechnung nur mit La und Sc für die Mykene-Gruppe, ohne (strichpunkiert) und mit (punktiert) der Berücksichtigung des Korrelationskoeffizienten zwischen den beiden Elementen.

Ein besonders krasses Einzelbeispiel für die Reduktion eines Korrelationskoeffizienten ist in Abbildung VII.12 für die Gruppe Bonn A gegeben. In den Rohdaten sind die Elemente Ce und Eu hoch korreliert ($r = 0.94$). Nach der Verdünnungsfaktorkorrektur ist davon nichts mehr sichtbar, mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.02$ können die Werte beider Elemente als statistisch unabhängig voneinander angesehen werden.

Als letzte Betrachtung des Iterationsvorganges an Beispielen wird noch die bereits im letzten Abschnitt theoretisch diskutierte Drift der Mittelwerte dargestellt (Abbildung VII.13). Wie zu erkennen ist, stimmt insbesondere für die Rechnungen ohne Berücksichtigung von Korrelationen das Verhalten der Iteration mit der vorhergesagten Drift zu kleineren Werten überein, bei den beiden Keramikgruppen macht sie nach 60 Iterationen bereits 10 % aus. Werden Korrelationen berücksichtigt, so sind insbesondere bei der Mykene-Gruppe und den CFA-Proben wieder numerische Instabilitäten zu beobachten. Bei beiden Iterationen findet ebenfalls eine Drift nach kleineren Werten hin statt, bei der CFA-Gruppe allerdings liegen nach der ersten Iteration die Mittelwerte der Verdünnungsfaktoren zunächst über 1, was bei der ersten Anwendung von

Verdünnungsfaktoren manchmal beobachtet wird. Bemerkenswert ist das Verhalten der Rechnung für Bonn A (mit Korrelationen) und insbesondere für die Mykene-Gruppe unter Verwendung von nur 2 Elementen. Bei letzterer (mit und ohne Korrelationen) tritt der nur selten beobachtete Fall ein, daß die Konzentrationsmittelwerte zu höheren Werten driften, bei Bonn A immerhin stabilisieren sich die Mittelwerte und driften gar nicht mehr. Verstanden werden kann dies aus der gewichteten Berechnung der Mittelwerte heraus: wenn aus irgendeinem meßtechnischen Grund die genauer gemessenen Konzentrationswerte stets die mit der höheren Konzentration sind, so wird auch der Mittelwert heraufgezogen und damit die ursprüngliche Drift umgekehrt.

VII.2.5 Separation von verdünnungskorrigierten Referenzgruppen

Die Verringerung der Streuungen durch die Verdünnungskorrektur innerhalb einer Referenzgruppe gestattet nicht nur, den erhaltenen chemischen Fingerabdruck genauer anzugeben, sie gestattet meist auch eine erheblich bessere Separation zwischen benachbart liegenden Referenzgruppen und erlaubt manchmal sogar erst die Trennung zwischen Gruppen. Als Beispiel dafür dienen die ermittelten beiden größten Gruppen aus Pingsdorf (33 Proben, J) und Langerwehe (18 Proben, l) des Kapitels IV.4, die bei der Verwendung des dort geschilderten Gruppierungsverfahrens mit dem Mahalanobisfilter (IV.1) und ohne Korrektur der Gruppenwerte noch relativ eng benachbart liegen. Korrelationen wurden und werden bei diesem Beispiel nicht berücksichtigt, dazu sind die Gruppen zu klein.

In Abbildung VII.14 sind für die Mahalanobisdistanz (VII.1, hier allerdings ohne Normierung) zwischen den beiden Gruppen bei Berücksichtigung der 25 auch zur Verdünnungsfaktorkorrektur verwendeten Elemente die Beiträge der einzelnen Elemente zur Gesamtsumme dargestellt, und zwar sowohl für die Rohdaten als auch für die verdünnungsfaktorkorrigierten Gruppenwerte. Die Hauptbeiträge kommen von den Elementen Cs, Rb, Ta und Th, unabhängig von der Berechnungsweise der Gruppenwerte[11]. Allerdings sind alle diese Einzelbeiträge bei Verwendung der verdünnungskorrigierten Werte größer und damit die Gruppentrennung besser, wie zu erwarten. Ein wesentlicher Zuwachs der Einzelkomponentenbeiträge durch die Verdünnungskorrektur (Faktor 2 und mehr) wird für Ce, Ni, La und Sc beobachtet, davon trägt aber nur La wesentlich zur Unterscheidung beider Gruppen bei, und das auch erst nach der Verdünnungskorrektur. Der komponentenweise quadratische Abstand für Fe und Hf wird durch die Verdünnungskorrektur sogar geringer. Dies entspricht der Beobachtung von Abbildung VII.8, wo die Streuung auch einiger an der Verdünnungskorrektur beteiligter Elemente durch diese Korrektur vergrößert wurde. Wie aus dem oberen Diagramm in Abbildung VII.14 hervorgeht, sind aber weder Fe noch Hf Elemente, die über die Zugehörigkeit zu einer der beiden Gruppen entscheiden, so daß diese Verringerung einzelner Komponenten der Mahalanobisdistanz bei deren Gesamtwert keine Rolle spielt. Der umgekehrte Effekt,

[11] Nach diesen Elementen lassen sich die beiden Gruppen beim "direkten Vergleich der Daten" am besten trennen.

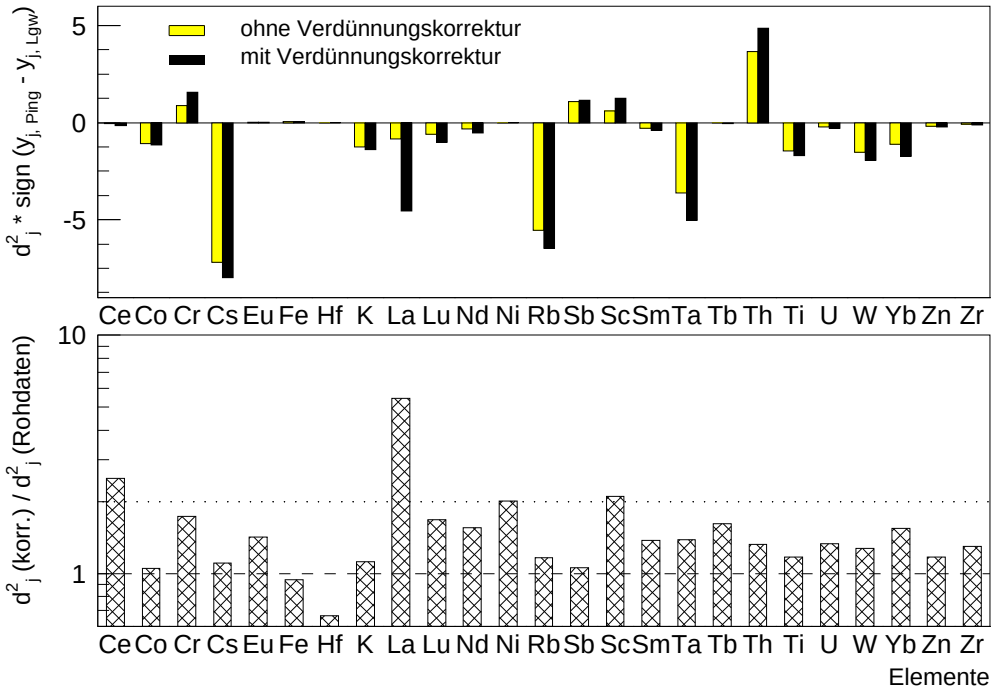

Abbildung VII.14: Verbesserung der Intergruppenabstände durch Verdünnungskorrektur in den Referenzgruppen
Dargestellt sind oben die elementweisen Beiträge d_j^2 ($=d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.},\,j}$) zur quadratischen Mahalanobisdistanz zwischen den jeweils größten Referenzgruppen aus Pingsdorf und Langerwehe, sowohl ohne (rechte) als auch mit (linke Balken) Verdünnungskorrektur der Referenzgruppen. "sign" steht für die Vorzeichenfunktion, die für einen positiven Ausdruck des Argumentes 1 und für einen negativen -1 liefert. So gibt die Balkendarstellung zusätzlich an, ob der Wert der Pingsdorf-Gruppe größer als der der Langerwehe-Gruppe (Balken oberhalb der Nullinie) oder kleiner (Balken unterhalb der Nullinie) ist.
Unten ist der komponentenweise Zuwachs der Mahalanobisdistanz durch die Verdünnungskorrektur durch das Verhältnis d_j^2(korrigerte Werte) $/d_j^2$(Rohdaten) illustriert, dies entspricht dem Längenverhältnis der beiden Balken aus der oberen Abbildung. Eingezeichnet sind als Orientierungshilfe noch die Linien für die Verhältnisse beider Werte von 1 (gestrichelt) und 2 (punktiert). Man beachte die logarithmische Teilung der Achse. Dargestellt sind alle für die Verdünnungsfaktorkorrektur verwendeten Elemente.

daß der Absolutbeitrag stark diskriminierender Elemente in der Mahalanobisdistanz durch die Verdünnungskorrektur verringert würde, ist bisher noch nicht beobachtet worden. Insgesamt wird für die meisten Elemente ein Zuwachs der Einzelkomponentenbeiträge um einen Faktor zwischen 1 und 2 ermittelt, der auch bei anderen Gruppen zu beobachtende Wert.

Die reduzierte quadratische Mahalanobisdistanz $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}$ (IV.2) zwischen beiden Gruppen, berechnet auf der Basis dieser 25 Elemente, beträgt ohne Verdünnungskorrektur 1.27 und mit 1.74. Diese Werte entsprechen einer Irrtumswahrscheinlichkeit von etwa 15 % bzw. 1 % der χ^2_{red}-Statistik. Nach diesen Zahlen ist zumindest im unkorrigierten Fall ein Überlappen der Gruppen und damit eine Fehlgruppierung einzelner Proben nicht ausgeschlossen. Allerdings ist für die Praxis bei der Trennung zwischen Gruppen weniger der Wert der Mahalanobisdistanz selbst als die Beachtung einzelner diskriminierender Elemente entscheidend, wie in Kapitel VIII noch ausgeführt wird.

Eindrucksvoll bestätigt wird die Verbesserung der Gruppentrennung in der Histogrammdarstellung Abbildung VII.15. Während bei der Berechnuung der Mahalanobisdistanz nach (VII.1) kein eindeutiges "Tal" zwischen den Proben beider Gruppen entsteht und die Probe Ping 47 ($d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}$ (Langerwehe, Ping 47) = 1.59, entspricht einer Irrtumswahrscheinlichkeit von etwa 3 %) der Pingsdorf-Gruppe nicht ganz eindeutig nicht nach Langerwehe gehört, werden durch das "Zusammenschieben" der Langerwehe-Referenzgruppe bei der Verdünnungskorrektur die d^2 zu den Pingsdorf-Proben trotz der Benutzung von (VII.2) größer und die Trennung besser, wie im unteren Bild von Abbildung VII.15 illustriert ist. Eine Verwendung des einfachen Mahalanobisfilters (VII.1) ist bei verdünnungskorrigierten Referenzgruppen sinnlos, da auch die Rohdatenwerte der der Gruppe zugeordneten Proben aufgrund fehlender Verdünnungsfaktoranpassung dann teilweise $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,Verd,\,red}}$-Werte von über 3 erreichen. Das mittlere Bild illustriert, daß auch die Verwendung der verdünnungskorrigierten Mahalanobisdistanz (VII.2) mit Rohdaten-Gruppenwerten Probleme bereitet: zwar ist in diesem Beispiel die Trennung der beiden Gruppen scheinbar besser als im oberen Bild, weil durch die Anwendung eines Verdünnungsfaktors die Gruppenmitglieder eher zu noch kleineren d^2-Werten geschoben werden als die Pingsdorfer Proben aber auch der Schwerpunkt der Pingsdorf-Gruppe rückt sichtbar nach links[12]. Bereits für 3 der Proben mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Werten ≤ 1.8 ist die Irrtumswahrscheinlichkeit beim Ausschluß aus der Langerwehe-Gruppe größer als 1 %, und es ist leicht vorstellbar, daß in anderen Fällen auch Proben aus anderen Gruppen über die bei der Gruppierung oft verwendete 5 %-Irrtumswahrscheinlichkeitsschwelle (bei 24 Freiheitsgraden entsprechend 25 Elementen in VII.2 etwa bei $d^2_{\mathrm{Verd,\,red}} = 1.5$) rutschen können und so die alleinige Verwendung des eher "ähnlichkeitsfördernden" Mahalanobis-Verdünnungsfilters (VII.2) ohne die gleichzeitige Reduzierung der (verdünnungseffektbedingten vergrößerten) Referenzgruppenstreuung bei der Zuweisung zu Gruppen wenig Sinn macht.

Ein etwas anderes Bild allerdings ergibt sich bei der Zuweisung zu einer

[12] Durch den im Abschnitt VII.1 diskutierten Normierungseffekt wächst der d^2-Wert von Ping 47 allerdings von 1.59 auf 1.65, die Probe rückt im Histogramm um ein Bin nach rechts.

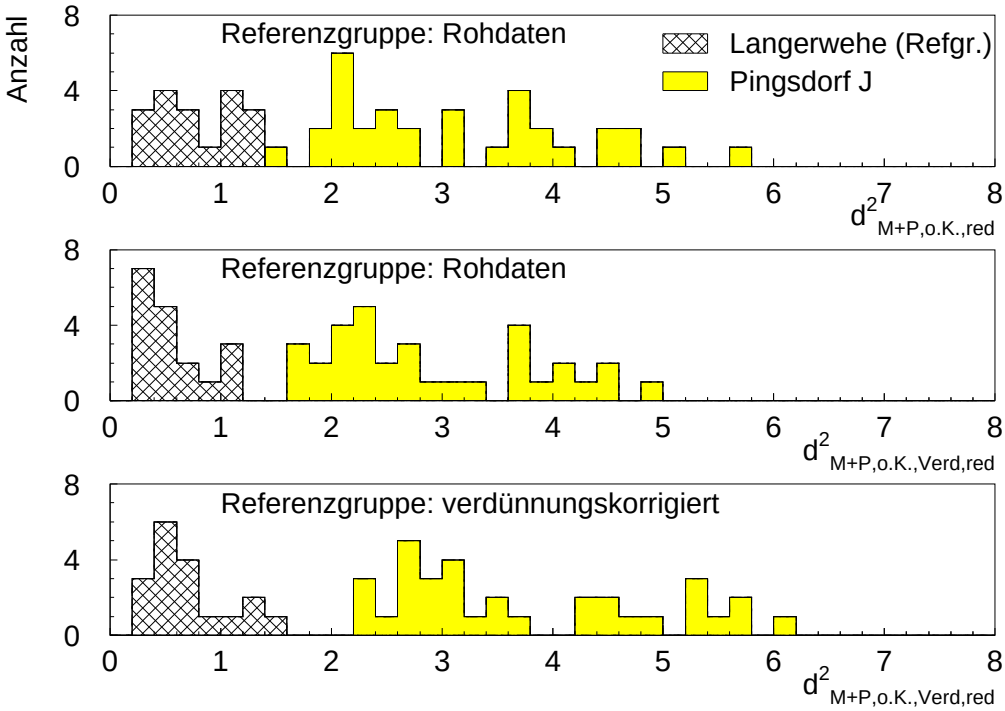

Abbildung VII.15: Gruppentrennung im Histogramm vor und nach der Verdünnungskorrektur der Referenzwerte
Die 18 Proben der Referenzgruppe l aus Langerwehe und die 33 Proben einer der Pingsdorf-Referenzgruppen (J) aus Abschnitt IV.4 in der Histogrammdarstellung für verschiedene Berechnungsmodi (oben: Mahalanobisdistanz, Mitte und unten: Mahalanobisdistanz mit Verdünnungskorrektur) sowohl ohne als auch (im unteren Bild) mit Verdünnungskorrektur der Referenzgruppenwerte. Aus Übersichtsgründen sind andere Proben des Datensatzes nicht mit dargestellt. Es wird aber darauf hingewiesen, daß weitere 5 Proben des Datensatzes beim Filtern mit verdünnungskorrigierten Verfahren als zur Referenzgruppe dazugehörig erkannt werden (siehe Abschnitt VII.3 und Anhang A.2).

großen Referenzgruppe. Die Amarna-Proben illustrieren (Abbildungen V.4 und VII.2), daß auch bei der möglichen Berücksichtigung von Korrelationen eine Verdünnungsfaktorrrechnung immer sinnvoll ist, doch kann die durch die Verdünnungseffekte vorgetäuschte Korrelationsstruktur innerhalb einer Gruppe (siehe Abschnitt VII.2.4) manchmal auch zur Verdünnungseffektkorrektur benutzt werden.

Abbildung VII.16 illustriert dies. Um eine hinreichend große Gruppe zu erhalten, wurden aus der 112 Proben umfassenden Gruppe Bonn A (siehe oben und [Mom91c]) 56 Proben zufällig ausgewählt und mit ihnen Referenzwerte bestimmt. Mit diesen Werten wurde dann durch die Datenbank gefiltert, und zwar sowohl mit den nicht verdünnungsfaktorkorrigierten Werten und dem Mahalanobisfilter (VII.1) unter Berücksichtigung von Korrelationen als auch mit den durch eine Iteration ohne Korrelationsberücksichtigung verfeinerten Gruppenwerten und den Verdünnung berücksichtigenden Mahalanobisfiltern (VII.2) ohne und mit Korrelationsberücksichtigung beim Filterprozeß. In allen drei Fällen werden alle 112 Proben der Gruppe sofort als ähnlich erkannt. Nur eine der der Gruppe zugehörigen Proben liegt bei den beiden Korrelationen berücksichtigenden Filtern (oberes und unteres Bild) über $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Verd,),\,red}} = 2.2$. Auch diese Probe würde aber nach der Neuberechnung der Gruppenwerte beim nächsten Filtern mit als ähnlich erkannt. Für andere Proben muß anhand aller drei Bilder eine Gruppenmitgliedschaft ausgeschlossen werden, wenn auch ohne die Berücksichtigung von Korrelationen beim verdünnungsfaktorkorrigierten Mahalanobisfilter einige Proben bereits $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Werte < 4 aufweisen.

Insgesamt zeigt die Abbildung also die prinzipielle Möglichkeit, Verdünnungseffekte auch über die Korrelationen der Rohdaten zu korrigieren, wenn die Referenzgruppe aus genügend vielen Mitgliedern besteht[13]. Durch die großen positiven Korrelationskoeffizienten erscheint die Gruppe entlang der Ursprungsgeraden ausgestreckt, und durch Verdünnung weit vom Gruppenzentrum ab liegende Proben weisen deshalb eine nur geringe Mahalanobisdistanz auf. Die Streuungen der Rohdatengruppe sind zwar erheblich größer, aber wenn die Gruppe genügend isoliert im Hyperraum liegt, ist dies für Separation und Gruppenzuweisung nicht entscheidend.

Trotz der verwendeten 56 Proben, was von vielen Referenzgruppen nicht errreicht wird, mußten jedoch vier Elemente (Ce, La, Sc, Th) bei der Berechnung weggelassen werden, um eine nicht singuläre Kovarianzmatrix der Rohdaten zu erhalten (über das Verfahren dieser Elementauswahl siehe Anhang B.2). Bei diesen Elementen handelt es sich aber um vier von der INAA mit hoher Präzision gemessene. Ihr zwangsweises Weglassen ist daher äußerst unbefriedigend. Sämt-

[13] Das Beispiel der Amarna-Proben (Abbildungen V.4 und VII.2) zeigt allerdings, daß solch ein Verfahren nicht immer erfolgreich ist. Auch dort wurde eine nicht verdünnungskorrigierte Rohdatengruppe mit ihrer Korrelationsstruktur vorgegeben. Dennoch ist für 6 der Proben das Anmultiplizieren eines Verdünnungsfaktors zum Erkennen der Gruppenzugehörigkeit essentiell. Dies deutet darauf hin, daß die nach Ägypten exportierten Gefäße in der Herstellung einen anderen (die Werte der Verdünnungsfaktoren > 1.1 implizieren: stärkeren) Grad der Verdünnung erfahren haben als die die Referenzgruppe formenden Proben der Argolis. Hier tritt der Fall ein, daß bei bis auf Verdünnung gleichem Spurenelementmuster ein offenbar durch verschiedene Anteile unsichtbarer Magerung entstandener Rezepturunterschied durch die Verteilung der Verdünnungsfaktoren deutlich wird [Mom92].

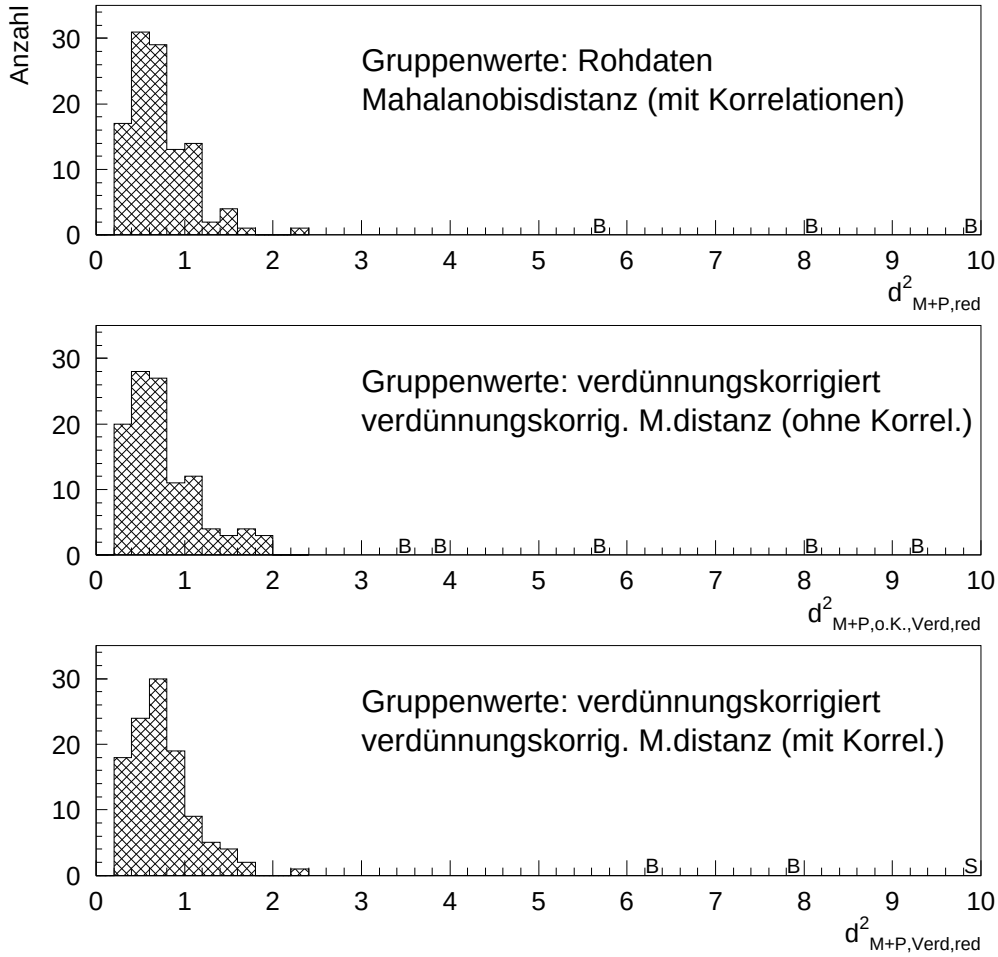

Abbildung VII.16: Vergleich der Filter bei großer Gruppe
Dargestellt sind die drei für eine aus vielen Proben bestehene Referenzgruppe sinnvollsten Filterverfahren Mahalanobisdistanz mit Berücksichtigung von Korrelationen (IV.1), Gruppenwerte Rohdaten (oben), verdünnungsfaktorkorrigierte Mahalanobisdistanz mit verdünnungsfaktorkorrigierten Gruppenwerten (VII.2) ohne (Mitte) und mit (unten) Berücksichtigung von Korrelationen in den korrigierten Gruppenwerten. Eine zufällig ausgewählte Stichprobe von 56 Proben aus der 112 Proben umfassenden Gruppe Bonn A (siehe Text) wurde vorgegeben, die Filtereigenschaften werden daran gemessen, die andere Hälfte dieser Proben zu gruppieren. Alle drei Verfahren finden alle Proben (links, kreuzweise Schraffur), insbesondere auch der "reine" Mahalanobisfilter (IV.1). Proben anderer Gruppen [Mom91c] sind mit den entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet (S=Single). Keines der Verfahren liefert hier eine Fehlklassifikation.

liche Probleme dieser Art werden umgangen, wenn durch die Verringerung der Größe der Korrelationskoeffizienten bei der Verdünnungskorrektur der Gruppen anschließend die Daten als unkorreliert angenommen werden. Das mittlere Bild zeigt, daß auch dieses Vorgehen äußerst brauchbare Resultate liefert.

VII.2.6 Schlußfolgerungen

Die in den letzten beiden Abschnitten dargestellten Erscheinungen und Probleme der Verdünnungsfaktorberücksichtigung bei der Ermittlung von Referenzwerten lassen mehreres erkennen:

— Die iterative Lösung zur Berücksichtigung von Verdünnungen in Referenzgruppen verwendet die gleiche Formel VII.2 zur Bestimmung des Verdünnungsfaktors innerhalb der Gruppe wie beim Gruppierungsverfahren. Der Algorithmus ist damit in sich geschlossen, es besteht nicht die Gefahr, daß schwierig zu interpretierende Diskrepanzen zwischen Zuweisung zu einer Gruppe und Verdünnungsfaktorkorrektur innerhalb der Gruppe auftreten.

— Wie alle anderen brauchbaren denkbaren Algorithmen neigt auch dieser dazu, die "korrigierten" Proben in einer Hyperebene senkrecht zum Gruppenmittelwertsvektor anzuordnen und damit entweder eine Verzerrung der Korrelationsstruktur oder gar eine nahezu singuläre Kovarianzmatrix für die entsprechende Referenzgruppe zu erzeugen.

— Der vorgeschlagene Iterationsprozeß kann beim Korrigieren der Verdünnungen innerhalb einer Referenzgruppe auf die Berücksichtigung von Korrelationen in den Rohdaten verzichten, da diese ohnehin (durch Verdünnungseffekte) nach positiven Werten verzerrt sind.

— Durch die im vorigen Punkt angesprochene Möglichkeit fällt das Konvergenzproblem der Iteration weitgehend fort, eine Iteration genügt meist. Die Beschränkung auf eine Iteration hat zudem den Vorteil, daß die Projektion in die oben angesprochene Hyperebene noch nicht vollständig erfolgt und damit Singularitäten der Kovarianzmatrizen weitgehend vermieden werden.

— Die in den Rohdaten oft und auch von anderen Autoren [Har76] beobachteten starken positiven Korrelationen sind meist Artefakte einer nicht durchgeführten Verdünnungsfaktorkorrektur innerhalb der entsprechenden Gruppe. Wird diese durchgeführt, so unterscheidet sich die Korrelationsstruktur – abgesehen von der Verzerrung zu leicht negativen Werten, siehe den vorhergehenden Punkt – meist nicht mehr allzu sehr von der völlig unkorrelierter Daten.

— Die Möglichkeit, die (verdünnungskorrigierten) Referenzgruppenwerte als unkorreliert zu behandeln, erleichtert erheblich die Numerik nicht nur im Verdünnungsfaktor-Mahalanobis-Filter (VII.2), sondern auch in der "reinen" Mahalanobisdistanz (IV.1). In beiden Formeln müssen große Matrizen invertiert werden. Die Beschränkung lediglich auf die Hauptdiagonale

fordert stattdessen nur noch die Inversion einzelner Zahlen und läßt das numerische Problem gegenstandslos werden.

— Die Reduktion der Streuungen gestattet eine wesentlich bessere Separation einzelner Gruppen und erleichtert damit auch das Gruppierungsverfahren wesentlich.

VII.3 Langerwehe und Pingsdorf: Gruppierung mit Berücksichtigung von Verdünnung

Nach den umfassenden Erläuterungen der letzten Abschnitte kann das in Abbildung IV.5 durch das Flußdiagramm vorgestellte Verfahren mit der Modifikation der Verdünnungskorrektur der Referenzwerte (Flußdiagramm Abbildung VII.7) und der verdünnungskorrigierten Mahalanobisdistanz als Filter wohl als die geeignetste aller bisher in dieser Arbeit diskutierten Methoden zur Gruppierung und Zuweisung von Keramik anhand von Multielementdaten bezeichnet werden. Die Gruppierungen innerhalb der Bonner Archäometriegruppe werden zur Zeit alle nach diesem Verfahren vorgenommen.

Für die als Beispieldatensatz verwendeten Proben aus Pingsdorf und Langerwehe ist die von der verdünnungskorrigierten Mahalanobisdistanz gelieferte Gruppierung vollständig in Anhang A.2 dargestellt. Wie bereits beim "reinen" Mahalanobisfilter des Abschnittes IV.4 existieren in Langerwehe drei größere Gruppen (k, l und m), die allerdings alle umfangreicher sind als die gleichen dort ermittelten Gruppen. Die "Grüppchen" (i und j) sind jetzt in anderen Gruppen enthalten, eine Probe (Lgw 8) ist nicht mehr mit den beiden anderen Proben aus der Gruppierung des Abschnittes IV.4 vereinigt. Die Probe Lgw 36 "wechselt ihren Herkunftsort" und gehört jetzt wieder nach Langerwehe (vorher Pingsdorf J), formt allerdings mit Lgw 6 ein neues Zweiergrüppchen, diesmal allerdings schon bei 4% minimaler Streuung statt wie in Abschnitt IV.4 bei 5%. Die Ofenwandungen o bleiben (natürlich) eine stabile Gruppe für sich. Bemerkenswert ist die 7. Probe (Lgw 15) in der Gruppe m. Die Konzentrationswerte dieser Probe sind größer als im Rest der Gruppe, sie weist einen Verdünnungsfaktor von 0.92 auf. Obwohl die anderen sechs Proben selbst in vielen der "konventionellen Methoden" des Kapitels II klar als eigene Gruppe erkannt werden, wird durch die Berücksichtigung von Verdünnungen noch diese siebente Probe gefunden. Weder bei der "reinen" Mahalanobisdistanz noch bei den konventionellen Verfahren wäre sie entdeckt worden.

Für die Proben aus Pingsdorf bilden die Tone nach wie vor die gleiche separate Gruppe (K). Die Gruppe J wird gegenüber Abschnitt IV.4 um vier neue Proben ergänzt. Dafür aber sind weder Ping 58 noch Lgw 36 länger Mitglieder dieser Gruppe. Dies ist möglich durch die Reduktion der Streuungen bei der Verdünnungskorrektur der Gruppenwerte: so werden weder Ping 58 noch Lgw 36 als "ähnlich" aus dem Datensatz ausgefiltert. Die Gruppen L und M aus Abschnitt IV.4 sind nicht mehr zu trennen. Da in Abschnitt IV.4 die Konzentrationmittelwerte von L durchweg etwas tiefer lagen als die von M (siehe dort), wird dies hier (richtig) als gleich bis auf Verdünnung erkannt und dementspre-

chend zusammengruppiert.

Die zum Teil aus Pingsdorfer, zum Teil aus Brühler Scherben bestehenden Kleingruppen R, S, b und d bleiben bestehen und werden (Brhl 2 zu d, Ping 64 zu S) noch ergänzt. Bemerkenswert ist die Formation einer Gruppe H aus den beiden Bonner, drei Langerweher und einer Pingsdorfer Probe. Ob diese Gruppe archäologisch irgendeinen Sinn ergibt oder nur ein Datensatzartefakt ist (möglicherweise die meßtechnische Grenze der Herkunftsbestimmung im Bonner Labor, nur nicht gemessene Elemente könnten noch diskriminerend sein), wird hier nicht untersucht.

War die Probe Ping 1 bei allen bisherigen Verfahren und auch dem Mahalanobisfilter bisher entweder als Single oder zumindest als nicht klar zuweisbare Probe klassifiziert worden, so fällt sie jetzt mit in die Gruppe J, zu der bereits beim Mahalanobisfilter die Probe Ping 1W zugeordnet war. Der berechnete Verdünungsfaktor der Probe Ping 1 gegen die Gruppenmitte von J beträgt 0.89 (gegen 1.04 von Ping 1W). Der Wert bedeutet außergewöhnlich hohe Werte alle Konzentrationen und läßt auf einen Wägefehler schließen[14].

Etwas ähnliches gilt auch für die Proben Ping 77 und 78. Statt Material aus derselben Stelle der Probe ist hier ein Gefäß an zwei Stellen beprobt worden. Von den konventionellen Verfahren mit ihren recht großen Gruppen werden beide Proben gleich gruppiert, vom hier diskutierten Verfahren auch, allerdings nicht vom reinen Mahalanobisfilter und auch nicht bei der Kerngruppenbildung. Besonders letzteres deutet entweder auch auf eine Kontamination bei der Probennahme oder aber auf Materialinhomogenitäten hin, die so groß sind, daß selbst eine Minimalstreuung von 5% dem nicht gerecht wird. Dann allerdings wären die hier getroffenen feinen Unterscheidungen gegenstandslos und somit eine klare Trennung zwischen Pingsdorfer und Langerweher Material nicht möglich. Da viele andere Scherben "besser" zusammenpassen als diese zwei Proben (gegenseitiges $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}} = 3.75$ bei 3 % angenommenem minimalen Meßfehler), ist hier aber eher eine seltene zufällige Inhomogenität oder wahrscheinlicher eine Verunreinigung einer der Proben vorhanden[15]. Die verdünnungsfaktorkorrigierte Mahalanobisdistanz erkennt aber dennoch die gleiche Gruppenzugehörigkeit.

Auffällig bei der gesamten Gruppierung ist noch, daß viele beim reinen Mahalanobisfilter als Singles gruppierte Proben jetzt einer Gruppe zugewiesen werden (insgesamt 126 statt 108 gruppierte Proben). Diese Proben weisen meist um mehr als 0.05 von 1 abweichende Verdünnungsfaktoren auf, also Verdünnungen über 5 %. Dies zeigt erneut den Vorteil einer verdünnungssensitiven Filtermethode.

Trotz der durch die verbesserte Zuweisung größeren Probenanzahl in vielen Gruppen sind für die meisten Elemente die (korrigierten) Streuungen in einer Gruppe immer noch kleiner als bei den Gruppen des Abschnittes IV.4 (siehe Tabellen A.4 und A.5 im Anhang A.3). Auch die durch den Mahalanobisfilter geformten Gruppen sind demnach noch durch Verdünnungseffekte

[14] Dieser Verdacht war bereits bei der Herstellung der Tablette aufgekommen. Deshalb wurde auch eine zweite Probe – Ping 1W – aus dem gleichen Material angefertigt.

[15] Es handelte sich um ein ganzes, mit entsprechender Sorgfalt zu beprobendes Gefäß, das außerordentlich hart gebrannt war. Die Probennahme war deshalb recht schwierig.

"verschmiert", wie es nach den Diskussionen in den vorigen Abschnitten des Kapitels auch zu erwarten war. Auch für diesen Datensatz liefert der vorgeschlagene verdünnungskorrigierte Mahalanobisfilter also offenbar die zufriedenstellendste Gruppierung.

Es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, auf die sich aus der Gruppierung ergebenden archäologischen Schlußfolgerungen einzugehen, die an anderer Stelle noch veröffentlicht werden. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Unterteilung der Pingsdorfer Proben nach J und L sich mit den Warenarten "Kugeltopf" und "Zweihenkelflasche" einerseits und "Walzenbecher" andererseits deckt, soweit die Warenart überhaupt angegeben ist (siehe Anhänge A.1 und A.2). Hier kann sicherlich auf einen Rezepturunterschied, wenn nicht gar auf die Verwendung anderer Tonvorkommen geschlossen werden. Die Interpretation der Übereinstimmung von Rezeptur und Warenart muß aber der Vor- und Frühgeschichte vorbehalten bleiben. An solchen Punkten endet generell der naturwissenschaftliche Aufgabenteil der Herkunftsbestimmung.

VII.4 Vergleich von "mittlerem Verdünnungsfaktor" und Mahalanobisdistanz mit Korrekturparameter

In diesem Abschnitt wird der publizierte "mittlere Verdünnungsfaktor" [Mom88] aus Abschnitt V.3 noch einmal der "symmetrischen" Methode, Verdünnungen mittels eines Korrekturparameters innerhalb der Mahalanobisdistanz zu behandeln, gegenüber gestellt. Dieser Abschnitt stellt daher eher einen Anhang zum vorliegenden Kapitel dar.

Seien zwei Konzentrationsvektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ gegeben mit ihren Kovarianzmatrizen $\mathbf{S_x}$ und $\mathbf{S_y}$. Bei der Annahme reiner (unkorrelierter) Meßfehler sind die $\mathbf{S}$ Diagonalmatrizen mit den Quadraten der Streuungen als Diagonalelementen. $\mathbf{x}$ soll durch Berücksichtigung einer eventuellen Verdünnung näher (so nahe wie möglich) an $\mathbf{y}$ herangeschoben werden. Anschließend soll auf Gleichheit von $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ innerhalb der Meßgenauigkeit oder Streuung getestet werden.

Beide Verfahren berechnen zunächst einen Verdünnungsfaktor f.
Das Konzept des mittleren Verdünnungsfaktors [Mom88] ermittelt ihn als gewichtetes Mittel aller einzelnen Verdünnungsfaktoren $f_j = y_j/x_j$:

$$f = ({}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\mathbf{S_f^{-1}}\mathbf{j})^{-1}\ {}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\mathbf{S_f^{-1}}\mathbf{f} \tag{VII.5}$$

mit

$$\mathbf{S_f} = \mathbf{F}\,(\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_x}\,\mathbf{X^{-1}} + \mathbf{Y^{-1}}\,\mathbf{S_y}\,\mathbf{Y^{-1}}\,)\,\mathbf{F}\,. \tag{VII.6}$$

Dies sind die Gleichungen (V.9) und (V.8) aus dem Abschnitt V.3, wobei $\mathbf{F}$, $\mathbf{X}$ und $\mathbf{Y}$ die dort definierten Diagonalmatrizen mit $\mathbf{f}$, $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ als Diagonaleinträgen sind, $\mathbf{f}$ der aus den f_j gebildete Vektor und $\mathbf{j}$ der m-dimensionale Vektor, der nur Einsen enthält. Der mittlere inverse Verdünnungsfaktor $g = \overline{(x_i/y_i)}$ ist dabei nicht der inverse mittlere Verdünnungsfaktor $1/f$, wenn nicht $f_j = \text{const.}$ für alle Elemente j.

Als Korrekturparameter in der Mahalanobisdistanz wird der optimale Verdünnungsfaktor als Lösung von (VI.15) bestimmt:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial f} d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad \text{(VII.7)}\\
&= \frac{\partial}{\partial f}{}^{\mathbf{t}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\\
&= 2\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{x}(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\\
&\quad -2f\,{}^{\mathbf{t}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\left[(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}\mathbf{S_x}(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}\right](f\mathbf{x}-\mathbf{y})\\
&= 0
\end{aligned}$$

Im Gegensatz zum mittleren Verdünnungsfaktor liefert

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial g} d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad \text{(VII.8)}\\
&= \frac{\partial}{\partial g}{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}-g\mathbf{y})(\mathbf{S_x}+g^2\mathbf{S_y})^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}-g\mathbf{y})\\
&= 0
\end{aligned}$$

als Lösung $g = 1/f$, also das Inverse des aus (VII.7) bestimmten Verdünnungsfaktors.

Die "Ähnlichkeit" zweier Datenvektoren wird in beiden Formalismen über (reduzierte) Chiquadrate definiert. Im Algorithmus des Abschnittes V.3 sind die Datenvektoren dann möglichst ähnlich, wenn sich die Verdünnungsfaktoren der einzelnen Komponenten möglichst wenig unterscheiden:

$$d^2_{\mathrm{f,\,red}} = \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{f}-f\mathbf{j})\mathbf{S_f^{-1}}(\mathbf{f}-f\mathbf{j}) \qquad \text{(VII.9)}$$

Dies ist die Gleichung (V.7). Sind Korrelationen nicht vorhanden oder werden sie nicht berücksichtigt, geht (VII.9) über in die anschauliche Form (V.6)

$$d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}(\mathbf{y},\mathbf{x}) = \frac{1}{m-1}\sum_{j=1}^{m}\frac{(f_j-f)^2}{(\sigma_{f_j})^2}\,, \qquad \text{(VII.10)}$$

wo die $(\sigma_{f_j})^2$ die Diagonaleinträge von $\mathbf{S_f}$ sind. Sind die f_j alle gleich, werden auch die Datenvektoren als gleich betrachtet. Liefern (VII.9) oder (VII.10) Werte um 1, unterscheiden sich die Datenvektoren nur innerhalb der Meßgenauigkeit oder der natürlichen Streuung. Die Gleichheit der Datenvektoren ist dabei stets als "Gleichheit bis auf einen Verdünnungsfaktor" zu verstehen. Auch für die $d^2_{\mathrm{f,\,red}}$ gilt in diesem Algorithmus, daß bei vertauschten Rollen von $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$, was der Berechnung von g statt f entspricht, die Werte von $d^2_{\mathrm{f,\,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,\,red}}$ nicht gleich sind (siehe Abschnitt V.3.3). Diese Asymmetrie ist die wesentliche Schwachstelle des Verfahrens.

Bei der Mahalanobisdistanz mit Korrektur bleibt das ursprüngliche Konzept des "Abstandes in Einheiten der Streuungen" sichtbarer erhalten. Statt

der Differenz der Verdünnungsfaktoren selbst enthält die Gleichung hier weiter die Differenz der Datenvektoren, dabei allerdings einen von beiden verschoben ("korrigiert") um den aus (VII.7) berechneten Verdünnungsfaktor. Auch die Streuung dieses Vektors wird mit transformiert. Die (VII.9) entsprechende Gleichung lautet (vgl. VI.14):

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}\,(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\left(f^2\mathbf{S_x}+\mathbf{S_y}\right)^{-\mathbf{1}}(f\mathbf{x}-\mathbf{y})\,. \qquad \text{(VII.11)}$$

Dabei ist $\mathbf{x}$ der geschobene Vektor. Einfaches Erweitern mit $g^2 = 1/f^2$ liefert:

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}\,(\mathbf{x}-g\mathbf{y})\left(\mathbf{S_x}+g^2\mathbf{S_y}\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}-g\mathbf{y})\,. \qquad \text{(VII.12)}$$

(VII.11) und (VII.12) sind gleich für alle f, insbesondere natürlich für Lösungen von (VII.7). Die beim mittleren Verdünnungsfaktor zu bemängelnde Unsymmetrie ist hier nicht vorhanden. In diesem Formalismus ist f allerdings der Wert des Verdünnungsfaktors, für den der Abstand (VII.11) der Vektoren $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ in Einheiten der Streuung am kleinsten wird. In der Regel ist dies *nicht* der mittlere Verdünnungsfaktor aus (VII.6).

Beide Verfahren unterscheiden sich insgesamt aber weniger, als es von den Formeln zunächst aussieht. Eine Umformung von (VII.11) liefert:

$$\begin{aligned} & d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{(VII.13)} \\ &= \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}\,(\mathbf{y}-f\mathbf{x})\left(\mathbf{S_y}+f^2\mathbf{S_x}\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{y}-f\mathbf{x}) \\ &= \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{f}-f\mathbf{j})\left(\mathbf{F}\,\mathbf{Y^{-1}}\,\mathbf{S_y}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{Y^{-1}}\,\mathbf{F}+(f\mathbf{I})\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_x}\,\mathbf{X^{-1}}\,(f\mathbf{I})\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{f}-f\mathbf{j}) \end{aligned}$$

Dagegen lautet (VII.9) ausgeschrieben

$$d^2_{\mathrm{f,\,red}} = \frac{1}{m-1}{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{f}-f\mathbf{j})\left(\mathbf{F}\,\mathbf{Y^{-1}}\,\mathbf{S_y}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{Y^{-1}}\,\mathbf{F}+\mathbf{F}\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_x}\,\mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{F}\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{f}-f\mathbf{j}) \qquad \text{(VII.14)}$$

Die Diagonalmatrizen $\mathbf{F}$, $\mathbf{X}$ und $\mathbf{Y}$ sind dabei die gleichen wie oben. In Gleichung (VII.13) wurde die Reihenfolge bei der Matrixsumme und den Vektordifferenzen gegen die bisherigen Darstellungen vertauscht, um die Parallelen der Darstellung deutlicher werden zu lassen. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Gleichungen (VII.13) und (VII.14) sind die Verdünnungsfaktorkoeffizienten vor der Kovarianzmatrix $\mathbf{S_x}$ des "geschobenen" Vektors $\mathbf{x}$. Während in (VII.13) alle Einträge mit dem Quadrat des berechneten Verdünnungsfaktors f multipliziert werden, wird in (VII.14) jedes Element $(X^{-1}S_xX^{-1})_{jk}$ der relativen Kovarianzmatrix von $\mathbf{x}$ mit den individuellen Verdünnungsfaktoren f_j und f_k multipliziert. Sind diese alle ungefähr gleich, so wird auch f diesen Wert annehmen. Für "bis auf Verdünnung gleiche" Proben sollten also beide Verfahren ungefähr gleiche Zahlenwerte liefern.

Der andere Unterschied zwischen (VII.13) und (VII.14) ist der verwendete Verdünnungsfaktor f. Obwohl nicht durch verschiedene Indices unterschieden, ist das f in (VII.13) (Lösung der Gleichung VII.7) in der Regel nicht gleich

dem aus (VII.14) (berechnet aus VII.5). Die Gleichungen unterscheiden sich also durch mehr als nur durch die unterschiedlichen Matrizen. Auch hier gilt aber wieder, daß für bis auf Verdünnung gleiche Datenvektoren die berechneten Verdünnungsfaktoren weitgehend identisch sein werden (für $f_j = \text{const.} = f$ sind sie es). Um also nur "bis auf Verdünnung gleiche Proben" zu finden, ist auch das im Abschnitt V.3 beschriebene und in [Mom88] publizierte Verfahren geeignet.

Lediglich für "ungleichere Proben" liefern beide Verfahren verschiedene Ergebnisse. Wegen der Unsymmetrie und der nicht gerechtfertigten Annahme normalverteilter Verdünnungsfaktoren (siehe Abschnitt V.3.3) sollte dann die Mahalanobisdistanz mit Korrekturfaktor bevorzugt werden. Bei gleichen Proben jedoch hat der mittlere Verdünnungsfaktor einen auch heute noch nicht zu unterschätzenden Vorteil: die Berechnung ist einfacher und schneller. Während bei der Ableitung (VII.7) die Nullstelle iterativ berechnet werden muß, läßt sich in (VII.5) die Lösung für f direkt angeben und in das $d^2_{\mathrm{f,red}}$ (VII.10) einsetzen. Zumindest als Startwert für ein Newton-Verfahren bei der Nullstellensuche von (VII.7) ist dieser Wert von f auch bei der Mahalanobisdistanz mit Korrektur von Nutzen.

Die Abbildungen VII.17 und VII.18 illustrieren noch einmal den Unterschied zwischen dem "mittleren Verdünnungsfaktor" und der "Mahalanobisdistanz mit Korrektur". Abbildung VII.17 entspricht dabei weitgehend der Abbildung V.2 aus Kapitel V. Für eine Keramikprobe (Ping 42) und einen ebenfalls im Datensatz vorhandenen CFA-Standard (CFA10) des Pingsdorf-Langerwehe-Datensatzes sind die Unterschiede in d^2 und f für beide Berechnungsverfahren – hier ohne Berücksichtigung von Korrelationen – dargestellt. Bereits für $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red,\,Verd}} > 2$ treten bei der CFA-Probe Abweichungen bis 10 % zwischen beiden Verfahren für die anderen CFA-Proben auf. Bei größeren Werten sind auch die Abweichungen größer. Nur für kleinere Werte von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ stimmen die d^2_{red} beider Verfahren einigermaßen überein. Der "mittlere Verdünnungsfaktor" ist deshalb als Näherung für die korrigierte Mahalanobisdistanz nur für wirklich "ähnliche" Proben mit $d^2_{\mathrm{f,\,(o.K.,)\,red}} < 2$ brauchbar. Um bei "unterschätzten" Streuungen, wie sie bei Gruppen aus wenigen Proben oder bei Einzelproben auftreten, die "nächstähnlichen Proben" zu finden, ist dieser Algorithmus weniger geeignet. Auch der berechnete Verdünnungsfaktor selbst führt beim "mittleren Verdünnungsfaktor" nicht unbedingt auf den minimalen Abstand der beiden Proben im Hyperraum.

Verglichen mit der Abbildung V.2 sind die Abweichungen zwischen $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ und $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ kleiner als zwischen $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$ und $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}$. Dies bedeutet, daß die korrigierte Mahalanobisdistanz auch als Mittelung zwischen den beiden unsymmetrischen Formen des "mittleren Verdünnungsfaktors" betrachtet werden kann. Deutlich wird dies auch aus der Abbildung VII.18, die der Abbildung V.3 entspricht. Der Wert der korrigierten Mahalanobisdistanz für die Proben liegt in fast allen Fällen (Ausnahme: mit "n" bezeichnete Probe) zwischen den beiden aus mittlerem und mittlerem inversen Verdünnungsfaktor ermittelten d^2_{red}-Werten. Für kleine Werte der d^2 liefern alle drei Rechenverfahren fast gleiche Ergebnisse. Sie können alle bis auf Verdünnung innerhalb

der Präzision oder Streuung gleiche Proben eines Datensatzes zu erkennen. Dies gilt auch für Referenzwerte von größeren Gruppen, wie aus den beiden die Amarna-Proben betreffenden Abbildungen V.4 und VII.2 hervorgeht. Sie zeigen nur geringe Differenzen zwischen den Berechnungsverfahren und klassifizieren die gleichen 17 Proben als ähnlich. Abgesehen von den durch die Unsymmetrie verursachten Unsicherheiten beim "mittleren Verdünnungsfaktor" sind bei der Zuweisung zu Referenzgruppen die Ergebnisse des in [Mom88] beschriebenen Verfahrens also durchaus brauchbar.

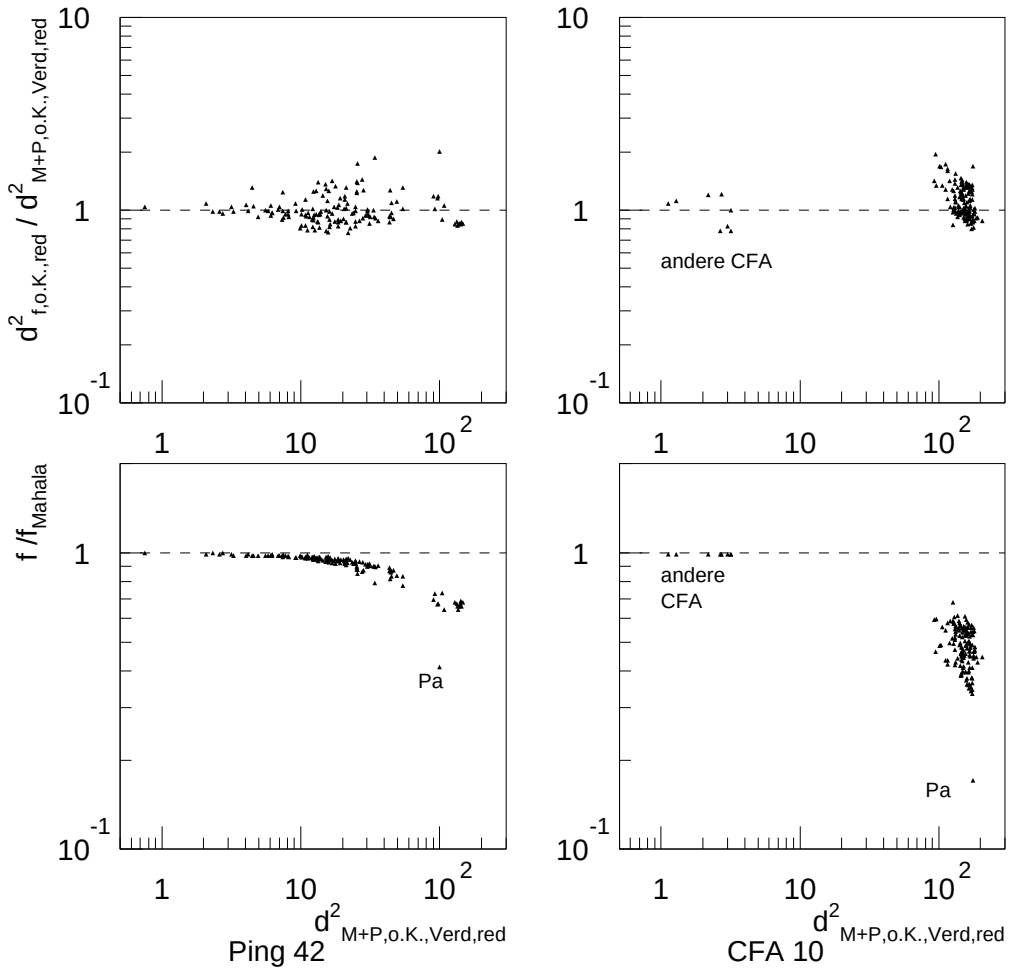

Abbildung VII.17: Vergleich zwischen "mittlerem Verdünnungsfaktor" und "Mahalanobisdistanz mit Korrektur"
Die Darstellung entspricht weitgehend der der Abbildung V.2. Oben ist das Verhältnis von $d^2_{f,o.K.,red}$ (VII.10) zu $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ (VII.11) für alle Proben des Datensatzes, bezogen auf die jeweils angegebene Probe (links Ping 42, rechts CFA 10, eine der Standardproben) gegen $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ aufgetragen. Punkte nahe 1 entsprechen übereinstimmenden Werten. Unten ist das Verhältnis aus mittlerem Verdünnungsfaktor (VII.5) und dem als Korrekturparameter der Mahalanobisdistanz berechneten, hier als $\mathrm{f_{Mahala}}$ bezeichneten Verdünnungsfaktor aufgetragen. Beim Vergleich der Verdünnungsfaktoren fällt sowohl für die Probe aus Pingsdorf als auch für den CFA-Standard die Testprobe aus Paffrath (=Pa) (siehe Abschnitt II.1.2) durch besonders große Abweichungen auf.

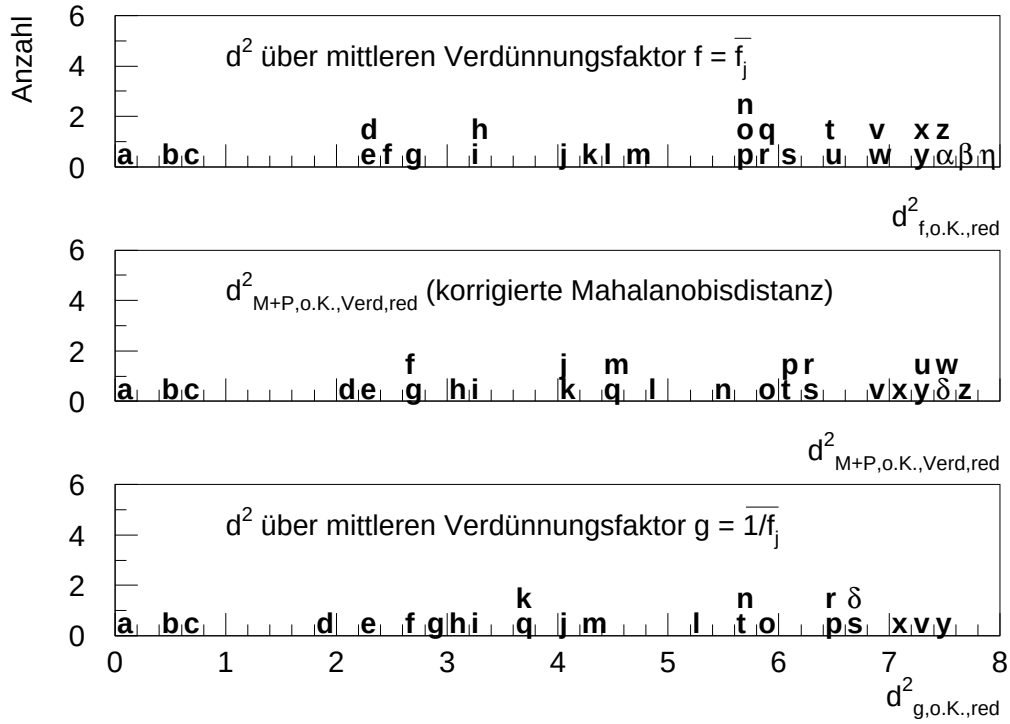

Abbildung VII.18: Vergleich der Histogramme von mittlerem Verdünnungsfaktor und korrigierter Mahalanobisdistanz
Von oben nach unten ist dargestellt: $d^2_{\mathrm{f,\,o.K.,\,red}}$, $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$, $d^2_{\mathrm{g,\,o.K.,\,red}}$. Das erste und das letzte Diagramm sind die gleichen wie die ersten beiden aus Abbildung V.3. Referenzwert ist wieder Probe Ping 42 ("a"). Zur weiteren Erklärung der Darstellung siehe Abbildung V.3.

Kapitel VIII

Praxis: Einige Probleme realer Datensätze

In diesem Kapitel wird noch auf einige Möglichkeiten der zusätzlichen Gruppierungskontrolle eingegangen, die sich durch die Verwendung einer aus dem direkten Vergleich der Daten abgeleiteten Filtermethode ergeben. Dabei handelt es sich weniger um mathematische Feinheiten als vielmehr um vom Gruppierungsverfahren gelieferte qualitative Hilfen zur Entscheidung eines Sachverhaltes. Deren wichtigste ist wohl der Hinweis auf fehlerhafte Daten, meist hervorgerufen durch Kontamination. Daneben werden aber auch die Grenzen des χ^2-Tests bei der Gruppenzuweisung aufgezeigt und noch einmal auf Einzelstücke ("Singles") im Datensatz eingegangen.

VIII.1 Fehlerhafte Daten

Trotz aller Sorgfalt kann es auch beim Einhalten fester Beprobungs-, Vermessungs- und Auswerteverfahren manchmal dazu kommen, daß ein oder mehrere vermessene Konzentrationswerte einer Probe falsch sind. In den meisten dieser Fälle ist eine Kontamination des Probenmaterials dafür verantwortlich, aber auch andere Möglichkeiten wie ein schlichter Datenübertragunsfehler per Hand sind möglich[1]. Proben mit falsch vermessenen Konzentrationswerten werden oft als Singles gruppiert, da der falsche Wert für großes $d^2_{\text{M+P,(o.K.,)(Verd,),red}}$ zu allen anderen Proben sorgt. Die vorgestellten Filterverfahren erlauben jedoch eine weitgehend automatische Erkennung von zweifelhaften Konzentrationswerten: In den Formeln (VII.1) und (VII.2) ist die Bestimmung des Beitrages einer einzelnen Variable zur Gesamtsumme möglich. In der Summenschreibweise (die bisher gegenüber dem übersichlicheren Matrixformalismus vernachlässigt wurde), läßt sich beispielsweise (VII.2) schreiben als:

$$\begin{aligned} & d^2_{\text{M+P, Verd, red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) \qquad \text{(VIII.1)} \\ &= \frac{1}{m-1}\sum_{j=1}^{m}\sum_{k=1}^{m}(fx_j - y_j)\left[(f^2S_x + S_y)^{-1}\right]_{jk}(fx_k - y_k) \\ &= \frac{1}{m-1}\Bigg\{(fx_l - y_l)^2\left[(f^2S_x + S_y)^{-1}\right]_{ll} \end{aligned}$$

[1]Die durchgängige Behandlung aller Zahlenwerte von der Vermessung bis zur endgültigen Auswertung mit dem Computer ist noch nicht in allen Labors etabliert !

$$+2\sum_{\substack{j=1\\ j\neq l}}^{m}(fx_l - y_l)\left[(f^2S_x + S_y)^{-1}\right]_{lj}(fx_j - y_j)$$

$$\left.+\sum_{\substack{j=1\\ j\neq l}}^{m}\sum_{\substack{k=1\\ k\neq l}}^{m}(fx_j - y_j)\left[(f^2S_x + S_y)^{-1}\right]_{jk}(fx_k - y_k)\right\}$$

Aus dieser Zerlegung geht der Beitrag des Elementes l zur Gesamtsumme hervor. Dieser Beitrag kann für jedes Element bestimmt werden. Versuchsweise wird dann das Element mit dem größten Beitrag aus dem Satz der zu berücksichtigenden Elemente entfernt und die Rechnung wiederholt. Wird dabei $d^2_{\mathrm{M+P,(o.K.,)\,(Verd,)\,red}}$ erheblich reduziert, unter Umständen so weit, daß eine Mitgliedschaft der untersuchten Probe zur Referenzgruppe in Frage kommt, so kann eine Kontamination der Probe vermutet werden. Das Verfahren ist nicht auf ein Element beschränkt. Iterativ können mehrere Elemente nacheinander vernachlässigt werden. Wird dann eine Gruppenzugehörigkeit wahrscheinlich, so muß allerdings der Bearbeiter auch aufgrund seiner Erfahrung entscheiden können, ob es sich um einen "echten" Unterschied zu den Gruppenwerten oder eine Kontamination handelt. Beim in Bonn verwendeten Verfahren (siehe Abschnitt I.3) gelangen durch das Formen der Tabletten in einer Presse manchmal Späne der Edelstahllegierung der Presse in die Probe, was zu erratischen Werten von Cr, W und manchmal auch Co führen kann. Die Presse wird darüber hinaus noch für andere Arbeiten verwendet. Deshalb treten bei nicht sehr sauberem Arbeiten insbesondere Kontaminationen mit Seltenen Erden auf. Eine Übersicht über im Bonner Labor mögliche Kontaminationen findet sich in [Hei93].

Ein Beispiel der Kontaminationserkennung ist in Tabelle VIII.1 am Beispiel der Amarna-Proben dargestellt. In den Abbildungen V.4 und VII.2 sind die Proben a, b, h und q (und auch t) noch als nicht zur Referenzgruppe gehörig erkannt worden. Wird jedoch eine mögliche Kontamination in Betracht gezogen, so sind a, b, h und q ebenfalls aus der Argolis. Die Abweichung der Probe t von den Werten der Referenzgruppe ist ohnehin geringer als die der anderen vier Proben, und in [Mom92] werden alle fünf neben den bereits in VII.2 erkannten 17 als aus der Argolis importiert bezeichnet.

Beim Weglassen von nicht mit den Gruppenwerten übereinstimmenden Elementen ist allerdings eine gewisse Vorsicht geboten. Unterscheiden sich die Konzentrationswerte zweier Gruppen in nur wenigen Elementen, so kann dieser Unterschied zwischen den Mitgliedern der verschiedenen Gruppen versehentlich als Kontamination angesprochen werden. Eine recht zuverlässige Methode, dies zu vermeiden, ist das Bilden einer Gruppe aus den in den gleichen Elementen von einer Referenzgruppe abweichenden Proben. Ist diese zweite Gruppe stabil und streuen insbesondere die von der ersten Gruppe abweichenden Elemente innerhalb der zweiten Gruppe nicht sehr stark, so ist ein tatsächlicher Unterschied wahrscheinlich. Kontaminationen mit einem oder mehreren Elementen dagegen führen meist zu völlig unterschiedlichen Konzentrationswerten für die kontaminierenden Elemente, was auch durch stark unterschiedliche Werte von $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,Verd,\,red}}$ ausgedrückt wird (siehe auch Tabellen VIII.1 und VIII.2). In Tabelle VIII.2 wird dies am Beispiel von Proben aus Pingsdorf und Langerwehe

Tabelle VIII.1: Erkennung von erratischen Konzentrationswerten bei der Gruppierung am Beispiel der Amarna-Proben
Auszug aus den in Abbildung VII.2 dargestellten Werten. Angegeben ist jeweils der Wert $d^2_{(\mathbf{S^{-1}},\,\mathrm{red},\,\mathrm{Verd})}$ von der Probe zum Mittelpunkt der Mykene-Referenzgruppe unter Vernachlässigung von 0, 1, 2 und 3 Elementen, die betreffenden vernachlässigten Elemente und die berechneten Verdünnungsfaktoren. Die Proben a, b, h und q sind nach dem Weglassen von Cr bzw. W sicherlich von der gleichen Herkunft wie die Referenzgruppe. Da eine Kontamination mit Cr oder W von Zeit zu Zeit auftritt (siehe Haupttext), ist sie auch bei diesen Proben anzunehmen. Die entsprechenden Konzentrationswerte werden in der weiteren Auswertung dann nicht mehr berücksichtigt und als "nicht vorhanden" betrachtet. Bei der Probe t ist eine Kontamination wohl weniger wahrscheinlich (die Kontamination in Cs ist keine "typische"), allerdings ist auch die Abweichung nicht so groß, als daß eine Zugehörigkeit zur Referenzgruppe von vornherein ausgeschlossen werden müßte.
Die hier als Beispiel mit dargestellten Proben r, s und u weisen auch ohne das Weglassen eines Elements bereits genügend niedrige d^2-Werte auf, um als der Referenzgruppe zugehörig erkannt zu werden. Auch hier aber werden durch die gewählte Darstellung die am meisten zu d^2 beitragenden Elemente noch erkannt, und auch für Probe r könnte noch eine Wolfram-Verunreinigung vermutet werden.
Probe v zeigt, daß für Scherben mit stark von der Referenzgruppe abweichenden Konzentrationsmustern ein Weglassen von mehreren Elementen zwar eine Reduktion von d^2 bewirkt, die Probe aber dennoch als nicht zur Referenzgruppe zugehörig erkannt wird.
In den hinteren Spalten der Tabelle erkennt man, daß die Verdünnungsfaktoren sich bei Weglassen eines Elementes nur dann wesentlich ändern, wenn sich auch d^2 dabei stark ändert. Die gegenüber [Mom92] unterschiedliche Werte erklären sich sowohl durch die Berücksichtigung von 26 (statt dort 14) Elementen als auch durch (hier) die Berücksichtigung von Korrelationen.

	Probe	$d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}}$ bei Vernachl. von n El.				Vernachl. Elemente			Verdünnungsfaktoren			
		0	1	2	3							
a	Amar 1	35.48	1.42	0.78	0.51	W	La	Nd	1.10	1.24	1.21	1.20
b	Amar 2	2.68	1.36	1.05	0.86	Cr	Nd	La	1.00	1.05	1.04	1.03
h	Amar 8	10.14	0.39	0.31	0.28	W	Nd	Ni	0.97	1.01	1.00	1.00
q	Amar 15	2.22	0.87	0.51	0.40	W	Nd	Zn	1.07	1.13	1.12	1.13
r	Amar 16	1.57	0.65	0.25	0.19	W	Nd	Co	1.05	1.08	1.08	1.09
s	Amar 17	1.20	0.82	0.44	0.25	Nd	Cs	U	1.20	1.21	1.21	1.22
t	Amar 18	1.88	1.48	1.06	0.74	Cs	Nd	Zn	1.14	1.13	1.11	1.13
u	Amar 19	0.72	0.37	0.30	0.26	Nd	Cs	Gd	1.07	1.06	1.06	1.06
v	Amar 20	40.72	23.77	17.27	14.20	U	Sc	Zr	1.21	1.02	0.96	0.89

Tabelle VIII.2: Erratische Konzentrationswerte und diskriminerende Elemente, Beispiel Langerwehe und Pingsdorf
Die Darstellung entspricht der der Tabelle VIII.1. Als Referenzgruppe diente Pingsdorf J, ein Auszug aus der Filterung ist dargestellt. Die Proben Ping 6 und Ping 9 sind Mitglieder der Referenzgruppe, bei Ping 7 und 8 liegt eine Yb-Verunreinigung vor. Die Yb-Konzentrationen der beiden Proben betragen 16.81 bzw. 6.26 ppm statt 2.57 ppm in der Referenzgruppe. Die Proben unterscheiden sich damit auch untereinander und bilden keine durch Yb von J unterschiedene Gruppe. Ping 10 ist eine ohnehin unterschiedliche Probe und gehört zu Gruppe d.
Für die Langerwehe-Proben ist nach dem Weglassen von zwei oder drei Elementen eine Mitgliedschaft in der Gruppe J nicht unwahrscheinlich, so daß auch hier eine Kontamination vermutet werden könnte. Allerdings handelt es sich bei den wegzulassenden Elementen ausgerechnet um Cr, Cs, Rb und Th. Wie aus Abbildung VIII.1 hervorgeht, sind dies aber Elemente, die zwischen Gruppe l (zu der die Proben gehören) und J (Pingsdorf) diskrimineren, so daß es sich hier nicht um Kontamination, sondern um echte Unterschiede handelt.

Probe	$d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ bei Vernachl. von n El. 0	1	2	3	Vernachl. Elemente			Verdünnungs-faktoren			
Lgw 27	2.25	1.86	1.52	1.26	Cs	Th	Rb	0.94	0.95	0.94	0.96
Lgw 28	3.18	2.63	2.07	1.74	Cr	Th	Cs	0.94	0.92	0.91	0.92
Lgw 29	2.80	2.32	1.88	1.46	Cs	Th	Rb	0.99	1.00	0.99	1.01
Ping 6	0.83	0.72	0.64	0.57	Eu	Sm	Th	1.02	1.01	1.01	1.02
Ping 7	29.09	0.72	0.59	0.53	Yb	Hf	Sm	0.93	1.00	1.00	1.00
Ping 8	8.50	0.49	0.42	0.37	Yb	Sb	U	0.99	1.05	1.05	1.05
Ping 9	0.29	0.26	0.23	0.20	Eu	Sb	Co	0.96	0.96	0.96	0.96
Ping 10	11.01	8.72	7.37	5.98	Rb	Sc	K	1.07	1.04	1.02	1.00

deutlich.

Die hier beschriebene Methode der Erkennnung von fehlerhaften Daten (oder zumindest des Hinweisens darauf) ist nur mit einem auf direktem Vergleich der Daten basierenden Verfahren (was die Filterverfahren ja sind) möglich (siehe Abschnitt II.4). Da in allen Datensätzen immer wieder fehlerhafte Daten auftreten können, die bei den Methoden des Kapitels II die gesamte Gruppierung beeinflussen, ist dieser Vorteil nicht zu unterschätzen. Sind diese Fehler einmal erkannt, kann zwar auch eine "konventionelle" Methode unter Umständen brauchbare Ergebnisse[2] liefern, aber um die Fehler zu erkennen, wird zunächst eine Gruppierung benötigt, so daß alle weiteren Verfahren dann entweder Bestätigung oder "Spielerei" sind.

VIII.2 Zu berücksichtigende Variablen

Eine der Grundforderungen bei der Herkunftsbestimmung durch multivariate Analysen ist die Vermessung von so vielen chemischen Elementen (Mineralen, Isotopen, etc.) wie möglich. Bei der Analyse des Datensatzes muß zunächst jeder Variablen das "gleiche Gewicht" [Sne73] gegeben werden, da nicht von vornherein klar ist, welche Variablen die entscheidenden bei der Unterscheidung zwischen verschiedenen Gruppen sind. Die Kerngruppenbildung (Abschnitt IV.1) wird daher immer mit allen 25 oder 26 allgemein zur Gruppierung verwendeten Elementen durchgeführt.

Allgemein kann die Verwendung einer großen Anzahl von Variablen jedoch auch zu einer schlechteren Separation führen, wenn viele Elemente gut übereinstimmen und die wenigen stark abweichenden in $d^2_{\mathrm{M+P,\,red}}$ "wegmitteln"[3]. Beispielsweise kann sich eine Probe in zwei (vielleicht diskriminierenden) Elementen um je 4 σ $(= \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2})$ von den Referenzwerten unterscheiden, in den verbleibenden 24 aber jeweils nur um 0.2 σ, also sehr nahe am Mittelpunkt der Referenzgruppe liegen. Die ermittelten Werte von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}$ sind dann 1.27 (alle Elemente), 0.68 (eines der abweichenden Elemente vernachlässigt) und 0.04 (beide vernachlässigt). Selbst bei Berücksichtigung aller 26 Elemente wird die Gruppenmitgliedschaft dieser Probe kaum in Frage gestellt. Um auf solche Fälle noch aufmerksam zu werden, hat sich das ausführlich in [Far77] beschriebene und bereits in Abschnitt III.3 erläuterte Verfahren bewährt, bei dem für die Mitglieder einer Referenzgruppe unabhängig von ihrem $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.,)\,red}}$-Wert noch geprüft wird, welche und wieviele Elemente innerhalb von 1, 2, 3, 4 usw. σ vom Gruppenmittelwert liegen (siehe Tabelle VIII.3).

Ist die Anzahl der in der Rechnung berücksichtigten nicht diskriminierenden Elemente zu groß, kann auch die Separation zwischen zwei Gruppen bei einem Filterprozeß schlechter werden. Abbildung VIII.1 zeigt die elementweisen Anteile von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.}}$ (IV.2, ohne die Normierung auf die Elementanzahl)

[2] Die Ergebnisse des Kapitels II sind allerdings alle auch mit dem bereits auf erkannte Fehler korrigierten Datensatz erzielt. Die Ergebnisse sind dennoch nicht konkurrenzfähig zu denen der Filtermethoden.

[3] Nur der Anschauung halber wird an dieser Stelle mit dem "reinen" Mahalanobisfilter gearbeitet, die Feststellungen gelten natürlich auch für den verdünnungskorrigierten.

Tabelle VIII.3: Kontrolle der Proben innerhalb einer Gruppe über die einzelnen Konzentrationswertabstände in Einheiten der entsprechenden Streuungen.
Die Proben sind ein Teil der Gruppe Langerwehe l. Dargestellt ist die Anzahl der innerhalb 1, 2, 3, und 4 σ vom Gruppenmittelwert liegenden Konzentrationswerte der 25 Gruppierungselemente und von As, Ba, Ca und Na, sowie die Anzahl der Konzentrationswerte, die noch weiter ab liegen (tritt hier nicht auf). Für die mehr als 2σ abweichenden Werte werden die Elemente mit angegeben, in der ersten Zeile die nach oben, in der zweiten die nach unten abweichenden Werte. Folgen die normierten Elementkonzentrationen bezogen auf den Gruppenmittelwert tatsächlich einer Normalverteilung für eine Probe (siehe Abschnitt III.3), so sollten nicht mehr als 1 – 2 Elemente (= 5% von 29 hier angezeigten Werten) außerhalb der 2-σ-Umgebung liegen.
Der im Text beschriebene Fall der sehr starken Abweichung einzelner Elemente tritt nicht auf. Allerdings ist – analog dem mit dagestellten Wert von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ – eine unterschiedlich gute Übereinstimmung mit den Gruppenmittelwerten zu erkennen. Während Lgw 19 nahe dem Gruppenmittelpunkt liegt, ist Lgw 18 die am weitesten davon ab liegende Probe der Gruppe überhaupt. Lgw 16 stellt einen "Idealfall" des Tests dar ($\approx 2/3$ der Werte $\leq 1\sigma$, nur ein Wert $> 2\sigma$). Bemerkenswert sind die Proben Lgw 12 und 14, die beide in Fe und As nach oben abweichen. Wäre – trotz kleinem Wert von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ – diese Abweichung stärker, könnte bereits eine Separation durch zu viele mit der Gruppe übereinstimmende Elemente verdeckt werden.

Probe	Elemente innerhalb $n\sigma$ 1	2	3	+ / –	4	+ / –	> 4	+ / –	$d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$
Lgw 12	20	7	2	Fe, As					1.09
Lgw 14	17	10	2	Fe, As					1.35
Lgw 16	21	7	1	Na					0.57
Lgw 18	14	11	2	Hf, U	2	Zn La			1.69
Lgw 19	28	1							0.25

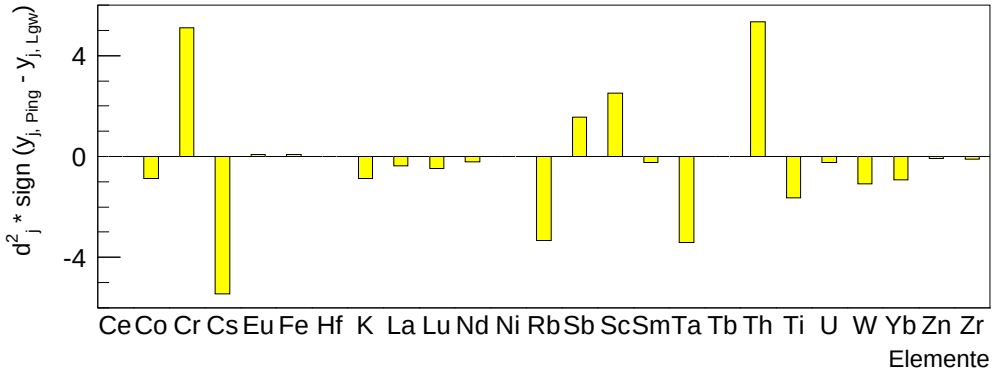

Abbildung VIII.1: Elementweise Beiträge zur quadratischen Mahalanobisdistanz zwischen den Gruppen Langerwehe l und Pingsdorf J
Die Darstellung entspricht dem oberen Teil von Abbildung VII.14. Im Gegensatz zu dort sind hier die über den Verdünnungsfaktorfilter ermittelten, in Tabelle A.5 enthaltenen Gruppen dargestellt. Besonders unterschiedliche Konzentrationswerte in beiden Gruppen weisen Cr, Cs, Rb, Sc, Ta und Th auf. Die Werte von Ce, Eu, Fe, Hf, Ni, Tb, Zn und Zr sind innerhalb der Streuung in beiden Gruppen gleich.

zwischen den Gruppen Langerwehe l und Pingsdorf J. Die gesamte (reduzierte) Mahalanobisdistanz beträgt 1.36, was auf eine nicht besonders gute Gruppenseparation hindeutet. Diskriminierende Elemente sind hauptsächlich Cr, Cs, Rb, Sc, Ta und Th. Die Werte von Ce, Eu, Fe, Hf, Ni, Tb, Zn und Zr stimmen innerhalb ihres Streuungsbereiches fast überein. Die Entscheidung, zu welcher Gruppe eine Probe gehört, sollte deshalb insbesondere auf der Basis der zuerst genannten Elemente vorgenommen werden. Die erwähnten 8 Elemente mit gleichen Konzentrationsbereichen in beiden Gruppen sorgen nur für eine Reduktion des $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Wertes für Proben auch bezüglich der Gruppe, zu der sie nicht gehören.

Die Abbildung VIII.2 zeigt die Ergebnisse der Filterung sowohl mit allen 25 als auch mit nur 17 Elementen. Das Weglassen der nicht diskriminierenden Elemente sorgt für eine entscheidend verbesserte Gruppentrennung. Die der Gruppe l "nächstliegenden" Probe aus Pingsdorf, Ping 26 und Ping 47, weisen $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Werte von 2.08 bzw. 2.15 auf. Werden die acht Elemente weggelassen, steigt dieser Wert auf 3.11 bzw. 2.95. Ein Argument für die Zugehörigkeit nach Pingsdorf ist auch die Abweichung der Proben von den Langerwehe-Werten insbesondere in den zwischen beiden Gruppen unterscheidenden Elementen Th, Cr, Cs und Ta. Die gesamte (reduzierte) Mahalanobisdistanz zwischen beiden Gruppen beträgt statt 1.36 nach Weglassen der 8 Elemente 1.98, damit ist eine bessere Trennung gewährleistet.

Die hier diskutierten Beispiele zeigen, daß zwar die Vermessung so vieler Variablen wie möglich weiterhin wünschenswert ist, die unkritische Betrachtung dieser Variablen während des Gruppierungsprozesses aber die Herkunftsbestimmung erschweren kann. Auch einige der in Kapitel II vorgestellten Verfahren, insbesondere die dimensionsreduzierenden und die Diskriminanzanalyse, verfol-

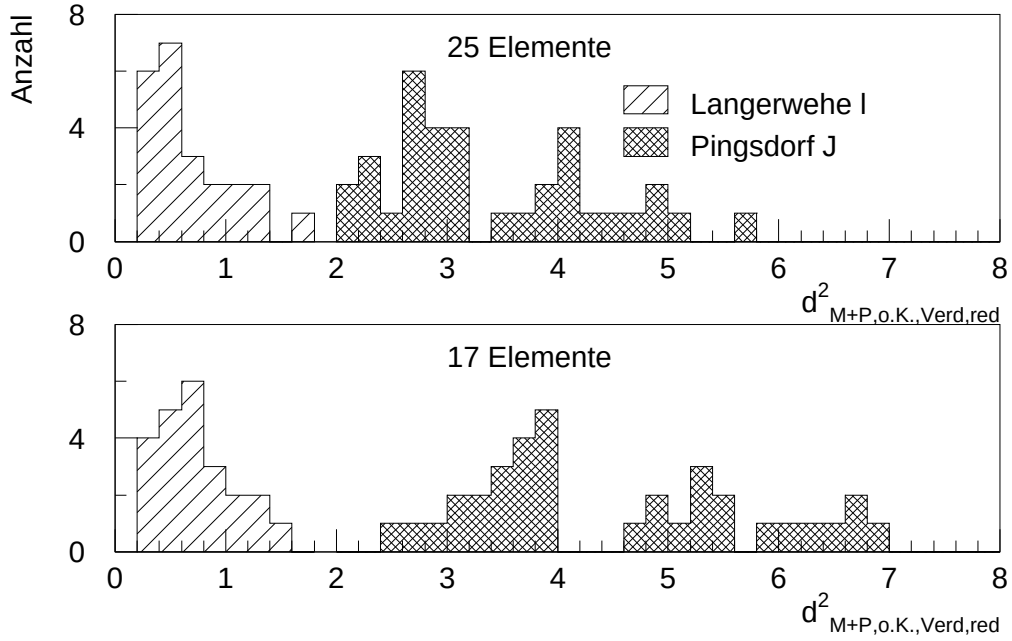

Abbildung VIII.2: Verbesserung der Gruppenseparation durch Weglassen von Elementen
Die Darstellung entspricht der der Abbildung VII.15. Als Referenzgruppe dient Langerwehe l (23 Proben) aus dem Abschnitt VII.3, zusätzlich sind alle 35 Proben der Gruppe Pingsdorf J mit dargestellt. Zwar sind die Gruppen auch getrennt, wenn alle 25 zur Verfügung stehenden Gruppierungselemente (siehe Abschnitt I.3) berücksichtigt werden (oben), aber die Trennung wird erehblich besser, wenn auf die in beiden Gruppen in ungefähr gleiche Konzentration vorliegenden 8 Elemente Ce, Eu, Fe, Hf, Ni, Tb, Zn und Zr bei der Berechnung von $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K,\,Verd,\,red}}$ verzichtet wird (unten).

gen das Ziel einer geeigneten Variablenauswahl. Im Gegensatz zu hier gehen sie aber vom gesamten Datensatz aus. Eine Vernachlässigung der gleichen Elemente wie oben ist schon beim Vergleich von Langerwehe l mit einer anderen Gruppe des Datensatzes sinnlos. Beispielsweise separieren Ce, Ni und Tb die Gruppen Langerwehe l und m durchaus, wie aus der Tabelle A.5, Anhang A.3 hervorgeht. Darüber hinaus sollten beim Filterprozeß nur dann Elemente weggelassen werden, wenn bereits klar ist, daß die Probe zu einer der in Frage kommenden Gruppen gehört und in zwischen den Gruppen nicht unterscheidenden Elementen mit allen Gruppen übereinstimmt. Sonst nämlich kann es sein, daß eine sich durch gerade diese Elemente unterscheidende Probe versehentlich irgendeiner Gruppe zugewiesen wird. Dies ist das bereits in den Abschnitten II.3 und III.7 behandelte Problem auch der Gruppenzuweisung über die Diskriminanzanalyse durch anfängliches Weglassen von Variablen. Erst, wenn sicher eine von mehreren Gruppen in Frage kommt, sollte dieses Verfahren daher praktiziert werden.

Das hier beschriebene Verfahren eignet sich auch, um innerhalb einer Gruppe Unterstrukturen aufzuspüren (siehe Abschnitt IV.4). Ist eine Gruppe genügend groß ($\geq$ 20 Scherben, nur dann ist die Frage einer Unterteilung sinnvoll), und zeigen innerhalb der Gruppe mehrere Proben Abweichungen in den gleichen Elementen, so können diese versuchsweise als separate Gruppe behandelt und unter Weglassen einiger für alle Scherben der ursprünglichen Gruppe identischen Elementen gegen den Rest der Gruppe verglichen werden. Wird dabei eine stabile Struktur gefunden, kann es sich um eine Untergruppe handeln. Allerdings sollte es sich immer um wenigstens 5 Scherben und mehr als ein differierendes Element handeln ("one date is no date"), um zufällige Datensatzstrukturen nicht überzuinterpretieren. Dies gilt insbesondere, wenn die betreffenden Proben alle in derselben Meßreihe vermessen wurden, um sogenannte "Batch-Differenzen" (z.B. zufällig verunreinigte Standards einer Meßreihe) auszuschließen (siehe auch die Bemerkung im Anhang A.2). So werden z. B. Lgw 12 und 14 (siehe Tabelle VIII.3) sowie Lgw 34 (dort nicht dargestellt) *nicht* als Untergruppe in Langerwehe l betrachtet, weil es sich einfach um zu wenige Proben handelt und überdies Eisen der einzige wirklich meßbare Unterschied ist[4].

Alle hier diskutierten Probleme können auch bei größeren Gruppen, die das Einbeziehen von Korrelationen gestatten, auftreten. Es muß aber gesagt werden, daß die dargestellten Schwierigkeiten insgesamt eher selten anzutreffen sind. Sie wurden hauptsächlich diskutiert, um die Grenzen der Filtermethoden gegen den "direkten Vergleich" der Daten (Abschnitt II.4) abzustecken. Nicht zuletzt wegen dieser Schwierigkeiten allerdings wurde von Perlman [Mom01] und den aus seiner Schule hervorgegangenen Arbeitsgruppen der direkte Vergleich und nur das in [Far77] beschriebene Verfahren lange bevorzugt. Die Beispiele zeigen aber auch, daß bei den Filtermethoden genügend Überwachungsmöglichkeiten bestehen, so daß kritische Fälle erkannt und dann durch geeignete Maßnahmen gehandhabt werden können.

[4] Arsen wird nicht zur Gruppierung herangezogen, siehe Abschnitt I.3.

VIII.3 Einzelstücke ("Singles")

Bereits mehrfach erwähnt wurden Proben, die bei irgendeiner Art der Gruppierung keiner Referenzgruppe zugewiesen werden können. Bei Gruppierungsmethoden des Kapitels II, die vom gesamten Datensatz ausgehen, können diese Proben erhebliche Schwierigkeiten verursachen, wie dort bereits diskutiert wurde. Für manche Verfahren ist es daher sinnvoll, diese Einzelstücke oder "Singles" aufzuspüren, aus dem Datensatz zu entfernen und erst anschließend mit der eigentlichen Gruppierung zu beginnen, ein nicht sehr befriedigendes Verfahren.

Von Filtermethoden werden Singles mehr oder weniger ignoriert. Sie werden beim Filtern nicht mit ausgewählt. Wird ein Einzelstück als Referenzwert vorgegeben, so finden sich keine anderen ähnlichen Proben. Das entsprechende Einzelstück kann keiner Referenzgruppe und keinem Herkunftsort zugewiesen werden. Unter Umständen ist man später überrascht, seinen chemischen Fingerabdruck in einer anderen Studie wiederzufinden[5]. Handelt es sich aber um eine wie auch immer geartete komplexere Form der Kontamination, die mit den Mitteln des Abschnitts VIII.1 nicht erkannt wird, so bleibt die Probe in aller Regel eine nicht zuweisbare Scherbe.

Jedoch ist es gerade bei Ofenverfüllmaterial unwahrscheinlich, daß mehr als nur eine oder zwei Proben nicht am Ort nach einem dort verwendeten Rezept hergestellt sind, das sich auch in anderen Scherben findet. Hier muß beim Auftreten von Einzelstücken entweder auf eine Inhomogenität im verarbeiteten Material, unter Umständen bedingt durch zu geringe Probenmenge oder Inhomogenitäten in der Probe, geschlossen werden. Auch eine zu geringe Streuung der Gruppen (siehe Abschnitt IV.4) ist möglich. Die Vergrößerung der Gruppenstreuung (um die meisten Einzelstücke doch noch zu Mitgliedern irgendeiner Gruppe zu machen) ist jedoch sinnlos, da dann auch Proben benachbarter Referenzgruppen als Mitglieder der betreffenden Gruppe angesprochen werden. Die Alternative, dann mehrere Referenzgruppen zu vereinigen, führt oft zur Bildung einer großen Gruppe, die den größten Teil des betrachteten Datensatzes umfaßt und auch archäologisch keinen Sinn mehr ergibt. Auf dieser Basis wäre dann eine Herkunftsbestimmung durch Multielementanalysen nicht mehr möglich.

Alternativ dazu kann aber mit den hier entwickelten Methoden für jedes Einzelstück zumindest die "wahrscheinlichste" Gruppe $\mathbf{y}$, für die $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.),\,Verd,\,red}}(\mathbf{x}_{\mathrm{Einzelstück}}, \mathbf{y})$ am kleinsten wird, bestimmt werden. Da nach den Daten die Probe "anders" ist als die in der Referenzgruppe zusammengefaßten Proben, ist eine "vielleicht"-Zuweisung lediglich aufgrund anderer (z. B. archäologischer) Indizien, die die Zugehörigkeit zu einer der Gruppen fordern, noch sinnvoll. Dabei muß aber immer klar sein, daß das betreffende Einzelstück unter Umständen anhand seines chemischen Fingerabdruckes zu einer anderen, im Datensatz nicht vorhandenen Gruppe gehören kann.

Tabelle VIII.4 zeigt für die Probe Ping 2 die $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Werte der in Abschnitt VII.3 gebildeten Gruppen des Testdatensatzes. Aufgrund der Wer-

[5] Die beiden römerzeitlichen Bonner Scherben Bonn 106 und 116 sind ein Beispiel dafür, sie passen nicht zu den in [Mom91c] beschriebenen Gruppen aus Bonner Ofenverfüllmaterial, obwohl sie dort gefunden wurden. Erst in Langerwehe und dort in einer ganz anderen Zeit (hochmittelalterlich – frühneuzeitlich) taucht ihr chemischer Fingerabdruck erneut auf.

te in der Tabelle erkennt man eine Abweichung von der Gruppe J in Hf, Zr und U. Dies ist keine typische Kontamination, sondern deutet eher auf eine Inhomogenität im Scherben selbst hin. Vielleicht wurde ein großes Magerungskorn getroffen, worauf die gegenüber J höheren Werte an Zr und Hf hindeuten. Beide Elemente sind in der Kölner Bucht eher in der Magerung als in den Tonbestandteilen selbst zu finden (siehe Abschnitt VII.2.4). Bereits aus der Abbildung VIII.2, oben, geht hervor, daß es viele Pingsdorfer Proben gibt, die kleinere $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Werte bezüglich der Langerwehe-Gruppe l aufweisen. Auf der Basis der in der Tabelle dargestellten Werte allein ist die Zuweisung zu J daher nicht gerechtfertigt. Lediglich mit der angeführten Argumentation, die aber auf unbewiesenen Vermutungen basiert, ist eine Gruppenzugehörigkeit zu J "möglich".

Diese Argumentation läßt sich für mehrere Pingsdorf-Einzelstücke durchführen. Sowohl Ping 2, Ping 45 und Ping 65 könnten zu Pingsdorf J, Ping 62 zu Pingsdorf L gehören. Dabei treten allerdings Mehrdeutigkeiten auf, da bei Weglassen anderer, ebenfalls möglicher Elemente Ping 65 auch zu L gehören kann. Dies zeigt die Gefahren eines solchen Vorgehens. Auch die beiden Pingsdorfer Gruppen R und S mit ihren nur wenigen Mitgliedern können eher zufällige Ansammlungen von mehreren Einzelstücken sein. Ein Vereinigen einer dieser Gruppen mit L oder J aber sorgt für zu große Streuungen und damit für keine klare Trennung zu Langerwehe mehr.

Der Grund kann eine starke Abweichung von der beim Filtern zumindest implizit angenommenen mehrdimensionalen Normalverteilung der Variablen sein. Diese Annahme läßt sich aber teilweise umgehen, wenn statt eines mehrere Gruppenzentren und die "Mehrkomponentenmethode" des Abschnittes VI.3.2 verwendet werden. Eine genaue Untersuchung dieses Vorgehens bleibt allerdings einer zukünftigen Arbeit vorbehalten.

Insgesamt läßt sich mit den Filtermethoden und dem in Abschnitt VIII.1 angegebenen Verfahren der Anzeige von abweichenden Elementen oft auch ein Grund für die Abweichung der Konzentrationswerte eines Einzelstücks suchen. Die darauf aufgebauten Vermutungen allerdings lassen sich mit der bereits durchgeführten Multielementanalyse selbst nicht beweisen. Entweder begnügt man sich mit einer Vermutung, oder es muß eine alle Arbeitsgänge umfassende Nachmessung angestellt werden, wenn das betreffende Stück wichtig ist.

Tabelle VIII.4: Zuweisungstests für ein Einzelstück
Aufgeführt sind die $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$-Werte aller 13 im Datensatz vorliegenden Gruppen bezüglich der Probe Ping 2. Die Darstellung entspricht den Tabellen VIII.1 und VIII.2. Angesichts der dargestellten Werte scheint eine Zugehörigkeit von Ping 2 zu Ping-J möglich, allerdings sind die Werte von Hf und Zr wahrscheinlich keine Kontamination (siehe Text).

Gruppe	$d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$, bei Vernachl. von n El.				Vernachl. Elemente			Verdünnungs-faktoren			
	0	1	2	3							
Lgw-k	13.64	10.64	8.86	8.16	Th	Hf	Sc	0.96	0.92	0.90	0.88
Lgw-l	8.65	6.22	5.28	4.33	Hf	Th	Zr	0.99	0.96	0.94	0.93
Lgw-m	9.55	5.99	4.91	4.07	Th	Co	U	1.13	1.09	1.10	1.08
Lgw-n	14.99	11.87	8.39	7.03	Sm	Eu	Hf	0.97	1.00	1.03	1.02
Lgw-o	55.19	29.93	26.00	23.75	Cs	Sc	Fe	1.14	1.08	1.02	1.05
H	9.09	7.78	6.34	5.30	Co	Eu	Sm	0.95	0.96	0.98	0.99
Ping-J	3.53	2.34	1.48	1.34	Hf	Zr	U	1.00	0.98	0.97	0.96
Ping-K	10.83	9.30	8.23	7.30	Eu	Co	Zn	1.10	1.12	1.13	1.14
Ping-L	7.56	6.86	6.27	5.86	Eu	Rb	Hf	0.95	0.96	0.95	0.94
Ping-R	35.65	22.10	16.97	13.15	Hf	U	Eu	0.92	0.88	0.85	0.88
Ping-S	18.61	15.39	12.72	9.54	Hf	Eu	Sm	0.87	0.85	0.87	0.90
Brhl-b	12.31	10.28	9.32	8.06	Sm	U	Th	0.91	0.93	0.91	0.89
Brhl-d	15.70	11.16	7.94	5.88	Rb	Cs	Sc	1.09	1.06	1.02	1.00

Kapitel IX

Logarithmen

Dieses Kapitel erläutert die notwendigen Modifikation, um die bisher entwickelten Methoden statt auf Rohdaten auf logarithmierte Konzentrationswerte anzuwenden. Zunächst wird die Motivation für die Verwendung von logarithmierten Werten erläutert, dann die entsprechenden Filter-Formeln angegeben und in einem separaten Abschnitt noch auf eine Verwandtschaft der logarithmischen Form der verdünnungskorrigierten Filter mit einer Methode zur statistischen Analyse von Daten, die einer Summenbedingung unterliegen, eingegangen.

IX.1 Einführung

Bereits im Abschnitt II.5 wurde darauf hingewiesen, daß in vielen Labors die gemessenen Konzentrationswerte der einzelnen Proben vor einer Gruppierung zunächst logarithmiert werden, um Werte und Streuungen vergleichbarer Größenordnung zu erhalten. Wird anhand dieser (logarithmierten Konzentrations-)Werte gruppiert, so gehen etwa bestehende Annahmen über Verteilungen der Daten auf die Logarithmen über.

Die in Kapitel II vorgestellten Verfahren legen keine wie auch immer geartete Form einer Verteilung der Konzentrationswerte im gesamten Datensatz zugrunde. Lediglich die mit Innergruppenvarianzen operierenden partitionierenden Clusterverfahren, die Diskriminanzanalyse und die Ward-Methode (ein hierarchisches Clusterverfahren) optimieren Quadratsummen und gruppieren die Daten deshalb bevorzugt in Gruppen mit normalverteilten Konzentrationswerten. Werden diese Verfahren mit den Logarithmen der Konzentrationswerte durchgeführt, sind demzufolge Gruppen zu erwarten, bei denen eher die Logarithmen der Konzentrationswerte normalverteilt sind.

Die letztendlich auf χ^2 (oder T^2)-Tests beruhenden Filterverfahren implizieren ebenfalls eine Normalverteilung der Konzentrationswerte eines Elementes innerhalb einer Referenzgruppe. Durch die Darstellung der $d^2_{\mathrm{M+P,\,(o.K.),\,(Verd,)\,red}}$-Werte in einem Histogramm und die gegenüber der exakten χ^2-Verteilung variabel handhabbare Abschneidegrenze werden allerdings keine streng normalverteilten Daten vorausgesetzt, die Grundannahme jedoch bleibt bestehen.

Wird nun statt der Daten selbst mit ihren Logarithmen gearbeitet und für sie eine Normalverteilung vorausgesetzt, erhält man für die Daten selbst eine schiefe Verteilung. Deren Eigenschaften werden in [Ait57] ausführlich dargelegt. Daten, deren Logarithmen normal verteilt sind, heißen *lognormal verteilt*. Wegen der Transformation $x \longrightarrow \log x$ müssen lognormal verteilte Daten strikt positiv sein. Diese Bedingung wird von Konzentrationsdaten automatisch erfüllt,

sofern die Nachweisgrenze beliebig klein ist. Ob Konzentrationswerte jedoch eher normal oder eher lognormal verteilt sind, oder ob sie eine noch andere Verteilung aufweisen, hängt offenbar von der betrachteten Grundgesamtheit und der Meßpräzision ab. [Ahr54] findet die Lognormalverteilung als "fundamentales Gesetz der Geochemie" bei der Betrachtung von magmatischen Gesteinen. [Ait57] begründet theoretisch eine Lognormalverteilung für positive Variablen, deren Änderung mit der Zeit ein zufälliger Anteil ihres augenblicklichen Wertes ist[1]. Für Keramik gibt es sowohl Vorschläge über die Annahme von eher normal verteilten Konzentrationswerten [Pic75] [Far77] (bei letzterer implizit, siehe Abschnitt III.3), als auch eher lognormal verteilten , z. B. [Bie76]. [Pol86] bemerkt, daß eine Annahme normal verteilter Haupt- und lognormal verteilter Spurenelemente sinnvoll sein könnte. Da die Lognormalverteilung bei der Rücktransformation in die ursprünglichen Koordinaten einen Ausläufer zu höheren Werten hin aufweist (siehe z. B. [Ait57]), sind Datensätze, die ebenfalls eine derartige Struktur zeigen, nach einer logarithmischen Transformation oft symmetrischer und werden manchmal allein aufgrund dieser Eigenschaft als eher lognormal verteilt bezeichnet. [Kha87] vergleicht die aus den höheren Momenten einer Verteilung berechneten Werte Schiefe und Spitzung (Kurtosis)[2] mit denen von Normal- und Lognormalverteilung und schließt aufgrund der größeren Nähe zu den Werten der Lognormalverteilung auf eher lognormal verteilte Daten ihres Datensatzes.

Allerdings muß die Gesamtverteilung eines Datensatzes nicht notwendigerweise auch die innerhalb einer Referenzgruppe sein. Vor Beginn der Gruppierung ist zunächst überhaupt nicht bekannt, welcher Verteilung die Konzentrationswerte innerhalb der (noch unbekannten) Referenzgruppen folgen. Untersuchungen an mit Filterverfahren etablierten Gruppen zeigen, daß bei relativen Streuungen der Konzentrationswerte von weniger als 10 % der Unterschied zwischen der Annahme einer Normal- und einer Lognormalverteilung vernachlässigbar ist [Bei91]. Sind die Streuungen für ein Element wesentlich größer, so rührt das meist von großen Meßfehlern nahe der Nachweisgrenze her. Dann sind die Verteilungen tatsächlich oft schief mit einem Ausläufer nach oben, weil nach unten Null den Wertebereich begrenzt. Inwieweit aus derartigen Daten aber auf eine bestimmte Form der Verteilung geschlossen werden kann, ist eher fraglich.

IX.2 Filter für Logarithmen

Die Formeln der Kapitel III – VII sind auf der Basis von Normalverteilungen entwickelt. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, den gleichen Formalismus auch für Lognormalverteilungen zu entwickeln und diesen zu verwenden, wenn die Lognormalverteilung gegenüber der Normalverteilung den Vorzug erhalten soll.

Zunächst werden folgende Bezeichnungen eingeführt:

$$\mathbf{lx} \;:=\; \log \mathbf{x}$$

[1] Derartige Prozesse könnten bei der Elementmusterveränderung beispielsweise durch Auswaschung innerhalb einer Tonlagerstätte eine Rolle spielen.

[2] Zur Berechnung dieser Werte siehe z. B. [Ken69] oder [Abr72].

$$= \begin{pmatrix} \log x_1 \\ \vdots \\ \log x_m \end{pmatrix}$$

ist der Vektor der logarithmierten Konzentrationswerte von $\mathbf{x}$, entsprechend ist $\mathbf{ly}$ definiert. $\mathbf{S_{lx}}$ und $\mathbf{S_{ly}}$ kennzeichnen die Kovarianzmatrizen von $\mathbf{lx}$ und $\mathbf{ly}$. Dabei wird $\mathbf{S_{lx}}$ über Fehlerfortpflanzung berechnet, wenn $\mathbf{x}$ ein Datenvektor einer Einzelprobe mit in $\mathbf{S_x}$ enthaltenen quadratischen Meßfehlern ist:

$$\mathbf{S_{lx}} = \mathbf{X^{-1}}\,\mathbf{S_x}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{X^{-1}}\,.$$

($\mathbf{X}$ ist die Diagonalmatrix, gebildet aus den Einträgen von $\mathbf{x}$, siehe Abschnitt V.3.) Diese Umrechnung gilt *nicht* für aus lognormal verteilten Daten ermittelte Gruppenstreuungen. Die Zusammenhang zwischen dem Mittelwert und der Streuung des Logarithmus' einer lognormal verteilten Variable w und den entsprechenden Werten der Variable selbst sind in [Ait57] gegeben:
Ist

$$f(\log w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2_{\log w}}}\, e^{-\frac{(\log w - \overline{\log w})^2}{2\sigma^2_{\log w}}} \tag{IX.1}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte für die normal verteilten Logarithmen von w, so ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für w selbst gegeben durch

$$f(w) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi\sigma^2_{\log w}}}\, e^{-\frac{(\log w - \overline{\log w})^2}{2\sigma^2_{\log w}}}\,. \tag{IX.2}$$

(Das f in diesen beiden Formeln hat nichts mit dem Verdünnungsfaktor der anderen Kapitel zu tun. Allgemein ist es jedoch üblich, Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen mit f zu kennzeichnen.)

Der Erwartungswert $\overline{w}$ und die Varianz σ^2_w der Lognormalverteilung (IX.2) hängen mit den entsprechenden Werten für $\log w$ wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} \overline{w} &= e^{\overline{\log w} + \frac{1}{2}\sigma^2_{\log w}} \\ \sigma^2_w &= \overline{w}^2\left(e^{\sigma^2_{\log w}} - 1\right) \end{aligned} \tag{IX.3}$$

Die Rückrechnung von auf mehr als einer Variablen basierenden Größen (z. B. Korrelationskoeffizienten) gestaltet sich erheblich schwieriger [Ait86].

Im folgenden wird bei der Behandlung der Filterverfahren für logarithmierte Daten von den Größen $\mathbf{lx}$, $\mathbf{ly}$ sowie $\mathbf{S_{lx}}$ und $\mathbf{S_{ly}}$ ausgegangen, wobei – soweit es sich um Gruppenwerte handelt – dies die entsprechenden Erwartungswerte der Logarithmen sind und nicht durch eine Umkehrtransformation von (IX.3) aus mit den Konzentrationswerten selbst berechneten Werten hervorgegangene Größen.

Für den reinen Mahalanobisfilter (IV.1) bzw. (VII.1) ist die Übertragung auf Logarithmen einfach. Statt der Differenz der Werte selbst in Einheiten ihrer Streuungen wird dies auf die Logarithmen übertragen, und (VII.1) geht für Logarithmen über in

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m}\,{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lx}-\mathbf{ly})\left(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}}\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{lx}-\mathbf{ly})\,. \tag{IX.4}$$

Die Form ohne Berücksichtigung von Korrelationen lautet dabei als Summe explizit ausgeschrieben:

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Log,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\frac{(\log x_j - \log y_j)^2}{\sigma^2_{\log x_j} + \sigma^2_{\log y_j}} \tag{IX.5}$$

Zur Berücksichtigung von Verdünnungen ist eine Vorüberlegung gemäß [Har76] erforderlich: Der Effekt der Verdünnung läßt sich nicht ohne weiteres in den Raum der logarithmierten Konzentrationen übertragen. Verdünnung bedeutet, daß die Konzentrationswerte selbst um einen gemeinsamen Faktor verschoben werden, nicht deren Logarithmen. Für letztere bedeutet dies vielmehr die Einführung eines additiven Terms, und analog zu

$$\mathbf{x_0} \longrightarrow \mathbf{x} = f^{-1}\mathbf{x_0}$$

ist die Transformation

$$\mathbf{lx_0} \longrightarrow \mathbf{lx} = \mathbf{j}\log f^{-1} \;+\; \mathbf{lx_0}\,.$$

$\mathbf{j}$ ist dabei wieder der Vektor mit Einsen als Einträgen in allen Komponenten. Zu jeder Komponente des ursprünglichen Vektors mit den Logarithmen der Konzentrationseinträge wird also der gleiche Term addiert. Die Berücksichtigung von Verdünnungen wird bei Verwendung von Logarithmen erheblich einfacher, da (gemäß Kapitel VI) die in

$$\begin{aligned} & d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \\ &= \frac{1}{m-1}\,{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{j}\log f + \mathbf{lx} - \mathbf{ly})\left(\mathbf{S_{lx}} + \mathbf{S_{ly}}\right)^{-\mathbf{1}}(\mathbf{j}\log f + \mathbf{lx} - \mathbf{ly}) \end{aligned} \tag{IX.6}$$

einzusetzende Lösung von

$$\frac{\partial}{\partial f} d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = 0 \tag{IX.7}$$

direkt bestimmt werden kann:

$$\log f = \frac{{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,(\mathbf{S_{lx}} + \mathbf{S_{ly}})^{-\mathbf{1}}\,(\mathbf{ly} - \mathbf{lx})}{{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,(\mathbf{S_{lx}} + \mathbf{S_{ly}})^{-\mathbf{1}}\,\mathbf{j}}\,. \tag{IX.8}$$

Dies ist eine konventionelle Kleinste-Quadrate-Lösung. Im Gegensatz zum Kapitel VII und den im Kapitel VI diskuiterten allgemeinen Formen müssen hier die Kovarianzmatrizen nicht mit transformiert werden. Im Raum der Logarithmen der Konzentrationswerte stellt die Verdünnung eine reine Translation dar, die auf die Streuung von $\mathbf{lx}$ keinen Einfluß hat. Dies ist auch anschaulich klar, da es sich bei $\mathbf{S_{lx}}$ (im wesentlichen, s.o.) um die (quadratischen) relativen Streuungen von $\mathbf{x}$ handelt, die ebenfalls invariant unter einer Verdünnungstransformation sind. Gegenüber der in Kapitel VII angegebenen Form (VII.2) kann (IX.6) wegen der explizit angebbaren Lösung für f so geschrieben werden,

daß in den Vektoren des Skalarproduktes nur noch $\mathbf{lx}$ und $\mathbf{ly}$ stehen und die Verdünnungskorrektur selbst im Matrixausdruck erfolgt:

$$
\begin{aligned}
& d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \qquad\qquad \text{(IX.9)}\\
& = \frac{1}{m-1}\,{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lx}-\mathbf{ly})\times \\
& \quad ((\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1} - ({}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}\mathbf{j})^{-1}(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}\mathbf{J}(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}) \\
& \quad \times(\mathbf{lx}-\mathbf{ly})\,.
\end{aligned}
$$

Die Herleitung dieses Ausdruckes findet sich mit anderen Rechnungen für dieses Kapitel im Anhang B.3.

In der Praxis besteht kein allzu großer Unterschied zwischen der Verwendung von Rohdaten- und Logarithmen-Filter. Die Abbildung IX.1 zeigt den Vergleich beider Filter anhand der Histogrammdarstellung für die Amarna-Proben. Die zugrunde liegenden Referenzwerte wurden dabei einmal aus den Rohdaten und zum anderen über die Logarithmen berechnet. Oben ist der Vergleich der "reinen" Mahalanobisdistanzen (VII.1) und (IX.4) dargestellt, unten die auf Verdünnung korrigierten Formen (VII.2) und (IX.6). Für Proben mit kleinen Werten von $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Log,)\,(Verd,)\,red}}$ liefern beide Filter fast identische Werte. Allerdings werden mit dem Logarithmen-Filter und der "reinen" Mahalanobisdistanz noch zwei Proben mehr (d und g) als zur Gruppe zugehörig betrachtet, dafür muß die Zugehörigkeit der Probe m nach den Werten des Logarithmen-Filters nun bezweifelt werden. Für die verdünnungsfaktorkorrigierten Rechnungen sind die Unterschiede nicht so kraß. Für alle Proben mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}} < 1.6$ gilt auch $d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}} < 1.6$ und umgekehrt. Lediglich die beiden Proben q und t rücken näher an die Gruppe heran, insbesondere bei q wird die leichte Wolfram-Kontamination (erhöhter Konzentrationswert, siehe Abschnitt VIII.1) durch den wegen der Annahme einer Lognormalverteilung in den Referenzwerten zugelassenen Ausläufer der Verteilung zu höheren Werten bereits kompensiert. Die Probe h, die (ebenfalls bedingt durch eine Wolfram-Kontamination, siehe Abschnitt VIII.1) der Referenzgruppe wesentlich unähnlicher ist, zeigt allerdings einen erheblichen Unterschied zwischen der Annahmen normal und lognormal verteilter Daten in der Referenzgruppe. Da (siehe Tabelle VIII.1) für diese Probe fast ausschließlich Wolfram zum Wert von $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Log,)\,Verd,\,red}}$ beiträgt, führt die Annahme eines längeren Ausläufers der Referenzgruppe nach oben (bei der Lognormalverteilung) zu dem viel kleineren Wert für $d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}$ gegenüber der Normalverteilung.

Abbildung IX.2 zeigt für die Verdünnungsfaktorrechnung die Unterschiede von Verdünnungsfaktoren f und d^2 abhängig vom mittleren $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Log,)\,Verd,\,red}}$, aus Rohdaten und Logarithmen berechnet. Für kleine $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Log,)\,Verd,\,red}}$ sind die Unterschiede nicht sehr groß (wie auch bereits aus Abbildung IX.1 hervorgeht). Für den Referenzwerten unähnlichere Proben liefern beide Verfahren aber unterschiedliche Werte, was auf die Annahme unterschiedlicher zugrundeliegender Verteilungen in den Referenzgruppen zurückzuführen ist. Da Proben mit großen $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Log,)\,Verd,\,red}}$-Werten aber ohnehin nicht als Mitglieder einer

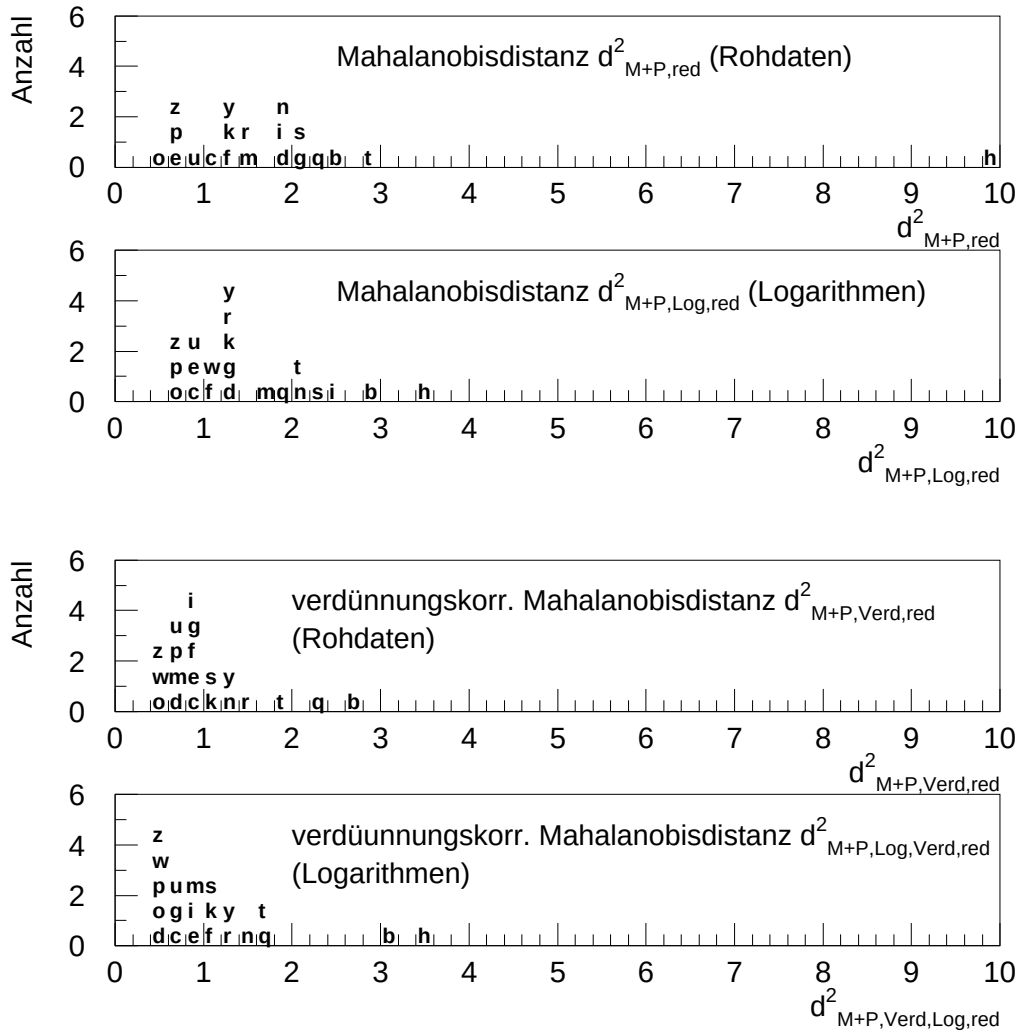

Abbildung IX.1: Vergleich von Rohdaten und Logarithmen-Filter im Histogramm
Dargestellt sind die Amarna-Proben (vergleiche Abbildungen V.4 und VII.2). Das obere Bildpaar zeigt den Vergleich zwischen den unkorrigierten Mahalanobisdistanzen von Rohdaten und logarithmierten Werten, das untere den Vergleich zwischen den entsprechenden verdünnungskorrigierten Werten. Die jeweils oberen Diagramme sind bereits in Abbildung VII.2 enthalten.

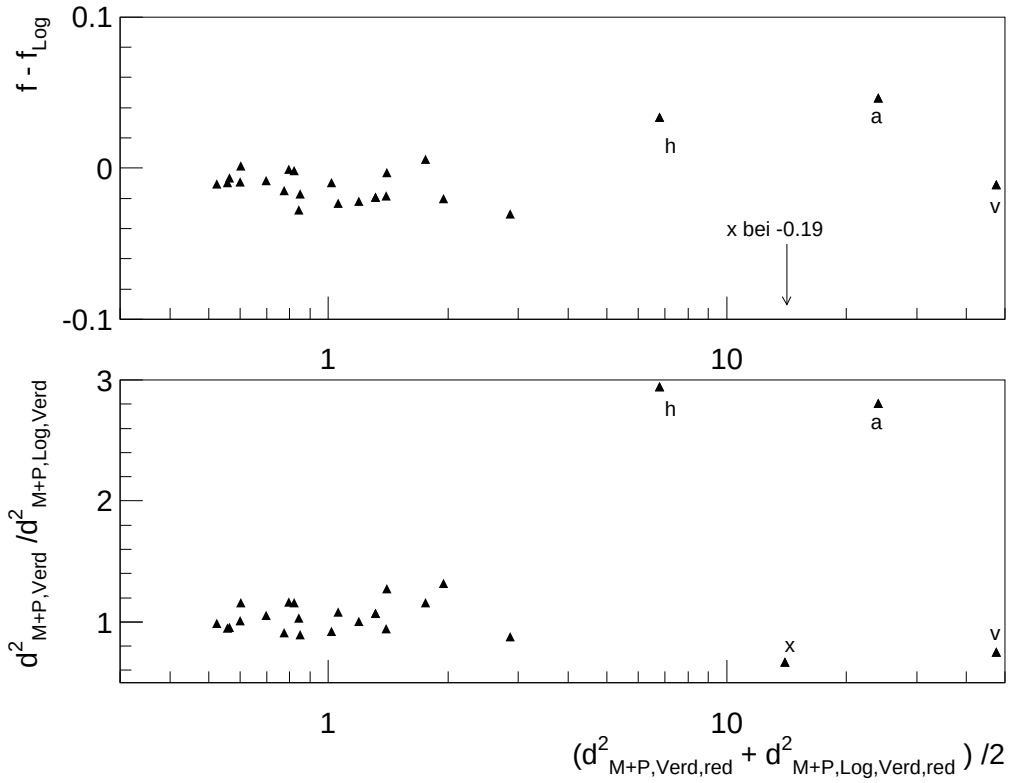

Abbildung IX.2: Vergleich von verdünnungskorrigiertem Rohdaten- und Logarithmenfilter
Die Daten entsprechen denen der Abbildung IX.1. Oben ist die Differenz der aus den Formeln (VII.2) und (IX.6) berechneten Verdünnungsfaktoren f gegen den gemittelten Wert aus $d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd,\,red}}$ und $d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}$ aufgetragen, unten das Verhältnis (als normiertes Maß für die Differenz) dieser beiden Werte. Für kleine $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Log,)\,Verd,\,red}}$ sind sowohl die d^2 wie auch die Verdünnungsfaktoren nahezu identisch. Die der Referenzgruppe unähnlichsten Proben a, h, v und x sind analog der Abbildung VII.2 separat gekennzeichnet.

Gruppe betrachtet werden, spielt auch die Diskrepanz zwischen den hier sinnlosen berechneten Verdünnungsfaktoren keine Rolle.

Bei der Gruppenzuweisung lieferen beide Verfahren ungefähr gleiche Ergebnisse, was auf den geringen Unterschied zwischen Normal- und Lognormalverteilung bei kleinen Streuungen der Referenzgruppen zurückgeführt werden kann. Die Verwendung von Rohdaten oder Logarithmen bei der Gruppierung kann damit von anderen Zielsetzungen abhängig gemacht werden. Rohdaten erlauben die direkte Betrachtung der Daten während des gesamten Gruppierungsprozesses, was in der Bonner Arbeitsgruppe bevorzugt wird. Logarithmen gestatten einfachere mathematische Formeln. Geringfügige Kontaminationen werden bei der Annahme einer Lognormalverteilung als noch der Verteilung entsprechend betrachtet und demzufolge auch mit den Methoden des Abschnittes VIII.1, die auf logarithmierte Daten natürlich ebenfalls anwendbar sind, schwerer entdeckt[3].

IX.3 Verwandter Formalismus

Beim größten Teil des bisher in dieser Arbeit Gesagten ist davon ausgegangen worden, daß die einzelnen Konzentrationswerte einer Probe oder Gruppe im Idealfall als völlig unabhängig voneinander betrachtet werden können. Werden die Konzentrationen aller Hauptelemente einer Probe bestimmt, so muß ihre Summe 100 % ergeben[4]. Dies bedeutet aber, daß ihre Konzentrationen aufgrund der Bedingung $\sum_{\text{Hauptelemente}} x_j = 100\%$ nicht unabhängig voneinander sind. Ein Freiheitsgrad geht durch die Normierungsbedinung verloren. In [Ait86] wird diese Einschränkung und ihre Auswirkungen auf die statistische Analyse solcher Daten ausführlich diskutiert.

Gemessene Konzentrationsdaten unterlieger zwar der 100 %- Bedingung, aber die Summe aller unabhängig voneinander gemessenen Komponenten wird nur selten 100 % ergeben, obwohl die Röntgenfluoreszenzanalyse zumindest nach Probenvorbehandlung (Entfernung der flüchtigen Bestandteile) durchaus in der Lage ist, alle Hauptbestandteile zu bestimmen. Diskrepanzen werden durch ungenügenden Probenaufschluß, Glühverlust, unsichtbare Komponenten usw. erklärt. Um die Daten sinnvoll vergleichen zu können, wird jedoch auf 100 % renormiert, entweder, indem jede einzeln bestimmte Konzentration durch die Summe aller Konzentrationen geteilt wird oder nur Verhältnisse von Konzentrationen betrachtet werden. [Ait86] weist darauf hin, daß dies auch für Datensätze

[3] Da die Lognormalverteilung ein solches Verhalten explizit vorsieht, handelt es sich hier gar nicht um Kontaminationen im Sinne der Lognormalverteilung.

[4] Hauptelemente werden hier dadurch charakterisiert, daß beim Fortlassen eines von ihnen die 100 %- Bedingung innerhalb der Meßgenauigkeit nicht erfüllt wird. In den Geowissenschaften ist die Terminologie je nach Untersuchungsgegenstand nicht ganz einheitlich. Allgemein werden bei Analysen silikatischer Proben – das sind fast alle Gesteine der Erdkruste – H, O, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti und Fe als Hauptelemente bezeichnet. Die Summe ihrer Gewichtsanteile sollte über 99.5 % liegen [Tho89]. Bei Röntgenfluoreszenzanalysen rechnet man zu den Hauptelementen im allgemeinen die als Oxidkonzentrationen ermittelten Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, und Fe sowie natürlich O und die während der Probenaufbereitung flüchtigen und damit nicht bestimmbaren Elemente H und (manchmal) C. Dies sind die meist in Konzentrationen über 0.2 Gewichts% vorliegenden Elemente [Hoe01].

sinnvoll sein kann, die zwar einer Summenbedingung genügen müssen, wo aber nicht alle Hauptkomponenten bestimmt sind, z. B. INAA-Daten. Nach dem in Abschnitt I.3 geschilderten Verfahren können in Bonn von den Hauptelementen nur Na, K, Ca, Ti und Fe bestimmt werden.

Statt die Eigenschaften solcherart durch eine Zusatzbedingung eingeschränkter Vektoren anhand der Rohdaten zu diskutieren, verwendet [Ait86] allerdings im größten Teil seines Werkes logarithmierte Daten[5]. Im folgenden wird ein Zusammenhang zwischen dem in [Ait86] enthaltenen Zugang und den in dieser Arbeit entwickelten Formeln aufgezeigt.

Wird ein gemessener Datenvektor $\mathbf{x}$ durch eine bestimmte Komponente $\mathbf{x}_D$ geteilt, so bleiben von den m Komponenten nur noch $m-1$ unabhängige übrig, die D-te Komponente ist dann 1. Eine symmetrischere Behandlung aller m Komponenten erfolgt, indem entweder durch das arithmetische oder (in [Ait86]) das geometrische Mittel $g(\mathbf{x}) = (\prod_{j=1}^{m} x_j)^{(1/m)}$ aller Komponenten geteilt wird, ein Datenvektor $\mathbf{x}$ geht dann über in

$$\mathbf{x} \longrightarrow \mathbf{z_x} = \mathbf{x}/g(\mathbf{x}). \tag{IX.10}$$

Betrachtet wird in [Ait86]

$$\mathbf{lz_x} = \log(\mathbf{z_x})\,. \tag{IX.11}$$

Die hier gewählte Notation weicht etwas von der in [Ait86] ab, um mit der bisher in dieser Arbeit verwendeten konsistent zu bleiben. Dort ([Ait86], S. 79) wird mit $\mathbf{z}$ bezeichnet, was hier $\mathbf{lz}$ ist. Es gilt

$${}^{\mathrm{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{lz_x} = 0\,, \tag{IX.12}$$

unabhängig vom Rohdatenvektor $\mathbf{x}$. Die normierten logarithmierten Vektoren $\mathbf{lz}$ liegen also alle in einer $m-1$-dimensionalen Hyperebene ($=: \mathcal{H}_{j\perp}$) senkrecht zum Vektor $\mathbf{j}$.

In [Ait86] wird empfohlen, zur Berücksichtigung der Summenbedingung sämtliche Rechnungen nur mit den normierten Vektoren $\mathbf{lz_x}$ (oder anderen dazu äquivalenten Formen) auszuführen. Die Kovarianzmatrix $\mathbf{S_{lz_y}}$ einer Gruppe von Keramik, deren Datenvektoren logarithmiert und auf die angegebene Weise normiert sind, hängt mit der ursprünglichen Matrix wie folgt zusammen:

$$\mathbf{S_{lz_y}} = \mathbf{G}\,\mathbf{S_{ly}}\,\mathbf{G} =: \mathbf{\Gamma_{ly}}. \tag{IX.13}$$

$\mathbf{G}$ und $\mathbf{\Gamma}$ entsprechen dabei der Notation in [Ait86], $\mathbf{G}$ ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{G} = \mathbf{I} - m^{-1}\mathbf{J}\,, \tag{IX.14}$$

und $\mathbf{J} = \mathbf{j}\,{}^{\mathrm{t}}\mathbf{j}$ enthält lauter Einsen. Die gleiche Operation läßt sich natürlich auch mit der Summe $\mathbf{S_{lx}} + \mathbf{S_{ly}}$ durchführen, da auch die Meßfehler einer Probe

[5] Als Begründung dafür findet sich folgendes : "Experience with mathematical and statistical modelling has, however, led us to another perception, that in first attempts at modelling new situations there is little harm in opting for the tractable. Now variances and covariances of ratios are awkward to manipulate, and as any lecturer in statistics must grow weary of telling his or her students, when stuck by complicated products and quotients: take logarithms." ([Ait86], S. 65)

$\mathbf{x}$ durch die Summenbedingung eine Einschränkung erfahren und nicht mehr als unkorreliert betrachtet werden können. Die entsprechende Matrix wird im weiteren mit $\mathbf{\Gamma}_{\mathbf{lx},\,\mathbf{ly}}$ bezeichnet.

Die Matrizen $\mathbf{\Gamma}$ sind wegen der Beschränkung auf die zu $\mathbf{j}$ senkrechte Hyperebene $\mathcal{H}_{\mathbf{j}\perp}$ natürlich singulär. Eine zu Formel (IX.4) äquivalente Filterung benötigt jedoch die Inverse von $\mathbf{\Gamma}$ zumindest auf $\mathcal{H}_{\mathbf{j}\perp}$. Die Verwendung der eindeutig bestimmten Moore-Penrose-Inversen [Ait86] $\mathbf{\Gamma}^{-}$, die zumindest auf $\mathcal{H}_{\mathbf{j}\perp}$ eine brauchbare Form der Inversen darstellt, löst dieses Problem. Zur genauen Definition der Moore-Penrose-Inversen siehe [Kru75] und [Rao71] sowie den Anhang B.3. Mit $\mathbf{\Gamma}^{-}$ läßt sich eine summenbedingungskorrigierte Form von (IX.4) angeben, die sich als bereits bekannt herausstellt:

$$
\begin{aligned}
& d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Summ-Bed,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \qquad\qquad \text{(IX.15)}\\
&= \frac{1}{m-1}\,{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lz_x}-\mathbf{lz_y})\,\mathbf{\Gamma}^{-}_{\mathbf{lx},\,\mathbf{ly}}(\mathbf{lz_x}-\mathbf{lz_y})\\
&= \frac{1}{m-1}\,{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lx}-\mathbf{ly})\\
&\quad \times\left((\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}-({}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}\mathbf{j})^{-1}(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}\mathbf{J}(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}\right)\\
&\quad \times(\mathbf{lx}-\mathbf{ly})\\
&= d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y})\,.
\end{aligned}
$$

Der aus der Summenbedingung abgeleitete Formalismus und die Verdünnungskorrektur sind also für eine Betrachtung der logarithmierten Daten äquivalent. Die vollständige Entwicklung der Gleichung findet sich im Anhang B.3. Im Gegensatz zur ersten Hälfte der Gleichung kann aber bei der verdünnungskorrigierten Mahalanobisdistanz für Logarithmen auf eine Transformation der Form (IX.10) und (IX.11) verzichtet werden. Solange also nur Filtermethoden zum Einsatz kommen, wird bei der Kombination Logarithmen und Verdünnungskorrektur eine Summenbedingung automatisch berücksichtigt. Dies gilt *nicht* für die Rohdaten selbst. Dort entspricht eine Summenbedingung ebenfalls der Projektion auf die Hyperebene $\mathcal{H}_{\mathbf{j}\perp}$ (im Hyperraum der Rohdaten), die Verdünnungskorrektur projiziert dort allerdings auf eine Kugelkalotte (siehe dazu die Diskussion in den Abschnitten VII.2.2 und VII.2.3).

Die Möglichkeit, mit dem in [Ait86] entwickelten Formalismus Verdünnungen inherent zu berücksichtigen, wurde schon von [Lee89] erkannt, die allerdings einen Ausdruck der Form ${}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lz_x}-\mathbf{lz_y})(\mathbf{lz_x}-\mathbf{lz_y})$ als Unähnlichkeitsmaß für eine Clusteranalyse verwendet. Diese Formel enthält aber keine Möglichkeit, die Meßpräzision zu berücksichtigen, weil das Standardskalarprodukt verwendet wird. Bei Einsetzen der Meßfehler $(\mathbf{S_{lx}}+\mathbf{S_{ly}})^{-1}$ zwischen die beiden Vektoren ergibt sich allerdings sofort $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Log,\,Verd,\,red}}$. Zur Verwendung dieser und ähnlicher Filter in der hierarchischen Clusteranalyse siehe Abschnitt X.2.

Für die PCA (siehe Kapitel II) wurden in [Bax89] und [Bax92] die Vorteile des Formalismus aus [Ait86] beschrieben. Allerdings weist [Bax92] auch auf die Probleme der Transformationen (IX.10) und (IX.11) hin, die zur stärkeren Gewichtung von Variablen mit kleinen absoluten Werten bei der PCA führt und damit das in Kapitel II geschilderte Skalierungsproblem nur umkehrt, aber nicht beseitigt. Die Nachteile der PCA bleiben also bestehen.

Weitere Möglichkeiten, mit den aus der Summenbedingung folgenden Transformationen statistische Untersuchungen durchzuführen und Modelle zu entwickeln, sind in [Ait86] ausführlich beschrieben. Für den in dieser Arbeit verfolgten Zweck der Gruppierung von Keramik sollen aber die Ausführungen dieses Abschnittes genügen, die für Logarithmen die Äquivalenz von verdünnungskorrigierter Mahalanobisdistanz und Summenbedingung für Konzentrationsdaten dargelegt haben.

Kapitel X

Außerdem: Weitere Eigenschaften von Chiquadrat-Filtern

X.1 Distanzeigenschaften

In Abschnitt II.2.1 wurde erwähnt, daß eine Grundbedingung aller Clusterverfahren die Definition einer (Un)ähnlichkeit oder eines Abstandes zwischen je zwei Datenpunkten oder Clustern ist. Die Merkmale einer Unähnlichkeit sind bereits dort erläutert worden.

Die in den Kapiteln III – VII und IX definierten

$$d^2_{\mathrm{M(+P),\,(o.K.,)\,(Log,)\,(Verd,)\,(red)}}(\mathbf{x},\,\mathbf{y})$$

können als Unähnlichkeit zweier Datenpunkte $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ betrachtet werden. Im Unterschied zu den meisten in der Literatur bisher vorgeschlagenen Maßen für die Unähnlichkeit zwischen zwei Vektoren mit beliebigen positiven reellen Zahlen als Einträgen hängt eine derart definierte Unähnlichkeit aber nicht allein von den Koordinaten des Datenpunktes ab, sondern auch noch von deren Unsicherheiten (bzw. Streuungen bei Gruppen), ausgedrückt durch $\mathbf{S_x}$ und $\mathbf{S_y}$. Dies führt zu einigen Eigenschaften, die der üblichen Definition der Begriffe "Unähnlichkeit" und "Abstand" zuwiderlaufen, und auf die im folgenden hingewisen wird.

Die im Kapitel III definierten Formeln lassen sich als

$$d^2_{\mathrm{M}}(\mathbf{x},\,\mathbf{y}) = {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}-\mathbf{y})\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \tag{X.1}$$

schreiben (falls keine Korrelationen berücksichtigt werden, ist $\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}$ Diagonalmatrix). Sie enthalten nicht die Unsicherheiten der Einzelproben, $\mathbf{y}$ ist ein Referenzwert. Damit ist allerdings noch kein Maß zwischen zwei Einzelproben definiert. Es ist jedoch möglich, die Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_{\mathbf{y_k}}$ irgendeiner Referenzgruppe k zu benutzen und damit eine Metrik auf dem Datensatz über

$$d_{\mathrm{M}}(\mathbf{x}_\alpha,\,\mathbf{x}_\beta) = \sqrt{{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}_\beta)\,\mathbf{S}_{\mathbf{y_k}}^{-\mathbf{1}}\,(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}_\beta)} \tag{X.2}$$

zu definieren, was einen Abstand zwischen den Konzentrationsvektoren $\mathbf{x}_\alpha$ und $\mathbf{x}_\beta$ liefert. Eine Division durch die Anzahl m der Elemente (=Freiheitsgrade) des Ausdrucks unter der Wurzel ist aus praktischen Gründen (bei der Behandlung von Nulldaten) sinnvoll, wird aber in diesem Abschnitt nicht gesondert diskutiert. Diese Distanz ist die konventionelle, von [Har76] propagierte Form der Mahalanobisdistanz. Viele Autoren verwenden den Begriff "Mahalanobisdistanz" nur für den Abstand von Datenvektoren zum Mittelpunkt einer Gruppe, deren inverse Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-\mathbf{1}}$ in X.2 steht.

Nach den Ausführungen des Abschnittes II.2.1 ist klar, daß eine Form (X.2) für jede Matrix möglich ist, die positiv definit ist. Auch eine Kombination aus Referenzgruppenkovarianzmatrizen, etwa ein mit der jeweiligen Gruppengröße gewichtetes Mittel wie bei der Diskriminanzanalyse, die Kovarianzmatrix $\mathbf{S_T}$ des gesamten Datensatzes oder eine unabhängig von irgendeiner Referenzgruppe gewählte Matrix kann sinnvoll sein. Mit $\mathbf{S} = \mathbf{I}$ erhält man die konventionelle euklidische Distanz, mit $\mathbf{S_T}$ unter Weglassen aller Nebendiagonalelemente die euklidische Distanz nach einer Autoscaling-Transformation (siehe Abschnitt II.2.1). Der so definierte Abstand ist aber noch nicht von den Unsicherheiten der Einzelpunkte abhängig.

Die im Kapitel IV eingeführte Formel (IV.1, hier ohne Normierung auf die Elementanzahl)

$$d^2_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) = {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\beta)(\mathbf{S}_{\mathbf{x}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{x}_\beta})^{-\mathbf{1}}(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\beta) \tag{X.3}$$

dagegen benötigt nicht irgendeine vorgegebene Matrix. Sowohl $\mathbf{S}_{\mathbf{x}_\alpha}$ als auch $\mathbf{S}_{\mathbf{x}_\beta}$ können für die Meßunsicherheiten der entsprechenden Einzelproben stehen, in diesem Fall handelt es sich dann meist um Diagonalmatrizen mit den quadratischen Meßunsicherheiten des Elementes j an der j-ten Diagonalstelle. Sind die Einträge der Matrizen $\mathbf{S_x}$ für alle Proben gleich, so kann $\mathbf{S}_{\mathbf{x}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{x}_\beta}$ natürlich durch eine für den gesamten Datensatz gleiche Matrix $\mathbf{S_{2x}} := \mathbf{2S_x}$ ersetzt werden, in diesem Fall erhält man eine Form wie (X.2) und einen dadurch definierten Abstand zwischen allen Datenpunkten. Ist dies jedoch nicht der Fall, so ist (X.3) im allgemeinen *kein* Abstand mehr. Der Grund dafür ist die nicht notwendigerweise erfüllte Dreiecksungleichung. Ist nämlich eine Probe $\mathbf{x}_\gamma$ mit – verglichen zu allen anderen Proben – großen Meßfehlern behaftet, so können $d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\gamma, \mathbf{x}_\alpha)$ und $d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\gamma, \mathbf{x}_\beta)$ beliebig klein werden, verglichen mit $d_{\mathbf{S_x^{-1}}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta)$. Dann kann es sein, daß die Dreiecksungleichung

$$d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) \leq d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\gamma) + d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\gamma, \mathbf{x}_\beta)$$

nicht erfüllt ist. Für den vorgegebenen Datensatz ist für (X.3) dann auch die Abstandseigenschaft nicht mehr erfüllt[1]. Die Merkmale einer Unähnlichkeit dagegen sind auch weiterhin gegeben (die Nummern entsprechen denen des Abschnittes II.2.1):

1.) $d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\alpha) = 0$ für alle Proben α.

2.) $d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) \geq 0$ für alle Proben α, β.

3.) $d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) = d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\beta, \mathbf{x}_\alpha)$

4.) $d_{\mathrm{M+P}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) = 0 \Leftrightarrow \mathbf{x}_\alpha = \mathbf{x}_\beta$.

[1] Der Begriff Abstand oder Metrik wird bei multivariaten Datensäzen etwas anders gehandhabt als in der linearen Algebra: während dort eine Metrik auf einem ganzen Vektorraum definiert sein muß, genügt hier die Definition zwischen allen (endlich vielen) Punkten eines Datensatzes.

Die hier für die reinen Mahalanobisdistanzfilter gemachten Ausführungen gelten auch für deren logarithmische Form.

Verdünnungskorrigierte d der Kapitel V – VII und IX sind wegen der Skalierung über die Meßunsicherheiten analog X.3 ebenfalls keine Abstände. Sie erfüllen jedoch auch Punkt 4.) für eine Unähnlichkeit nicht, da mit $\mathbf{x}_\beta = k\mathbf{x}_\alpha$, $k > 0$, gilt: $d_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) = 0$. Bei verdünnungskorrigierten d ist jedoch gerade diese Eigenschaft wünschenswert. Wird durch Weglassen der entsprechenden Komponente im Hyperraum statt "Unähnlichkeit" "Unähnlichkeit bis auf Verdünnung" betrachtet, so gelten die Forderungen 1.) – 4.) wieder für die in den Kapiteln VI bzw. VII und IX definierten verdünnungskorrigierten d. Das $d^2_{\mathrm{f,\,red}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta)$ des Abschnittes V.3 [Mom88] erfüllt wegen $d^2_{\mathrm{f,\,red}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) \neq d^2_{\mathrm{f,\,red}}(\mathbf{x}_\beta, \mathbf{x}_\alpha)$ dennoch nicht einmal die an ein Unähnlichkeitsmaß zu stellenden Forderungen. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme sind bereits dort diskutiert worden. Hier wird $d^2_{\mathrm{f,\,red}}$ nicht weiter behandelt.

Es stellt sich die Frage, ob

$$d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) = {}^{\mathbf{t}}(f\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{y}_\beta)\left(f^2\mathbf{S}_{\mathbf{x}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{x}_\beta}\right)^{-\mathbf{1}}(f\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\beta)\,, \tag{X.4}$$

und

$$\begin{aligned} & d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) = \\ &= {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lx}_\alpha - \mathbf{lx}_\beta) \;\times\; \Big[(\mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\beta})^{-\mathbf{1}} \\ &\quad - ({}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}(\mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\beta})^{-\mathbf{1}}\mathbf{j})^{-1}(\mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\beta})^{-\mathbf{1}}\mathbf{J}(\mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\alpha} + \mathbf{S}_{\mathbf{lx}_\beta})^{-\mathbf{1}}\Big] \\ &\quad \times\; (\mathbf{lx}_\alpha - \mathbf{lx}_\beta)\,. \end{aligned} \tag{X.5}$$

analog zu X.3 die Bedingungen eines Abstandsmaßes erfüllen, wenn die Meßfehler über ein Kriterium miteinander verknüpft sind.

Für die logarithmische Form (X.5) ist dieses Kriterium etwas leichter zu erörtern, da die Lösung für den Verdünnungsfaktor direkt angebbar ist. Im Matrixausdruck im Innern des Skalarproduktes stehen nur bekannte Größen. Diese sind immer gleich, wenn die *relativen* Unsicherheiten für alle Proben gleich sind, also $\mathbf{X}^{-\mathbf{1}}\mathbf{S}_{\mathbf{x}}\mathbf{X}^{-\mathbf{1}}\,(= \mathbf{S}_{\mathbf{lx}}) = \mathrm{const}$. Das Skalarprodukt enthält dann immer die gleiche Matrix, und $d_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta)$ ist eine Norm auf $\mathcal{H}_{\mathbf{j}\perp}$ (siehe Kapitel IX). Vektoren, die sich nur um ein Element $(= k\mathbf{j})$ aus dem Kern $\mathcal{J}$ von $\mathbf{\Gamma}^-$ (siehe Abschnitt IX.3) unterscheiden, sind gleich im Sinne dieser Norm und können als äquivalent betrachtet werden. Damit ist $d_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd}}$ eine Norm auch auf dem Quotientenvektorraum[2] $\mathcal{V} = \mathrm{R}^{\mathrm{m}}/\mathcal{J}$, dessen Elemente Äquivalenzklassen von Vektoren im Sinne von $\mathbf{\Gamma}^-$ sind.

Mit Formel (X.4) erfolgt die Projektion nicht in eine Hyperebene des Hyperraumes, sondern auf eine Kugelkalotte (siehe Abschnitt VII.2). Damit eine Norm auf einer Hyperebene analog zum logarithmischen Fall zu definieren, ist unmöglich. Allerdings läßt sich (X.4) für einen Spezialfall auf eine Norm für Einheitsvektoren und damit auf eine Winkelmessung reduzieren:

[2] Zur Erläuterung eines Quotientenvektorraumes siehe beispielsweise [Fis84].

Sei $\mathbf{S}_{\tilde{\mathbf{x}}}$ die Kovarianzmatrix irgendeiner beliebigen Einzelprobe, $\|\cdot\| = \|\cdot\|_{\mathbf{S}_{\tilde{\mathbf{x}}}^{-1}}$ die Norm, die über die Inverse dieser Matrix als Skalarproduktmatrix definiert wird (siehe Abschnitt II.2.1), und es gelte für alle Proben $\mathbf{x}_\alpha$:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{x}_\alpha} = \frac{\|\mathbf{x}_\alpha\|^2}{\|\tilde{\mathbf{x}}\|^2}\mathbf{S}_{\tilde{\mathbf{x}}}\,. \tag{X.6}$$

Dann ist die Lösung für den Verdünnungsfaktor in (X.4)

$$f = \frac{\|\mathbf{x}_\beta\|}{\|\mathbf{x}_\alpha\|}$$

und (X.4) geht über in

$$\begin{aligned} d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta) &= \frac{\|\tilde{\mathbf{x}}\|^2}{2}\left\|\frac{\mathbf{x}_\alpha}{\|\mathbf{x}_\alpha\|} - \frac{\mathbf{x}_\beta}{\|\mathbf{x}_\beta\|}\right\|^2 \\ &= \|\tilde{\mathbf{x}}\|^2\left(1 - \cos\theta_{\mathbf{S}_{\tilde{\mathbf{x}}}^{-1}}(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{x}_\beta)\right) \end{aligned} \tag{X.7}$$

Dabei ist $\cos\theta_{\mathbf{S}_{\tilde{\mathbf{x}}}^{-1}}$ analog zu Abschnitt II.2.1 definiert. Hängen die Meßfehler der Proben nach (X.6) miteinander zusammen, so läßt sich (X.4) also in eine reine Winkelmessung überführen. Wegen (X.7) weist $d_{\mathrm{M+P,\,Verd}}$ auch die Abstandseigenschaft auf, wenn bis auf Verdünnung gleiche Proben als insgesamt gleich betrachtet werden. Es sei angemerkt, daß bei Gültigkeit der Bedingung (X.6) für alle Proben und eine zur Skalierung dienende Probe $\tilde{\mathbf{x}}$ diese Rolle automatisch von jeder Probe übernommen werden kann. Die Bedingung (X.6) bedeutet nicht "gleiche relative Fehler für jedes Element", sie bedeutet vielmehr "gleiche Fehler bezogen auf die Gesamtlänge des Probenvektors". Sind die Verdünnungsfaktoren der Proben untereinander allerdings nicht zu sehr von 1 verschieden, gilt das natürlich auch für das Verhältnis ihrer Längen und Fehler, so daß gleiche Fehler anzunehmen zumindest für ähnliche Proben keine allzu grobe Näherung darstellt.

Die (X.6) zugrundeliegende Winkelmessung läßt – wie im logarithmischen Fall – $d^2_{\mathrm{M+P,\,Verd}}$ als geeignetes Maß für Unähnlichkeit oder Abstände von Richtungen oder, was äquivalent ist, von Daten, die einer Summenbedingung genügen, erscheinen. In der Literatur findet sich ([Mar79], S.379) für das Zweifache des Ausdrucks (X.7) mit der Einheitsmatrix $\mathbf{I}$ als Matrix im Skalarprodukt und $\|\tilde{\mathbf{x}}\| = \mathbf{1}$ der Ausdruck "Bhattacharyya-Distanz".

X.2 Filter und konventionelle Methoden der Datenbehandlung

Die im letzten Abschnitt diskutierte Eigenschaft der Filter, auch als Unähnlichkeits- bzw. (in Spezialfällen) sogar als Abstandsmaß verwendbar zu sein, läßt auch an ihren Einsatz in den im Kapitel II geschilderten Methoden denken, da sie einige der dort geschilderten Probleme beseitigen. Dies

gilt besonders für die hierarchischen Clusteranalysen. Bei dimensionsreduzierenden Methoden wie der PCA ist eher eine geeignete Datentransformation notwendig. Dafür kommt – trotz einiger Probleme – die Verdünnung berücksichtigende Transformation (IX.10) und (IX.11) in Frage, die darüber hinaus den Vorteil hat, daß die Projektion in einen Unterraum des Hyperraumes erfolgt und die einfachen Werkzeuge der linearen Algebra weiter benutzt werden können[3]. Die damit verbundenen Möglichkeiten und Probleme werden für die PCA in [Bax92] (und den darin enthaltenen Referenzen) ausführlich diskutiert, so daß hier nicht darauf eingegangen wird. Aber auch bei Verwendung der transformierten Daten bildet die Skalierung das Hauptproblem der PCA. Daneben reagiert die genannte Transformation äußerst sensitiv auf die – wegen des Produktes $\prod_{j=1}^{m} x_j$ notwendigen – Interpolationen von Nulldaten. Der Haupteinsatzzweck der PCA, Gruppenstrukturen zu erkennen, mag durch die Berücksichtigung von Verdünnungseffekten zwar verbessert werden, aber die Dominanz von Datensatz-Singles bei der Festlegung der Hauptachsen bleibt ebenso bestehen wie die Tatsache, daß auch durch die Transformation (IX.10) und (IX.11) noch nicht die Präzision der Messungen mit berücksichtigt wird. Diese beiden Kernforderungen des Kapitels I an eine Methode zur Gruppierung sind damit nach wie vor nicht erfüllt.

Bezüglich der Nulldatenproblematik gilt das gleiche auch für die Diskriminanzanalyse (DA), wenn sie in einer Hyperebene des Hyperraumes durchgeführt wird. In [Ait86] wird sie ebenfalls für nach (IX.10) und (IX.11) transformierte (logarithmierte) Daten vorgestellt, und sie ist auch für in eine Ebene projizierte Rohdaten denkbar. Ihre bereits in den Abschnitten II.3 und III.7 geschilderten Probleme bleiben jedoch bestehen. Allgemein gilt, daß auch über eine Histogrammdarstellung die Separation unterschiedlicher Scherbengruppen möglich ist, die diskriminierenden Elemente können aus einem Balkendiagramm wie beispielsweise Abbildung VIII.1 entnommen werden.

Die verlockendste Einsatzmöglichkeit für die Filter (VII.1), (VII.2), (IX.4) und (IX.6) bietet sich bei der hierarchischen Clusteranalyse. Nach der Diskussion im vorigen Abschnitt sind alle Filter auch als Unähnlichkeitsmaße brauchbar; sie berücksichtigen die Präzision der Daten, machen eine Skalierung der Rohdaten überflüssig und sind damit anderen Unähnlichkeitsmaßen gegenüber weniger empfindlich auf Outlier und Veränderungen im Datensatz. Bereits im Abschnitt IV.1 wurde darauf hingewiesen, daß die Bildung von Kerngruppen ein Single Linkage-Verfahren mit sehr niedriger Abschneidegrenze darstellt. Allgemein ist dieses Verfahren jedoch zur Gruppierung weniger zu empfehlen als zur Detektion von Singles (siehe z.B. [Pol86]), da bei der Suche nach "ähnlichen" Proben immer nur vom Rand einer bereits gebildeten Gruppe aus gemessen wird und nicht von deren Zentrum.

Im in dieser Arbeit vorgeschlagenen Gruppierungsverfahren (Abschnitt IV.4) werden die Unähnlichkeiten einiger Proben durch die allmähliche Bildung von Gruppen mit größeren Streuungen schließlich genügend klein, so daß

[3] Dieser Übergang ist für Rohdaten durch eine Projektion der Form $\mathbf{x} \longrightarrow \mathbf{x}/\sum_j x_j$ ebenfalls möglich, was teilweise der Projektionslösung im Abschnitt VII.2.2 entspricht. Die im folgenden angesprochenen Probleme von Skalierung und Nulldaten bleiben aber auch dann bestehen.

sie zur Gruppe hinzugefügt werden. Die Gruppenmittelwerte und -streuungen werden dabei bei jedem Schritt neu berechnet, die neu berechneten Streuungen sorgen dabei für die Skalierung.

Das entsprechende Clusterverfahren ist die Centroid-Methode (siehe [Sne73], [Wis84]), die aber zusätzlich die einmal gewählte Metrik beibehält und damit keine Verringerung der Unähnlichkeit über wachsende Streuung eines Clusters erlaubt und darüber hinaus noch den Nachteil hat, daß durch die Verschiebung von Clustermittelpunkten die Monotonie der wachsenden Abstände bei der Vereinigung zweier Cluster nicht gewahrt bleibt. Im Dendrogramm führt letzteres zu der verwirrenden Darstellung, daß spätere Verbindungen zwischen zwei Zweigen bei einer niedrigeren Unähnlichkeit erfolgen als frühere (Abbildung X.1). Diese Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einem mit Centroid-Verfahren erzeugten Dendrogramm des Langerwehe-Datensatzes, durchgeführt mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ als quadratischem "Abstands"maß. Da die Meßunsicherheiten für jedes Element für alle Proben nicht allzu unterschiedlich sind, wurde die Diskrepanz zwischen idealen und tatsächlichen Verhältnissen hier zur Demonstration in Kauf genommen[4].

Wie aus der Abbildung hervorgeht, liefert das Centroid-Verfahren aber eine andere Gruppierung als das Filterverfahren selbst. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Filterverfahren ausgehend von einer bereits gebildeten Gruppe alle anderen Proben als noch nicht gruppiert betrachtet werden. Hier jedoch verbleiben einmal gruppierte Proben in ihrem Cluster. Darüber hinaus kann beim (nicht monotonen) Centroid-Verfahren der Mittelpunkt eines Clusters näher bei einem anderen Cluster liegen als jede seiner Einzelproben. Ein dritter wesentlicher Unterschied, der beim nächsten Beispiel noch diskutiert wird, ist die über Gruppenstreuungen erfolgende Skalierung beim Filterverfahren, die dazu führt, daß dort während des Gruppierungsprozesses die Unähnlichkeit der Proben von Clustermittelpunkten größerer Gruppen abnimmt. Für verdünnungskorrigierende Filter kommt bei allen etablierten hierarchischen Clusterverfahren noch dazu, daß die Möglichkeit der Verdünnungskorrektur innerhalb eines Clusters oder (wie beim Centroid-Verfahren) zum neuen Clustermittelpunkt nicht möglich ist.

Weil das Centroid-Verfahren (wie die Ward-Methode auch) bei den meisten etablierten Clusterprogrammen ein Maß mit Abstandseigenschaft voraussetzt, sollten die Filter, insbesondere die verdünnungskorrigierten, nur mit einem keine Abstandseigenschaft voraussetzenden Clusteralgorithmus verwendet werden. Dann spielen nur die Unähnlichkeiten von Einzelproben und gegebenenfalls ihre Mittelwerte bei der Berechnung einer Unähnlichkeit zwischen zwei Clustern eine Rolle. Allgemein wird das bereits im Abschnitt II.2.2 vorgestellte Average Link Verfahren favorisiert [Pol86]. Abbildung X.2 zeigt ein damit erstelltes Dendrogramm des Langerwehe-Pingsdorf-Datensatzes unter Benutzung der verdünnungskorrigierten Unähnlichkeit (VII.2). Die Zuordnungen der

[4] In der "klassischen" hierarchischen Clusteranalyse jedoch werden nur die anfänglichen Distanzen (oder Unähnlichkeiten) zwischen den Einzelproben gespeichert. Damit können Abstände oder Unähnlichkeiten zu den Zentren neu gebildeter Cluster nur dann berechnet werden, wenn es sich um quadratische Abstände, nicht aber, wenn es sich nur um Dissimilaritäten handelt, siehe Abschnitt II.2.2.

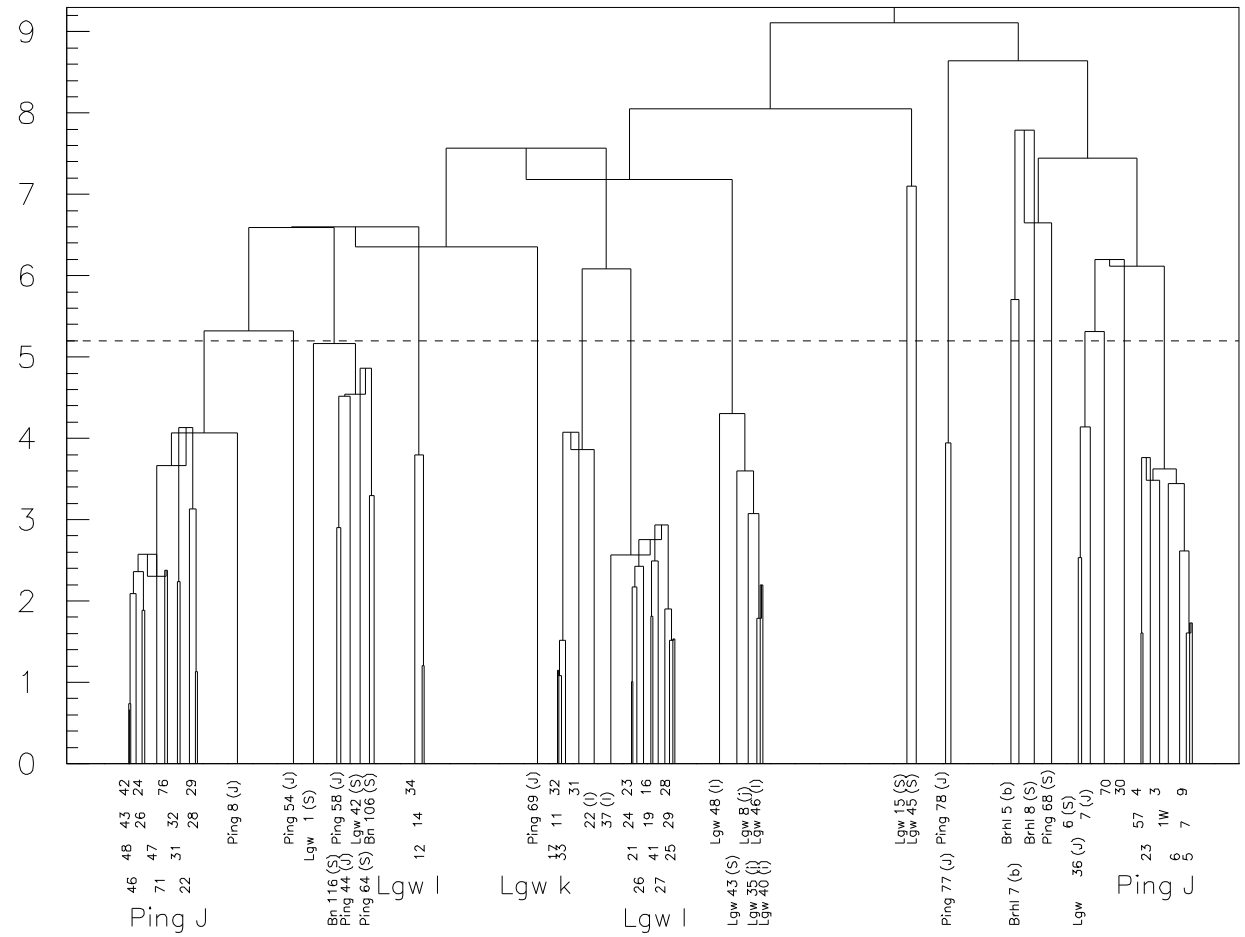

Abbildung X.1: Dendrogramm mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}$ als Dissimilaritätsmaß

Auszug aus einer mit dem Centroid-Verfahren erstellten hierarchischen Clusteranalyse des Pingsdorf-Langerwehe-Datensatzes. Dargestellt ist der Bereich Pingsdorf J und Langerwehe l sowie verwandte Proben. Als Dissimilaritätsmaß zwischen den einzelnen Proben wurde $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,red}}$ (VII.1) verwendet. Die Proben und ihre Gruppenzuordnung im Mahalanobis-Filterprozeß des Abschnittes IV.4 (siehe Anhang A.2, Tabelle A.2) sind an den einzelnen Zweigen angegeben. Wo (aus Platzgründen) nur eine Nummer steht, gilt der darunter stehende Fundort und die Gruppenbezeichnung. Die gestrichelte Linie gibt die durch die CFA-Standards implizierte Abschneidegrenze an (siehe Abschnitt II.2.2). Besonderes Merkmal dieses Clusterprozesses ist die nicht vorhandene Monotonie. Durch das Zusammenfügen zweier Cluster bei einer bestimmten Unähnlichkeit kann die Unähnlichkeit dieses neu geformten Clusters zu einem weiteren Cluster geringer sein als die jedes einzelnen der beiden ursprünglichen. Im Dendrogramm, wo die Höhe der Querverbindung die Unähnlichkeit zwischen zwei sich vereinigenden Clustern angibt, führt dies dazu, daß die nächste Stufe der Vereinigung oft tiefer liegt als die vorhergehende, was zu einem gegenüber den Abbildungen in Abschnitt II.2.2 ungewohnten und manchmal auch schwer zu interpretierenden Aussehen des Dendrogramms führt. Deshalb wird das Centroid-Verfahren meist vermieden.

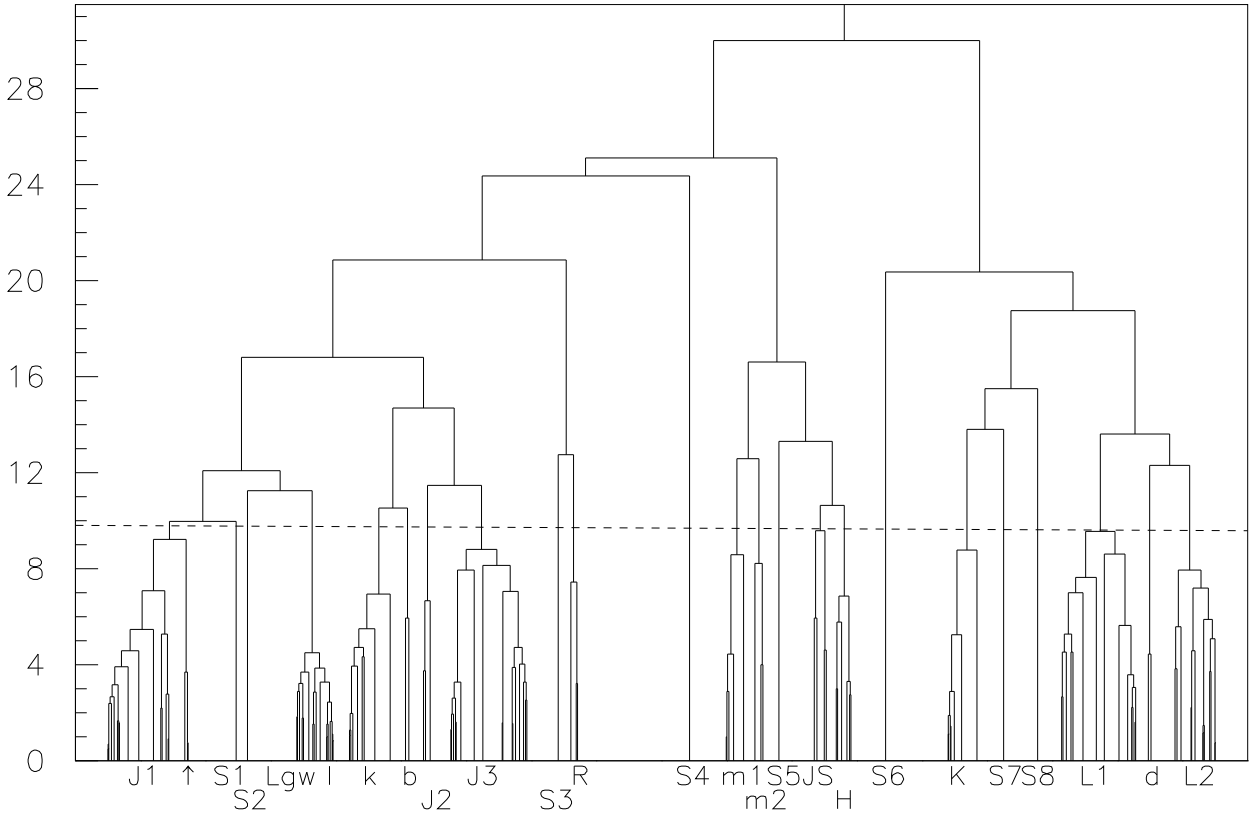

Abbildung X.2: Dendrogramm mit $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ als Dissimilaritätsmaß

Auszug aus mit Average Linkage Algorithmus erzeugtem Dendrogramm, Pingsdorf-Langerwehe Datensatz, verdünnungskorrigierte Mahalanobisdistanz $d^2_{\mathrm{M+P,\,o.K.,\,Verd,\,red}}$ (VII.2) als Dissimilaritätsmaß. Eingezeichnet ist die von den CFA-Standards implizierte Abschneidegrenze (gestrichelte Linie, siehe Abschnitt II.2.2). Alle davon geschnittenen Zweige sind einzeln bezeichnet, die in ihnen enthaltenen Proben in der Tabelle A.2 des Anhanges A.2 angegeben. Die Bezeichnungen an den einzelnen Zweigen geben die hauptsächlich darin enthaltene Gruppe aus dem Abschnitt VII.3 an. Die Gruppe Pingsdorf J verteilt sich auf J1, J2, J3 und JS. S1 – S8 kennzeichnen von der Abschneidelinie geschnittene Zweige, die nur eine Probe enthalten, der Pfeil kennzeichnet die in J1 enthaltenen und zu Lgw l gehörigen Proben Lgw 12, 14 und 34. Außerhalb des Bildes liegen einige Singles sowie Ofenwandungen und CFA-Standards. Eine weitere Diskussion und ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt VII.3 findet sich im Text.

Einzelproben sind in Tabelle A.2 im Anhang A.2 gegeben. Gegenüber der mit dem Filterverfahren erzielten Gruppierung sind einige Unterschiede festzustellen, aber auch bemerkenswert viele Gemeinsamkeiten:

- Die Gruppen b, d, k, l, m, H, K, R und S (als JS) werden mit je mindestens 2/3 ihrer beim Filterverfahren klassifizierten Mitglieder in einem Zweig des Dendrogramms vereinigt.
- Dabei sind die Gruppen b, d, und l "typenrein". Keine Mitglieder von im Filterverfahren anders gruppierten Proben liegen in den jeweiligen Zweigen.
- Die Gruppe L zerfällt in die Zweige L1 und L2. Werden diese mit dem d-Zweig vereinigt, so sind (abgesehen von den Singles Ping 12 und Ping 62) in diesem Büschel nur und (abgesehen von Brhl 8 in J2) alle Proben der Gruppen d und L enthalten.
- Die Gruppe J zerfällt in mehrere Zweige (im wesentlichen J1, J2 und J3), die (abgesehen von der Probe Ping 44 in JS) sich mit b, l und k und einigen Singles ebenfalls zu einem großen Büschel vereinigen.
- Nur das Büschel JS enthält nicht eindeutig nur zu einer Gruppe gehörige Proben.
- "Fremdklassifiziert" gegenüber dem Filterverfahren sind
  - Lgw 12, 14 und 34 (in J1 statt l)
  - Ping 69 (Single statt J)
  - Lgw 18 (Single statt l)
  - Lgw 8 und 22 (in k statt l)
  - Brhl 8 (in J2 statt L)
  - Lgw 6 und 36 (in J3 statt eigene Gruppe n)
  - Lgw 38 (R statt Single)
  - Lgw 45 (m statt H)
  - Ping 64 (H statt Ping S)
  - Ping 65 (K statt Single)
  - Ping 10 (L1 statt dbrhl)
  - Ping 12 und 62 (L1 statt Single)

Von insgesamt 132 dargestellten Proben sind nur 17 (bzw. 21, wenn der Zweig JS mit betrachtet wird) in Widerspruch zum Filterverfahren gruppiert[5]. Die hauptsächlichen Strukturen des Datensatzes werden wiedergegeben, es fehlt die Trennung Brhl d – Pingsdorf L. Die Trennung Langerwehe k,l – Pingsdorf J

[5]Bei den 10 auf 142 fehlenden Proben handelt es sich um die klar trennbaren fünf Ofenwandungen sowie die Proben Brhl 3a und 9T, Ping 41, Ping 27 und Ping 17 (Paffrath), die alle (richtig) als Singles bzw. Ofenwandungsgruppe erkannt werden.

ist nur vorhanden, wenn die Pingsdorfer Gruppe als in mehrere Teile gespalten angenommen wird. Wird die Abschneidegrenze geringfügig höher gelegt, fallen sogar Ping 69 (S1) und Lgw 18 (S2) noch in die jeweils richtigen Gruppen.

Die ermittelten Gruppen sind sicher nicht "richtiger" als die mit dem Filter allein gebildeten: Sobald einer der Zweige (beispielsweise J1) als Referenzgruppenwert im Filterverfahren selbst verwendet wird, endet dies nach einigen Iterationen in der Vereinigung der meisten Proben in einer großen Gruppe. Die auch aus archäologischen Gründen anzunehmende und durch J und l beim Filterverfahren zwischen Pingsdorf und Langerwehe gegebene Unterstruktur verschwindet. Dies kann als Hinweis auf die Überlegenheit der Filtermethode gegenüber dem hierarchischen Clustern angesehen werden.

Das Beispiel illustriert mehrere Eigenschaften des hierarchischen Clusterns und gleichzeitig auch die Unterschiede gegenüber dem Filterverfahren. Es ist klar, daß ein Großteil der Datensatzstruktur bei der Wahl eines geeigneten Dissimilaritätsmaßes auch aus einem Dendrogramm zu ersehen ist. Mit wachsender Dissimilarität treten allerdings immer größere Unterschiede zum Filterverfahren zutage. Das kann erklärt werden durch den Prozeß des Vereinigens zweier Cluster. Das von einer Gruppe ausgehende Filterverfahren betrachtet immer alle anderen Proben als Einzelproben, unabhängig davon, ob diese schon einer anderen Gruppe zugeordnet sind oder nicht. Dabei wird vom Gruppenmittelpunkt und der Gruppenstreuung ausgegangen. Ist diese groß genug, so werden auch ursprünglich weit entfernt liegende Proben noch als ähnlich aussortiert. Diese iterative Skalierung ist sinnvoll bei Datensätzen mit einer zu Beginn unbekannten natürlichen Streuung der Daten. Ein hierarchischer Clusteralgorithmus dagegen stützt sich auf die zu Beginn gewählten festen Unähnlichkeiten zwischen den Proben. Eine Vergrößerung der Streuung kann von keinem Algorithmus in Betracht gezogen werden. Variablen (Elemente), deren natürliche Streuung größer ist als die in die Skalierung eingehende Meßunsicherheit einer Einzelprobe, die beim Filterverfahren nur zu Beginn und hilfsweise der Skalierung dient, werden damit noch als gruppenseparierend eingestuft[6]. Darüber hinaus sind mit wachsender Dissimilarität auch immer mehr Proben bereits in irgendeinem Cluster gruppiert. Eine Umgruppierung zu einem anderen Cluster ist nicht mehr möglich, weil nur noch die Cluster als Ganzes betrachtet werden. Dies ist ein allgemeines Problem der hierarchischen Verfahren (siehe Abschnitt II.2.2). Ein weiterer Schwachpunkt ist die Abschneidegrenze. Das in Abschnitt II.2.2 vorgestellte Verfahren, über Standards oder Wiederholungsmessungen eine Grenze festzulegen, ist, wenn keine weiteren Anhaltspunkte gegeben sind (wie im Abschnitt II.2.2), eine sinnvolle Methode. Bei den hier vorliegenden Daten vernachlässigt sie allerdings die Möglichkeit der unterschiedlich großen

[6]Ein Beispiel: Der Meßfehler von Fe ist kleiner als 3 % relativ und wird als 3% minimal angenommen. Die Streuung von Fe in Lgw l beträgt 22 % relativ. Der Meßfehler und damit die anfängliche Skalierung, mit der die Einzelproben–Unähnlichkeiten berechnet werden, ist damit nur ein unwesentlicher Beitrag in dieser Streuung. Er führt aber über die reine Meßfehler-Skalierung dazu, daß sich in Fe unterscheidende Proben in unterschiedlichen Zweigen wiederfinden: Die Proben Lgw 12, 14 und 34 weisen innerhalb Lgw l die höchsten Eisenwerte auf und werden hier zunächst zusammen und dann mit zu J1 gruppiert (Pfeil in J1).

Cluster. Die sehr homogene Tonprobengruppe K wird bereits weit unterhalb der durch die Standards vorgegebenen Abschneidegrenze geformt, der ebenfalls im Datensatz klar zu erkennende Cluster Lgw m (siehe z. B. Abbildung II.3) erst oberhalb der Abschneidegrenze.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine hierarchische Clusteranalyse mit einem Filter als Unähnlichkeitsmaß durchaus geeignet ist, einen Überblick über die Daten zu geben. Sehr ähnliche Proben und Singles sowie im vorgestellten Fall auch Grobstrukturen (L und d einerseits und J, b, k und l andererseits) können erkannt werden. Die gelieferte Gruppierung entspricht aber nicht der mit Filtermethoden erreichbaren und sollte daher nur als Anhaltspunkt oder mit geringer Abschneidegrenze vielleicht als Ausgangspunkt für Kerngruppen dienen, aber nicht unkritisch übernommen werden.

Eines der Nachteile von hierarchischen Clusterverfahren ist die unwiderrufliche Zuordnung einer Probe zu einem Cluster (siehe auch Kapitel II). Durch die partitionierenden Verfahren kann in dieser Hinsicht eine Verbesserung des Gruppierungsergebnisses erreicht werden. Die in Abschnitt II.2.3 diskutierten Verfahren gehen jedoch von der invarianten Gesamtvarianz eines Datensatzes und der möglichst guten Zerlegung in Zwischen- und Innergruppenvarianzen aus, wobei die Punkte im Raum fest bleiben. Dabei können Meßfehler allerdings nicht berücksichtigt werden, darüber hinaus erfordert ein solches Vorgehen ebenfalls ein Abstandsmaß, in dem die Varianz berechnet werden kann. Deshalb wurde darauf verzichtet, die geschilderten Filter mit einem partitionierenden Verfahren zu kombinieren. Eine Gesamtvarianz des Datensatzes spielt im Filteralgorithmus keine Rolle. Dies ist einer der Gründe für Unabhängigkeit von Singles und Datensatzänderungen. Eine Meßunsicherheiten berücksichtigende Innergruppenvarianz zu definieren, die zusammen mit einer entsprechenden Zwischengruppenvarianz eine Invariante ergibt, ist bisher jedoch nicht gelungen. Ein solcher Ansatz hätte darüber hinaus, wie bereits im Abschnitt II.2.3 erwähnt, den Nachteil einer für alle Gruppen ungefähr gleich angenommenen Innergruppenvarianz, was bei den durch die Filter gebildeten Gruppen nicht zutrifft (man vergleiche dazu die unterschiedlichen Streuungen der Gruppen in den Tabellen A.4 und A.5 im Anhang A.3). Gewarnt werden muß vor dem von [Lam89] vorgeschlagenen Ansatz, statt Spur $\mathbf{W}$ die Summe der $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Verd,)\,red}}$ zu minimieren: Dies führt zur Bildung von Gruppen mit großen Streuungen und somit großem $\mathbf{S_y}$, so daß allein darüber die Abstände von Proben in Einheiten der Streuungen und damit das $d^2_{\mathrm{M+P,\,(Verd,)\,red}}$ möglichst gering werden.

Insgesamt bleibt über den Einsatz der Filter in den "konventionellen" Methoden zu sagen, daß sie lediglich mit der hierarchischen Clusteranalyse sinnvoll zu verwenden sind. Der dem verdünnungskorrigierenden logarithmischem Filter verwandte Ansatz von [Ait86] eignet sich darüber hinaus für dimensionsreduzierende Verfahren, beseitigt aber nicht die mit Nulldaten verbundenen Probleme.

X.3 Übersicht über die diskutierten Eigenschaften aller Methoden

Anhand der Tabelle X.1 wird zum Abschluß ein Überblick über die in dieser Arbeit vorgestellten Gruppierungsmethoden und ihre Eigenschaften gegeben. Zusammengestellt sind die wichtigsten im Kapitel II diskutierten "etablierten Methoden" sowie die in dan Kapiteln III – VII eingeführten Filter. Separat werden die nur durch die Verwendung von Filtern als Unähnlichkeitsmaßen erhaltenen Eigenschaften der hierarchischen Clusteranalyse angezeigt. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen 1) – 16) sollen den jeweiligen Eintrag näher erläutern und bedeuten folgendes:

1): Sehr mühsam.
2): Möglich, aber ohne gute Startwerte keine verläßlichen Ergebnisse.
3): Nur, wenn genügend viele Achsen dargestellt werden.
4): Vollständig automatisierbar, aber nicht empfohlen. (Die beschriebenen Überwachungs- und Entscheidungsmöglichkeiten fallen sonst weg.)
5): Abhängig vom Clusterverfahren.
6): Outlier sollten vorher aus dem Datensatz entfernt sein.
7): Nur gruppierte Proben beeinflussen die Analyse.
8): Bedeutet, ob das Gruppierungsergebnis stabil bleibt z. B. bei der Hinzunahme neuer Proben.
9): Nur für den gesamten Datensatz, ausgedrückt durch $\mathbf{S_T}$.
10): Annahme der gleichen Korrelationsstruktur für alle Gruppen.
11): Gilt nicht für die in [Mom88] publizierte Fassung.
12): Nur, wenn explizit darauf geachtet wird.
13): Prinzipiell möglich, allerdings nicht erprobt.
14): Interpolation hängt vom Algorithmus ab. Nicht konsistent, wenn verschiedene Methoden zusammen verwendet werden!
15): Schwierig, da Meßunsicherheiten nicht berücksichtigt werden.
16): Abstandseigenschaft gemäß Abschnitt X.1.

Die Eintragungen der Tabelle gehen alle aus den Diskussionen in den jeweiligen Kapiteln hervor. Je nach Zielsetzung kann aus der Tabelle die für eine Problemstellung "geeignetste" Form (oder Kombination) gefunden werden. Während für manche Labors die vollständige Paketlösung durch Computerprogramme den höchsten Stellenwert hat[7], werden in Bonn die Filtermethoden bevorzugt und unter den konventionellen Verfahren höchstens nach Möglichkeiten gesucht, die Daten abwechslungshalber in einer anderen Form darzustellen. Die Vorteile gegenüber anderen Gruppierungsmethoden bei der Herkunftsbestimmung sind aus dieser Arbeit klar zu ersehen.

[7] Dies führt dann zu einer Verwendung von PCA oder CA, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden DA.

Tabelle X.1: Überblick über alle Gruppierungsmethoden und ihre Eigenschaften
Die Einträge sind so gehalten, daß ein "+" jeweils eine wünschenswerte Eigenschaft kennzeichnet. Einklammerung bedeutet Abschwächung des Eintrags, die Zahlen sind Bemerkungen, die im Text erklärt werden. Ein "F" in der Spalte "HiCA" bedeutet, daß nur bei der Verwendung von Filtern als Dissimilaritätsmaß die entsprechende Eigenschaft vorhanden ist. Im Tabellenkopf bedeuten "HiCA" und "PaCA" die hierarchische und partitionierende Clusteranalyse, "Reine M-Filter" Mahalanobisfilter ohne Korrekturen, "alt" ist dabei die Meßfehler nicht berücksichtigende Form aus Abschnitt III.3, "+Mu" bedeutet Einbeziehung von Meßunsicherheiten. "Vff" kennzeichnet den "alten" [Mom88] Verdünnungsfaktorfit (Abschnitt V.3), "M.-F.+Verd." den verdünnungskorrigierten Mahalanobisfilter.

Option	Direkter Vergleich	Konvent.Methoden PCA	HiCA	PaCA	DA	Reine M-Filter (alt)	(+Mu)	Vff (alt)	M-F.+ Verd.
Bildung von Gruppen	(+) 1)	+	+	(–)2)	–	–	+	+	+
Zuweisung von Einzelproben	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Darstellung der Gruppenseparation	+	(+) 3)	+	–	+	+	+	+	+
Computer-unterstützt	–	+	+	+	+	+	(+)4)	(+)4)	(+)4)
Keine Reskalierung nötig	+	mindestens Logtrf.	F		+	+	+	+	+
Keine Störung durch Outlier	+	–	(+)5)	(–)6)	+7)	+	+	+	+
Datensatzänderung problemlos 8)	+	–	–	–	–	+	+	+	+
Korrelationen	(+) 1)	+9)	–	(+)1)	+10)	+	+	+11)	+
Verdünnungen	(+) 12)	–	F	–	–	–	–	+	+
andere Änder. des Konz.-Musters	–	–	(F)13)	–	–	–	–	–	+
Meßpräzision	+	–	F	–	–	–	+	+	+
Nulldaten	+	(–)14)	(+)14)	(–)14)	(–)14)	+	+	+	+
Erkennung von Kontaminationen	+	–	–	–	–	(+)15)	+	+	+
Nur für Filter:									
Symmetrie						+	+	–	+
Abstand 16)						+	–	–	–

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mathematische Methoden entwickelt, um anhand von Multielementanalysedaten archäologischer Keramik diese in Gruppen gleicher Herkunft oder Rezeptur einzuteilen und Stücke unbekannter Provenienz einer der Gruppen unter Umständen zuzuordnen und damit deren Herkunft zu bestimmen. Dabei wird nicht mit etablierten Gruppierungsverfahren gearbeitet, die für allgemeinere Zwecke gemacht sind.

Vielmehr wird vom direkten Vergleichen der Daten ausgegangen, wobei die Signifikanz einer Differenz zwischen zwei Zahlen von Anfang an über die Meßfehler und über die natürliche Streuung der Anteile verschiedener Komponenten in einer Keramikgruppe kontrolliert werden kann. Dies führt auf den bekannten χ^2-Test. Einfache Modifikationen erlauben zudem noch, spezielle material- und meßspezifische Probleme, unter denen der Verdünnungseffekt das wichtigste ist, zu berücksichtigen, was auf eine wesentlich bessere Trennung von Referenzmaterial und Zuweisung zu diesem Material führt. Darüber hinaus bietet die Methode den Vorteil, keine "idealen Daten" zu fordern. Fehlerhafte Werte können, da die Daten im Gegensatz zu den meisten "etablierten" Methoden nicht transformiert werden müssen und der Gruppierungsablauf zu jedem Zeitpunkt transparent bleibt, erkannt und korrigiert werden, nicht vorhandene Einzelwerte stören – im Gegensatz zu vielen etablierten Verfahren – die Gruppierung nicht.

In der Zukunft wäre es wünschenswert, die theoretisch etablierten Methoden (etwa den 2-Komponenten-Ansatz des Kapitels VI) an geeigneten praktischen Datensätzen auf seine Brauchbarkeit zu testen. Die in dieser Arbeit entwickelten korrigierfähigen Filterverfahren eignen sich auch, um die analytischen Möglichkeiten der letzten Jahre, beispielsweise Diskrimination über Isotopengehalte oder die Bestimmung von nahezu allen Elementen des Periodensystems ohne vorherige Probenaufbereitung (über Laser wird ein Teil der festen Probe verdampft und in die Flamme eines ICP-Gerätes eingeführt), zur Herkunftsbestimmung heranzuziehen, selbst wenn während der Entwicklung dieser Methoden noch nicht alle Parameter konstant gehalten werden können. Gerade die Feststoff-ICP läßt hoffen, daß die bisher für die Herkunftbestimmung favorisierte Neutronenaktivierungsanalyse oder die in der Probenaufbereitung aufwendige Röntgenfluoreszenzanalyse irgendwann überflüssig werden und die Analyse von mehr als 100 Scherben täglich möglich wird.

Anhang A

Proben- und Gruppenlisten

A.1 Probenliste des Testdatensatzes

Die folgende Tabelle ist ein Auszug aus den (in dieser Arbeit weniger wichtigen) vollständigen Listen der Probenbeschreibungen, die in [Pro93] enthalten sind[1]. In dieser Arbeit werden archäologische Probenbeschreibungen nur verwendet, soweit sie für eine Aussage der Arbeit selbst von Bedeutung sind. Die Bezeichnung der Öfen für die Langerwehe-Proben entspricht dabei der in [Jur88]. Die Pingsdorf-Proben 1 – 34 entstammen der Grabung am Friedhof 1991 und sind mit Befund-Nrn gekennzeichnet, die Proben 42–79 der Grabung am Burgpfad 1976 (etwa 500 m) entfernt, die Nummern sind Bezeichnungen des Rheinischen Landesmuseums. Die Tonproben Ping 35 – 40 sind aus der Grabung 1991. Die "Testproben" Ping 17,21,41 sind Lesefunde entweder von Herrn Sanke oder dem Verfasser selbst, bei ihnen ist der Fundort angegeben. Paffrath liegt bei Bergisch Galdbach, Brunssum in der niederländischen Provinz Südlimburg und Wipperfürth im Bergischen Land am Oberlauf der Wupper. Brunssum und Paffrath waren selbst bedeutende Töpfereizentren, so daß eine dort aufgelesene Scherbe wahrscheinlich lokal gefertigt ist. Sämtliche Pingsdorfer und Langerweher Scherben sind ins Mittelalter zu datieren (9. – 13. Jahrhundert).

Die Brühler Scherben (Freilichtmuseum Kommern) sind aus verschiedenen Fundstellen in der Böningergasse und der Uhlstraße in Brühl. Die beiden Bonner Scherben waren ursprünglich in einem anderen Datensatz enthalten [Mom91c] und sind hier nur wegen der auffallenden Ähnlichkeit der Muster mit einigen Langerwehe-Proben mit hinzugenommen worden. Sie sind römerzeitlich und damit etwa 1000 Jahre älter als alle anderen im Datensatz enthaltenen Stücke.

Die Gefäßbeschreibungen sind unter archäologischen Gesichtspunkten sicher unvollständig und dienen nur als Anhaltspunkt, oft ist vom Gefäß nur ein kleiner Rest erhalten.

[1] Die vollständigen Beschreibungen wurden angefertigt von Dr. A. Jürgens, Rhein. Amt für Bodendenkmalpflege, Bonn (Lgw 1 – 50), Herrn M. Sanke, Bonn (Ping 1–40, Ping 42–79), und Frau Dr. Hähnel, Kommern, (Brühl 1 – 9). Für Bonn 106 und 116 sind die Beschreibungen in [Mom91c] enthalten.

Tabelle A.1: Auszug aus den Probenbeschreibungen des Testdatensatzes

Lgw 1	Ofen 1	Kugeltopf
Lgw 2	Ofen 1	Tonplatte
Lgw 3	Ofen 1	Ofenwand
Lgw 4	Ofen 1	Kugeltopf, Fehlbrand
Lgw 5	Ofen 1	Kugeltopf
Lgw 6	Ofen 1	großes Vorratsgefäß
Lgw 7	Ofen 1	großes Vorratsgefäß
Lgw 8	Ofen 1	Vorratsgefäß
Lgw 9	Ofen 1	großes Vorratsgefäß
Lgw 10	Ofen 1	Kugeltopf
Lgw 11	Ofen 2	großes Vorratsgefäß
Lgw 12	Ofen 2	großes Vorratsgefäß
Lgw 13	Ofen 2	großes Vorratsgefäß
Lgw 14	Ofen 2	großes Vorratsgefäß
Lgw 15	Ofen 2	große Flasche
Lgw 16	Ofen 2	Kugeltopf
Lgw 17	Ofen 2	Kugeltopf
Lgw 18	Ofen 2	Kugeltopf
Lgw 19	Ofen 2	Kugeltopf
Lgw 20	Ofen 2	Ofenwand
Lgw 21	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 22	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 23	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 24	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 25	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 26	Ofen 3	Vorratsgefäß
Lgw 27	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 28	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 29	Ofen 3	Kugeltopf
Lgw 30	Ofen 3	Ofenwand
Lgw 31	Ofen 4	Tüllenkanne (?)
Lgw 32	Ofen 4	Kugeltopf
Lgw 33	Ofen 4	großes Vorratsgefäß
Lgw 34	Ofen 4	Kugeltopf
Lgw 35	Ofen 4	Kugeltopf
Lgw 36	Ofen 4	Schale, Fehlbrand
Lgw 37	Ofen 4	großes Vorratsgefäß
Lgw 38	Ofen 4	Becher, Fehlbrand
Lgw 39	Ofen 4	Ofenwand
Lgw 40	Ofen 4	Kugeltopf

Tabelle A.1, Fortsetzung

Lgw 41	Ofen 5	Kugeltopf
Lgw 42	Ofen 5	Tüllengefäß, Fehlbrand
Lgw 43	Ofen 5	Kugeltopf, Fehlbrand
Lgw 44	Ofen 5	Becher
Lgw 45	Ofen 5	Ofenwand, späteres Reparaturstück
Lgw 46	Ofen 5	Kugeltopf
Lgw 47	Ofen 5	Vorratsgefäß
Lgw 48	Ofen 5	Kugeltopf
Lgw 49	Ofen 5	großes Vorratsgefäß
Lgw 50	Ofen 5	Kugeltopf, Fehlbrand
Ping 1	Bef. 22–2	bauchiger Topf
Ping 2	Bef. 22–2	Wandscherbe
Ping 3	Bef. 22–2	Wandscherbe
Ping 4	Bef. 22–2	Wandscherbe
Ping 5	Bef. 22–2	Wandscherbe
Ping 6	Bef. 22–29	Randscherbe
Ping 7	Bef. 22–29	Randscherbe m. Bandhenkel
Ping 8	Bef. 22–29	Bandhenkel
Ping 9	Bef. 22–29	Randscherbe
Ping 10	Bef. 23–2	Randscherbe
Ping 11	Bef. 23–2	Wandscherbe
Ping 12	Bef. 23–2	Wandscherbe
Ping 13	Bef. 23–2	Wandscherbe
Ping 14	Bef. 23–2	Randscherbe m. Bandhenkel
Ping 15	Bef. 23–2	Bandhenkel
Ping 16	Bef. 23–2	Randscherbe
Ping 17	Lesefund	Kugeltopf, Paffrath, “Testscherbe”
Ping 18	Bef. 23–22	Randscherbe
Ping 19	Bef. 23–22	Wandscherbe
Ping 20	Bef. 23–22	Wandscherbe
Ping 21	Lesefund	Wandscherbe, Brunssum, “Testscherbe”
Ping 22	Bef. 26–2	Oberteil Amphore (Vorratsgefäß)
Ping 23	Bef. 26–2	Randscherbe
Ping 24	Bef. 26–2	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 25	Bef. 26–2	Ofenwandung
Ping 26	Bef. 45–3	Bodenscherbe
Ping 27	Bef. 45–3	Randscherbe
Ping 28	Bef. 45–3	Randscherbe
Ping 29	Bef. 45–3	Bodenscherbe

Tabelle A.1, Fortsetzung

Ping 30	Bef. 45–3	Bodenscherbe
Ping 31	Bef. 45–3	Bandhenkel
Ping 32	Bef. 45–12	Wandscherbe
Ping 33	Bef. 45–12	Randscherbe v. Schüssel
Ping 34	Bef. 45–12	Randscherbe v. Schüssel
Ping 35		bei 750° gebrannter Ton, Rohmaterial = Ping40
Ping 36		bei 880° gebrannter Ton, Rohmaterial = Ping 40
Ping 37		bei 1010° gebrannter Ton, Rohmaterial = Ping 40
Ping 38		bei 1130° gebrannter Ton, Rohmaterial = Ping 40
Ping 39		bei 1250° gebrannter Ton, Rohmaterial = Ping 40
Ping 40		ungebrannter, töpferfertiger Rohton, archäolog. geborgen
Ping 41	Lesefund	Wandscherbe Typ Pingsdorf, bei Wipperfürth aufgelesen
Ping 42	Inv. 76.1895	Oberteil v. Zweihenkelflasche
Ping 43	Inv. 76.1895	Oberteil v. Zweihenkelflasche
Ping 44	Inv. 76.1895	Oberteil v. Zweihenkelflasche
Ping 45	Inv. 76.1895	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 46	Inv. 76.1895	Oberteil v. Zweihenkelflasche
Ping 47	Inv. 76.1895	Oberteil v. Zweihenkelflasche
Ping 48	Inv. 76.1895	Oberteil v. Zweihenkelflasche
Ping 49	Inv. 76.1895	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 50	Inv. 76.1895	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 51	Inv. 76.1898	Oberteil v. Tüllenkanne
Ping 52	Inv. 76.1898	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 53	Inv. 76.1901	Randscherbe v. kugeligem Becher
Ping 54	Inv. 76.1901	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 55	Inv. 76.1903	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 56	Inv. 76.1903	Randscherbe
Ping 57	Inv. 76.1904	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 58	Inv. 76.1904	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 59	Inv. 76.1905	Randscherbe v. Ofenkachel
Ping 60	Inv. 76.1905	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 61	Inv. 76.1905	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 62	Inv. 76.1905	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 63	Inv. 76.1905	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 64	Inv. 76.1906	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 65	Inv. 76.1907	Randscherbe v. kugeligem Becher
Ping 66	Inv. 76.1907	Randscherbe v. kugeligem Becher
Ping 67	Inv. 76.1907	Randscherbe
Ping 68	Inv. 76.1912	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 69	Inv. 76.1912	Randscherbe v. Kugeltopf

Tabelle A.1, Fortsetzung

Ping 70	Inv. 76.1912	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 71	Inv. 76.1912	Randscherbe v. Kugeltopf
Ping 72	Inv. 76.1915	Randscherbe v. Tüllenkanne
Ping 73	Inv. 76.1876	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 74	Inv. 76.1876	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 75	Inv. 76.1879	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 76	Inv. 76.1879	Randscherbe v. Walzenbecher
Ping 77	Inv. 76.1901	Krug Typ Siegburg, aus Ofenzügen von Ofen 1
Ping 78	Inv. 76.1901	2. Beprobung von Ping 77
Ping 79	Inv. 76.1908	ähnlicher Krug wie Ping 77, aus Ofenz. v. Ofen 1
Brhl 1		kleine Amphore, 13 Jh.
Brhl 2		kleiner Krug, engobiert, Ende 13. Jh.
Brhl 3		kleiner Grapen, engobiert, Ende 13. Jh.
Brhl 3a		Oberfläche von Brhl 3
Brhl 4		kleiner Krug, 14 Jh.
Brhl 5		kugeliger Becher, geflammte Oberfläche, 15. Jh.
Brhl 6		kleiner Krug, geflammte Oberfläche, 15. Jh.
Brhl 7		großer schlanker Krug, geflammt, 15. Jh.
Brhl 8		Schüssel, 15 Jh.
Brhl 9T		Tonprobe "aus dem alten Klostergarten"
Bonn 106	Inv. 83-1235-30	"Haltern Typ 57"
Bonn 116	Inv. 83-1235-30	"Haltern Typ 58"
CFA 2 – 10		NBS-Standardmaterial (siehe [Mom91a])

Die für alle Proben ermittelten einzelnen Konzentrationsmeßwerte werden in dieser Arbeit nicht mit angegeben, da die 30×151 in übersichtlicher Form darzustellenden Zahlen den Umfang der Arbeit erheblich vergrößern würden. Sie sind aber auf den Datenbanken des Institutes für Strahlen- und Kernphysik enthalten und auf Wunsch jederzeit verfügbar.

A.2 Übersicht über die Gruppierungsergebnisse

In diesem Anhang sind die Gruppierungen der einzelnen Proben des Pingsdorf-Langerwehe-Beispieldatensatzes für die wichtigsten im Hauptteil geschilderten Verfahren angegeben. Die Unterteilung erfolgt nach "konventionelle Methoden" (Kapitel II), den Mahalanobisfiltern (ohne Verdünnungskorrektur, Kapitel IV), und den verdünnungsfaktorkorrigierten Mahalanobisfiltern (Kapitel VII und das Dendrogramm in Kapitel X). Einige Proben sind in einer Reihe von Histogrammabbildungen (Abbildungen V.3, VII.1 und VII.18) enthalten und dort mit Einzelbuchstaben versehen. Diese Buchstaben sind in der Spalte "Probe" direkt hinter der Probenbezeichnung in Klammern angegeben. Im einzelnen bedeuten die Einträge in den einzelnen Spalten der Tabelle A.2 folgendes:

Konventionelle Methoden

- PCA (Abschnitt II.1.2, Abbildung II.3):
  Die Buchstaben entsprechen denen der Abbildung, nur die dort bezeichneten Proben sind auch markiert, alle anderen liegen entweder in der Hauptwolke oder sind bei der PCA nicht berücksichtigt worden (CFA-Proben, durch"–" gekennzeichnet).

- Hierarchisches Clustern, "Average Link"-Methode (Abschnitt II.2.2, Abbildungen II.4 und II.5):
  Für jede Probe ist das in einer der beiden Abbildungen entsprechend gekennzeichente "Büschel" angegeben. L1 und L2 enthalten hauptsächlich Proben aus Langerwehe, P1 und P2 hauptsächlich Proben aus Pingsdorf, S kennzeichnet Singles, P Paffrath und O die Ofenwandungen.

- Hierarchisches Clustern, "Single Link"-Methode (Abschnitt II.2.2, Abbildung II.6):
  Buchstaben und Zahlen entsprechen der Abbildung. Dabei kennzeichnen die Buchstaben O,P und m die gleichen Proben wie auch bei der PCA. Proben im Hauptbüschel sind nicht weiter bezeichnet.

- Hierarchisches Clustern, "Ward"-Methode (Abschnitt II.2.2, Abbildung II.7):
  Angegeben ist die gegenüber der Einteilung in Abbildung II.7 verfeinerte Gruppierung mit A11, A12, A13, A21, A22, B' und B.

- Partitionierendes Verfahren, Relocation mit Spur W (Abschnitt, II.2.3, Abbildung II.1):
  Die nicht an der Relocation beteiligten Proben (die Paffrather Probe und die CFA-Proben) sind durch "–" in der entsprechenden Spalte markiert. Sie wurden aber, um konsistent zu bleiben, mit zur Reskalierung des Datensatzes benutzt. Proben, die in einem der beiden ausgeführten Iterationsschritte die Gruppe wechseln, sind durch Angabe der Zielgruppe und (in Klammern) den Iterationsschritt, bei dem dies passiert, gekennzeichnet.

- Diskriminanzanalyse (Abschnitte II.3 und III.7, Abbildung II.8):
  Angegeben ist jeweils das Quantil der F-Statistik (in %), das dem entsprechenden Wert von III.8 entspricht. Weist die Probe einen höheren Wert (größere Zugehörigkeitswahrscheinlichkeit) zu einer anderen Gruppe auf (ausgefüllte Punkte in Abbildung II.8), wird dieser Wert und die Gruppenbezeichnung in Klammern mit angegeben.

Filterverfahren

- Kerngruppen:
  Angegeben sind die Ergebnisse der Kerngruppenbildung des völlig ungruppierten Datensatzes bei einer Annahme eines minimalen Meßfehlers von 3%, 4% und 5% (siehe Abschnitt IV.1). Gleiche Zahlen bedeuten gleiche Kerngruppen, um die gebildeten Gruppen identifizieren zu können, wurden – soweit möglich – in allen sechs Kerngruppenbildungen gleiche Zahlen für gleiche Gruppen verwendet. Da bei Verdünnungsfaktorberücksichtigung oder größeren Fehlern eine Kerngruppe oft die Proben mehrerer Kerngruppen eines Bildungsprozesses mit kleineren Fehlern oder ohne Verdünnungsfaktorberücksichtigung umfaßt, sind nicht alle Zahlen überall vertreten (beispielsweise fallen die Gruppen 1 und 3 bei größeren Fehlern zusammen).

- Endgruppen:
  Angegeben sind die aus dem Gruppierungsverfahren (Abschnitt IV.4) erhaltenen Endgruppierungen. Gleiche Buchstaben bedeuten gleiche Gruppen. Die angegebene Endgruppenbezeichnungen der Mahalanobisfilter mit Verdünnungskorrektur durch Buchstaben entspricht der internen Bezeichnung dieser Gruppen innerhalb der Datenbanken des ISKP, dabei gilt in diesem Fall die Konvention, daß zuerst aus Scherben aus Bonn oder Pingsdorf gebildete Gruppen durch große, zuerst aus Scherben aus Langerwehe oder Brühl gebildete Gruppen durch kleine Buchstaben gekennzeichnet werden. Für die Ergebnisse der Mahalanobisfilter ohne Korrektur wurden i, j und M als zusätzliche Buchstaben verwendet, die nicht internen Bezeichnungen entsprechen. L und M lassen sich zu LM zusammenfassen, eine Probe (Ping 11) ist nur dann Mitglied dieser Gruppe.

  In der Spalte "Vf." ist der Verdünnungsfaktor der Proben zum Mittelpunkt der Gruppe angegeben, welcher die Probe letztendlich zugewiesen wurde. Bei ungruppierten Proben ist diese Spalte frei.

  Die CFA-Proben wurden für die endgültigen Gruppierung nicht weiter bearbeitet, da sie ohnehin eine homogene Gruppe formen. Beiden Filterverfahren vergleichbare Werte sind aber in [Mom91a] enthalten.

- Hierarchisches Clustern (HCA) mit Filter als Dissimilaritätsmaß, "Average Link" Methode als Clusterkriterium (Abschnitt X.2, Abbildung X.2), letzte Spalte der Tabelle:
  Angegeben sind die Zugehörigkeiten der einzelnen Proben zu den in der

Abbildung bezeichneten Zweigen. Die drei Langerwehe-Proben (im Cluster J1 in der Abbildung durch Pfeil kenntlich) sind hier nicht extra gekennzeichnet. Proben, die in dieser Spalte einen "–" aufweisen, liegen außerhalb des Bildes in Abbildung X.2 und sind entweder CFA-Standard, Ofenwand oder Singles.

Meßreihen ("Runs")

Eine Meßreihe ("Run") ist ein Satz von Proben, der gleichzeitig mit einigen Standards bestrahlt und dann γ-spektroskopisch vermessen wird. Die folgende Ergänzung zur nachfolgenden Tabelle gibt mittels der Bestrahlungstermine einen Überblick über den Bearbeitungszeitraum des Testdatensatzes. Um nicht durch sogenannte "Batch-Differenzen" zwischen verschiedenen Meßreihen eine Gruppierung vorgetäuscht zu bekommen, sollte eine Gruppe immer durch Proben mehrerer Runs gebildet werden (siehe Kapitel VIII).

Tabelle A.2: (Ergänzung) Bestrahlungstermine der einzelnen Runs.

Run	Datum	Run	Datum	Run	Datum	Run	Datum
K001	19.12.84	O003	16.08.91	O015	08.05.92	O023	23.10.92
K002	19.07.85	O009	22.11.91	O018	03.07.92		
K003	15.11.85	O010	29.11.91	O019	08.08.92		
N008	14.12.90	O012	28.02.92	O022	16.10.92		

Tabelle A.2: Gruppierungsergebnisse der verschiedenen Analyseverfahren.

Zur Erklärung der Einträge siehe die vorhergehende Erläuterung.

Probe	Run	konventionelle Methoden							Mahalanobis-Filter				mit Verdünnungskorr.					
		PCA	Hier.CA			Part.CA	Diskr.Anal.		Kerngruppen			End-	Kerngruppen			End-	Vf.	HCA
			AL	SL	Wa	(Reloc.)			3%	4%	5%	grp.	3%	4%	5%	grp.		(AL)
Lgw 1 (β)	O015		P1		A11		96.5								17	H	1.05	H
Lgw 2	O015		S2a	4	A13		1.34											S7
Lgw 3	O015	O	O	O	O		77.4					o				o	0.95	–
Lgw 4	O015	m	L1	m	A12		53.7					m				m	1.08	m2
Lgw 5	O015	m	L1	m	A12		46.3					m				m	0.99	m1
Lgw 6	O015		P1		A11		75.0				14			14	14	n	0.96	J3
Lgw 7	O015		P1		A11		62.7					J			4	J	0.96	J3
Lgw 8	O015		L2		A22	A1(2)	3.66	(21.5, A2)			1	j				l	1.06	k
Lgw 9	O018	m	L1	m	A12		67.2					m	18	18	18	m	0.98	m1
Lgw 10	O018	m	L1	m	A12		81.2					m	18	18	18	m	1.07	m1
Lgw 11	O018		L2		A21		36.2		1	1	1	k	1	1	1	k	0.94	k
Lgw 12 (j)	O018		L2		A22		58.6		2	2	2	l	2	2	4	l	1.01	J1
Lgw 13	O018	m	L1	m	A12		62.4					m			18	m	0.98	m1
Lgw 14 (o)	O018		L2		A22		79.8		2	2	2	l	2	2	4	l	0.98	J1
Lgw 15	O018		L1	17	A13		17.7									m	0.92	m1
Lgw 16 (n)	O018		L2		A22		88.1				1	l			1	l	0.96	l
Lgw 17	O018		L2		A21		38.2		1	1	1	k	1	1	1	k	0.97	k
Lgw 18	O018		L1		A13		68.5									l	1.10	S2
Lgw 19 (u)	O018		L2		A22		62.2				1	l		3	1	l	0.96	l
Lgw 20	O018	O	O	O	O		31.7					o				o	1.09	–
Lgw 21	O018		L2		A22		0.84			3	1	l		3	1	l	0.90	l

Tabelle A.2, 1. Fortsetzung

Probe	Run	konventionelle Methoden							Mahalanobis-Filter				mit Verdünnungskorr.					
		PCA	Hier.CA			Part.CA	Diskr.Anal.		Kerngruppen			End-	Kerngruppen			End-	Vf.	HCA
			AL	SL	Wa	(Reloc.)			3%	4%	5%	grp.	3%	4%	5%	grp.		(AL)
Lgw 22	O018		L2		A21		5.79	(7.51, A1)			1	l			1	l	0.97	k
Lgw 23	O018		L2		A22		41.8		3	3	1	l	3	3	1	l	0.95	l
Lgw 24	O018		L2		A22		21.5		3	3	1	l	3	3	1	l	0.95	l
Lgw 25	O018		L2		A22		60.2			3	1	l	3	3	1	l	1.00	l
Lgw 26	O018		L2		A21		97.9			3	1	l		3	1	l	0.92	l
Lgw 27	O018		L2		A22		67.0			3	1	l	3	3	1	l	0.98	l
Lgw 28	O018		L2		A22		48.5			3	1	l	3	3	1	l	0.98	l
Lgw 29	O018		L2		A22		68.5			3	1	l	3	3	1	l	1.04	l
Lgw 30	O018	O	O	O	O		99.7					o				o	0.98	–
Lgw 31	O018		L2		A21		71.3				1	k			1	k	1.00	k
Lgw 32	O018		L2		A21		69.5		1	1	1	k	1	1	1	k	0.95	k
Lgw 33	O018		L2		A21		99.7			1	1	k		1	1	k	0.97	k
Lgw 34 (m)	O019		L2		A22		71.1					l			4	l	0.95	J1
Lgw 35	O019		L2		A22		81.2			3	1	i		3	1	l	1.08	l
Lgw 36	O019		P1		A11		98.2				14	J		14	14	n	1.02	J3
Lgw 37	O019		L2		A21		67.3				1	l		3	1	l	0.95	l
Lgw 38 (r)	O019		L2	15	A21		39.2											R
Lgw 39	O019	O	O	O	O		32.9					o				o	0.98	–
Lgw 40	O019		L1		A22		58.2			3	1	i		3	1	l	1.07	l
Lgw 41 (α)	O019		L2		A22		72.4				1	l			1	l	0.95	l
Lgw 42	O019		P1		A11		29.2									H	0.98	H
Lgw 43	O019		L2		A22	A1(1)	12.8								1	l	1.12	l
Lgw 44	O019		L2	19	A22		42.7											S5
Lgw 45	O019		L1	18	A13	A2(1)	1.60									H	1.01	m2
Lgw 46	O019		L1		A22		78.8			3	1	l	3	3	1	l	1.05	l
Lgw 47	O019	m	L1	m	A12		98.8					m		18	18	m	0.99	m1

Tabelle A.2, 2. Fortsetzung

Probe	Run	konventionelle Methoden							Mahalanobis-Filter				mit Verdünnungskorr.					
		PCA	Hier.CA			Part.CA	Diskr.Anal.		Kerngruppen			End-	Kerngruppen			End-	Vf.	HCA
			AL	SL	Wa	(Reloc.)			3%	4%	5%	grp.	3%	4%	5%	grp.		(AL)
Lgw 48	O019		L1		A22		89.6				1	l		3	1	l	1.06	l
Lgw 49	O019		P1		A13		7.39	(19.4, A2)				j			1	k	1.08	k
Lgw 50	O019		P1		A13		98.9					j			1	k	1.11	k
Ping 1	O009		S2a	8	A13	A2(1)	5.37	(8.71, A1)					11	11	4	J	0.89	J3
Ping 1W	O009		P1		A11		75.5				11	J			4	J	1.04	J3
Ping 2	O009		S2a	3	A13		7.42											S4
Ping 3	O009		P1		A13		99.2					J			4	J	1.03	J3
Ping 4	O009		P1		A11		59.6			10	10	J		10	4	J	1.06	J3
Ping 5	O009		P1		A11		90.8			11	11	J		11	4	J	0.99	J3
Ping 6	O009		P1		A11		98.2			11	11	J		11	4	J	1.02	J3
Ping 7	O009		P1		A11		84.0			11	11	J	11	11	4	J	1.00	J3
Ping 8 (h)	O009		P1		A11		69.4					J			4	J	1.05	J1
Ping 9 (η)	O009		P1		A11		95.2			11	11	J		11	4	J	0.97	J3
Ping 10	O009		S3a	14	B'		38.2					d				d	1.02	L1
Ping 11	O010		P2		B		52.4				15	LM		15	8	L	0.95	L1
Ping 12	O010		P2		B		70.8											L1
Ping 13	O010		P2		B		69.2				15	L			8	L	1.04	L1
Ping 14	O010		P1		A11		48.1				16	R			16	R	1.00	R
Ping 15	O010		P2		B		57.4				15	L		15	8	L	1.00	L1
Ping 16	O010		P1		A11		69.9				16	R			16	R	1.00	R
Ping 17	O010	P	P	1	P	–	–											–
Ping 18	O010		S3b	6	B		40.0											S6
Ping 19	O010		P2		B		16.1				15	L		19	8	L	1.01	L1
Ping 20	O010		P1		A13		10.9					L		19	8	L	1.10	L1
Ping 21	O010		P1		A13		49.9											S8
Ping 22	O010		P1		A11		51.2				4	J			4	J	1.04	J1

Tabelle A.2, 3. Fortsetzung

Probe	Run	konventionelle Methoden						Mahalanobis-Filter				mit Verdünnungskorr.					
		PCA	Hier.CA			Part.CA	Diskr.Anal.	Kerngruppen			End-	Kerngruppen			End-	Vf.	HCA
			AL	SL	Wa	(Reloc.)		3%	4%	5%	grp.	3%	4%	5%	grp.		(AL)
Ping 23 (w)	O010		P1		A11		79.1				J		11	4	J	1.07	J3
Ping 24 (i)	O010		P1		A11		89.5		12	4	J		11	4	J	1.02	J1
Ping 25	O010	O	O	O	O		97.4				o				o	1.01	–
Ping 26 (f)	O010		P1		A11		87.6		12	4	J		11	4	J	0.99	J1
Ping 27	O010		S1	10	A11		36.3										–
Ping 28 (x)	O010		P1		A11		10.8	4	4	4	J	4	4	4	J	1.01	J1
Ping 29 (v)	O010		P1		A11		68.3	4	4	4	J	4	4	4	J	0.99	J1
Ping 30 (z)	O010		P1		A11		89.2				J			4	J	0.93	J3
Ping 31 (δ)	O010		P1		A11		82.4		13	13	J		13	13	J	0.98	J1
Ping 32 (s)	O010		P1		A11		86.4		13	13	J		13	13	J	0.99	J1
Ping 33	O010		P1		A13		30.1								J	1.09	J3
Ping 34	O010		L2	7	A11	A2(1)	33.0										S3
Ping 35	O010		P1		A13		39.3	5	5	5	K	5a	5	5	K	1.01	K
Ping 36	O010		P1		A13		51.1		5	5	K	5b	5	5	K	1.00	K
Ping 37	O010		P1		A13		29.1	5	5	5	K	5a	5	5	K	1.00	K
Ping 38	O010		P1		A13		26.5		5	5	K	5b	5	5	K	0.97	K
Ping 39	O010		P1		A13		60.9			5	K		5	5	K	1.00	K
Ping 40	O010		P1		A13		1.02				K				K	1.01	K
Ping 41	O012		S4	2	A21	B(1)	4.82										–
Ping 42 (a)	O019		P1		A11		82.6	6	6	4	J	6	11	4	J	0.98	J1
Ping 43 (b)	O019		P1		A11		96.8	6	6	4	J	6	11	4	J	1.00	J1
Ping 44 (q)	O019		P1		A11		53.8				J				J	0.99	JS
Ping 45	O019		P1		A11		82.5										JS
Ping 46 (d)	O019		P1		A11		98.0		6	4	J		11	4	J	1.01	J1
Ping 47 (e)	O019		P1		A11		52.4			4	J		11	4	J	0.96	J1
Ping 48 (c)	O019		P1		A11		66.8	6	6	4	J	6	11	4	J	1.01	J1

Tabelle A.2, 4. Fortsetzung

Probe	Run	konventionelle Methoden							Mahalanobis-Filter				mit Verdünnungskorr.					
		PCA	Hier.CA			Part.CA	Diskr.Anal.		Kerngruppen			End-	Kerngruppen			End-	Vf.	HCA
			AL	SL	Wa	(Reloc.)			3%	4%	5%	grp.	3%	4%	5%	grp.		(AL)
Ping 49	O019		P2		B		59.5					M		20	8	L	0.94	L2
Ping 50	O019		P2		B		13.9			8	8	M	8	8	8	L	0.94	L2
Ping 51	O019		P2		B		77.5		7	7	7	L	7	7	7	L	1.07	L2
Ping 52	O019		P2		B		66.1		8	8	8	M	8	8	8	L	0.96	L2
Ping 53	O023		P2		B		83.8					L			8	L	1.04	L2
Ping 54 (k)	O023		P1		A11		46.5				4	J			4	J	1.02	J1
Ping 55	O023		P2		B		38.6					L			8	L	1.08	L2
Ping 56	O023		P2		B		88.6		7	7	7	L	7	7	7	L	1.04	L2
Ping 57	O023		P1		A11		34.1			10	10	J		10	4	J	1.08	J3
Ping 58 (p)	O022		P1		A11		42.5				17	J			17	H	0.99	H
Ping 59	O022		P2	21	B		63.3									L	0.92	L1
Ping 60	O022		P2		B		94.8					L				L	1.02	L1
Ping 61	O022		P2		B		97.4				15	L			8	L	1.01	L1
Ping 62	O022		P2		B		8.54											L1
Ping 63	O022		P1	12	A11	A2(1)	8.54	(24.0, A1)				S				S	0.96	JS
Ping 64	O022		P1		A11		95.6								21	S	1.06	H
Ping 65	O022		P1		A13		25.3											K
Ping 66	O022		P2		B		95.0					L			8	L	1.07	L1
Ping 67	O022		P1	16	A11		90.4					S				S	0.98	JS
Ping 68	O022		L2	20	A21		60.6									J	0.86	J3
Ping 69 (t)	O022		P1		A11		86.8					J				J	1.00	S1
Ping 70	O022		P1		A11		39.7					J			4	J	0.96	J3
Ping 71 (g)	O022		P1		A11		88.7			12	4	J		11	4	J	0.96	J1
Ping 72	O022		P2		B		83.1					L				L	1.07	L1
Ping 73	O022		P2		B		82.8		8	8	8	M	8	8	8	L	0.99	L2
Ping 74	O022		P2		B		3.37					L				L	1.02	L2

Tabelle A.2, 5. Fortsetzung

Probe	Run	konventionelle Methoden							Mahalanobis-Filter				mit Verdünnungskorr.					
		PCA	Hier.CA			Part.CA	Diskr.Anal.		Kerngruppen			End-	Kerngruppen			End-	Vf.	HCA
			AL	SL	Wa	(Reloc.)			3%	4%	5%	grp.	3%	4%	5%	grp.		(AL)
Ping 75	O022		P2		B		88.9					M				L	0.96	L2
Ping 76 (l)	O022		P1		A11		64.7			12	4	J			4	J	0.95	J1
Ping 77	O019		P1		A11		51.1					J				J	1.03	J2
Ping 78	O019		P1		A11		85.9									J	1.01	J2
Ping 79	O022		P2		B		66.3					M				L	0.96	L2
Brhl 1	O022		P2		B		3.92									L	0.91	L1
Brhl 2	O022		S3a		B'		66.6									d	0.94	d
Brhl 3	O022		S3a	13	B'		17.7					d				d	1.04	d
Brhl 3a	O022		S2b	5	A13	B(1)	37.1											–
Brhl 4	O022		P2		B		36.5					M				L	0.98	L2
Brhl 5	O022		L2	11	A21		28.8					b				b	1.00	b
Brhl 6	O022		P2		B		37.6					M				L	0.95	L2
Brhl 7	O022		L2		A21		5.94					b				b	1.00	b
Brhl 8	O022		L2		B		15.7									L	0.94	J2
Brhl 9 T	O022		S3a	9	B'		0.62											–
Bonn 106	N008		P1		A11	A2(1)	11.7	(30.4, A1)							21	H	0.97	H
Bonn 116 (y)	O003		P1		A11		19.5				17				17	H	0.98	H
CFA 2	K001	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 3	K001	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 4	K001	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 5	K002	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 6	K002	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 7	K002	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 8	K002	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–
CFA 9	K003	–	C	C	C	–	–					–		9	9	–	–	–
CFA 10	K003	–	C	C	C	–	–		9	9	9	–	9	9	9	–	–	–

A.3 Gruppenmittelwerte und -streuungen

Die folgenden Tabellen enthalten die Gruppenmittelwerte und Streuungen der ausführlicher diskutierten Gruppen des Testdatensatzes Langerwehe-Pingsdorf. Tabelle A.3 enthält die Gruppenwerte der durch Relocation erzeugten Gruppen aus Abschnitt II.2.3, Tabelle A.4 die der mit dem Mahalanobisfilterverfahren erzeugten Gruppen (Abschnitt IV.4) und Tabelle A.5 die der mit dem verdünnungsfaktorkorrigierten Verfahren erzeugten Gruppen (Abschnitt VII.3).

Tabelle A.3: Gruppenwerte aus partitionierender Clusteranalyse
Dargestellt sind Mittelwerte M, Streuungen σ sowie der Wert von σ in % von M nach der Relocation des Abschnittes II.2.3 für die Gruppen A1, A2 und B. (Die Gruppe O ist identisch mit der der Tabelle A.4.) Angegeben sind die Werte für die 25 Standardgruppierungselemente sowie As, Ba, Ca und Na. Die Angaben sind in Gewichts-ppm, bei den mit % versehenen Elementen in Gewichts%.

	Gruppe A1 68 Proben				Gruppe A2 35 Proben				Gruppe B 33 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	12.4	±	6.3	51.	13.0	±	13.3	>100.	6.94	±	4.67	67.
Ba	309.	±	45.	15.	361.	±	52.	14.	278.	±	54.	19.
Ca%	0.55	±	0.29	52.	0.52	±	0.25	48.	0.36	±	0.14	40.
Ce	84.0	±	8.2	9.8	91.8	±	7.4	8.1	90.7	±	9.1	10.
Co	6.51	±	2.65	41.	7.05	±	1.93	27.	5.22	±	2.26	43.
Cr	150.	±	13.	8.8	149.	±	14.	9.1	167.	±	18.	11.
Cs	21.0	±	2.8	13.	28.8	±	3.6	12.	17.0	±	2.5	14.
Eu	1.14	±	0.19	17.	1.24	±	0.19	15.	1.23	±	0.16	13.
Fe%	1.83	±	0.42	23.	1.75	±	0.47	27.	1.43	±	0.35	24.
Hf	5.99	±	1.17	20.	6.00	±	0.97	16.	8.34	±	1.13	14.
K %	1.87	±	0.19	10.	2.15	±	0.19	9.0	1.35	±	0.24	18.
La	44.0	±	2.8	6.4	48.8	±	3.1	6.4	47.9	±	4.0	8.3
Lu	0.39	±	0.03	8.8	0.44	±	0.04	9.3	0.44	±	0.04	8.7
Na%	0.12	±	0.04	39.	0.12	±	0.03	28.	0.10	±	0.02	22.
Nd	31.0	±	3.8	12.	34.9	±	3.7	11.	34.0	±	4.3	13.
Ni	40.0	±	11.2	28.	37.4	±	11.1	30.	38.2	±	12.2	32.
Rb	145.	±	18.	12.	172.	±	16.	9.3	105.	±	17.	17.
Sb	1.15	±	0.20	17.	1.01	±	0.19	19.	1.17	±	0.30	25.
Sc	17.7	±	2.6	15.	18.3	±	2.1	12.	15.1	±	1.6	10.
Sm	5.43	±	1.25	23.	5.88	±	0.93	16.	5.75	±	1.75	30.
Ta	1.50	±	0.09	6.1	1.79	±	0.15	8.3	2.01	±	0.19	9.5
Tb	0.65	±	0.09	14.	0.71	±	0.08	12.	0.73	±	0.09	13.
Th	14.6	±	2.5	17.	13.7	±	1.9	14.	15.8	±	1.0	6.2
Ti%	0.54	±	0.06	11.	0.64	±	0.06	10.0	0.74	±	0.08	10.
U	3.12	±	0.43	14.	3.41	±	0.26	7.6	3.16	±	0.35	11.
W	2.94	±	0.28	9.4	3.50	±	0.46	13.	3.19	±	0.43	14.
Yb	2.62	±	0.26	10.0	2.99	±	0.29	9.7	3.14	±	0.27	8.8
Zn	61.2	±	18.8	31.	62.4	±	17.2	28.	51.8	±	13.7	26.
Zr	243.	±	48.	20.	263.	±	42.	16.	340.	±	49.	14.

Tabelle A.4: Gruppenwerte für die mit Mahalanobisfilter erzeugten Gruppen, Teil 1
Dargestellt sind Mittelwerte M, Streuungen σ sowie der Wert von σ in % von M für die im Abschnitt IV.4 genannten Gruppen. Angegeben sind die gleichen Elemente wie in Tabelle A.3. Mittelwerte und Streuungen sind mit der in Abschnitt IV.3 angegebenen Methode berechnet. Gruppen, die auf dieser Seite nicht mit dargestellt sind, sind wie folgt in den Fortsetzungen enthalten:

Gruppen l, m, o:	Teil 2	Gruppen L, M, LM:	Teil 4
Gruppen J, R, S:	Teil 3	Gruppen K, b, d:	Teil 5

	Gruppe i 2 Proben				Gruppe j 3 Proben				Gruppe k 5 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	6.14	±	0.64	10.	4.95	±	2.77	56.	6.95	±	1.76	25.
Ba	328.	±	23.	7.0	336.	±	59.	18.	325.	±	26.	7.9
Ca%	0.54	±	0.15	27.	0.31	±	0.16	52.	0.44	±	0.19	43.
Ce	81.5	±	0.8	1.0	79.6	±	2.1	2.6	96.6	±	3.4	3.6
Co	5.98	±	0.07	1.2	4.67	±	0.33	7.0	6.26	±	0.63	10.
Cr	125.	±	5.	3.8	134.	±	4.	2.8	149.	±	8.	5.1
Cs	26.8	±	0.2	0.6	21.9	±	3.5	16.	27.2	±	1.1	4.2
Eu	0.98	±	0.02	2.3	1.17	±	0.11	9.2	1.40	±	0.11	7.9
Fe%	1.30	±	0.12	8.9	1.27	±	0.25	19.	1.37	±	0.11	8.0
Hf	5.45	±	0.07	1.2	6.91	±	0.37	5.4	7.28	±	0.34	4.6
K %	2.21	±	0.31	14.	1.85	±	0.18	9.7	1.97	±	0.07	3.5
La	43.8	±	0.3	0.8	42.8	±	1.9	4.4	49.5	±	1.9	3.7
Lu	0.39	±	0.03	6.4	0.42	±	0.04	8.3	0.50	±	0.02	3.2
Na%	0.10	±	0.00	4.7	0.11	±	0.01	6.5	0.14	±	0.02	15.
Nd	28.2	±	1.8	6.3	33.5	±	1.9	5.6	38.0	±	2.4	6.2
Ni	27.5	±	7.5	27.	32.9	±	7.9	24.	35.7	±	8.1	23.
Rb	149.	±	4.	2.7	129.	±	24.	18.	151.	±	8.	5.1
Sb	0.83	±	0.06	7.6	0.79	±	0.06	8.1	0.88	±	0.10	11.
Sc	15.4	±	0.6	3.9	14.6	±	0.8	5.5	17.3	±	0.5	3.0
Sm	4.62	±	0.02	0.5	5.28	±	0.49	9.3	6.13	±	0.40	6.5
Ta	1.69	±	0.09	5.1	1.62	±	0.09	5.4	1.89	±	0.07	3.6
Tb	0.59	±	0.02	4.0	0.68	±	0.07	10.	0.80	±	0.03	3.2
Th	10.8	±	0.7	6.1	11.2	±	0.6	5.2	12.8	±	0.4	3.4
Ti%	0.66	±	0.06	8.9	0.60	±	0.05	8.6	0.68	±	0.06	8.5
U	3.28	±	0.05	1.5	2.96	±	0.38	13.	3.42	±	0.16	4.8
W	3.09	±	0.10	3.2	3.02	±	0.11	3.7	3.50	±	0.16	4.5
Yb	2.67	±	0.05	1.7	2.95	±	0.17	5.9	3.42	±	0.20	5.9
Zn	49.8	±	1.7	3.4	41.6	±	3.0	7.3	54.5	±	4.9	8.9
Zr	244.	±	22.	9.1	280.	±	30.	11.	315.	±	29.	9.1

Tabelle A.4, Teil 2

	Gruppe l 18 Proben				Gruppe m 6 Proben				Gruppe o 5 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	12.7	±	11.1	87.	8.21	±	1.26	15.	4.99	±	3.84	77.
Ba	388.	±	57.	15.	283.	±	36.	13.	443.	±	72.	16.
Ca%	0.40	±	0.21	53.	0.48	±	0.19	39.	0.40	±	0.21	53.
Ce	88.1	±	4.7	5.4	70.1	±	4.4	6.3	79.4	±	6.9	8.7
Co	7.26	±	0.66	9.1	10.2	±	1.2	12.	11.9	±	3.0	25.
Cr	146.	±	7.	5.0	131.	±	5.	3.9	118.	±	29.	25.
Cs	30.6	±	2.6	8.7	21.2	±	1.9	8.8	4.48	±	0.29	6.5
Eu	1.14	±	0.11	9.3	0.83	±	0.10	12.	1.27	±	0.12	9.2
Fe%	1.78	±	0.41	23.	1.90	±	0.15	8.0	2.89	±	0.28	9.7
Hf	5.59	±	0.39	7.1	5.11	±	0.87	17.	15.7	±	1.1	6.9
K %	2.16	±	0.16	7.3	1.94	±	0.14	7.3	2.46	±	0.78	32.
La	47.8	±	2.2	4.7	39.9	±	2.1	5.2	37.2	±	1.9	5.2
Lu	0.42	±	0.03	6.8	0.33	±	0.01	3.8	0.53	±	0.04	6.7
Na%	0.11	±	0.01	13.	0.11	±	0.02	16.	0.63	±	0.11	17.
Nd	33.4	±	2.5	7.5	24.6	±	2.1	8.3	34.1	±	4.5	13.
Ni	37.4	±	8.6	23.	53.4	±	8.0	15.	50.2	±	14.3	29.
Rb	182.	±	10.	5.5	167.	±	12.	7.4	99.9	±	6.8	6.8
Sb	0.96	±	0.15	15.	1.08	±	0.11	10.	0.67	±	0.11	16.
Sc	18.1	±	1.0	5.7	14.1	±	1.1	7.6	10.4	±	0.9	8.3
Sm	5.66	±	0.68	12.	3.99	±	0.68	17.	7.31	±	2.62	36.
Ta	1.81	±	0.14	7.9	1.44	±	0.09	6.4	1.13	±	0.07	6.2
Tb	0.66	±	0.05	6.9	0.49	±	0.04	7.5	0.87	±	0.05	5.7
Th	13.2	±	1.1	8.3	8.96	±	0.53	5.9	12.3	±	0.7	6.1
Ti%	0.64	±	0.06	9.4	0.54	±	0.03	6.4	0.44	±	0.03	7.5
U	3.45	±	0.24	7.1	2.66	±	0.10	3.7	2.80	±	0.13	4.7
W	3.69	±	0.51	14.	2.74	±	0.21	7.6	2.01	±	0.37	18.
Yb	2.90	±	0.25	8.5	2.26	±	0.08	3.6	3.77	±	0.30	8.1
Zn	60.3	±	6.9	11.	78.8	±	13.4	17.	61.6	±	10.6	17.
Zr	243.	±	28.	12.	215.	±	48.	22.	644.	±	48.	7.5

Tabelle A.4, Teil 3

	Gruppe J 33 Proben				Gruppe R 2 Proben				Gruppe S 2 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	13.3	±	5.6	42.	18.9	±	17.9	94.	17.0	±	1.1	6.5
Ba	301.	±	44.	15.	286.	±	30.	11.	329.	±	25.	7.7
Ca%	0.43	±	0.21	49.	0.70	±	0.36	52.	0.57	±	0.23	40.
Ce	86.3	±	5.4	6.3	101.	±	1.	1.3	103.	±	1.	1.4
Co	5.43	±	1.62	30.	8.17	±	0.63	7.7	15.5	±	2.9	19.
Cr	157.	±	9.	5.7	163.	±	1.	0.9	174.	±	4.	2.3
Cs	22.0	±	1.8	8.3	25.4	±	0.7	2.7	22.7	±	1.2	5.1
Eu	1.16	±	0.14	12.	1.53	±	0.03	2.2	1.57	±	0.03	1.9
Fe%	1.90	±	0.39	21.	1.76	±	0.14	7.7	2.60	±	0.08	3.0
Hf	5.60	±	0.66	12.	4.41	±	0.08	1.7	5.70	±	0.82	14.
K %	1.92	±	0.14	7.3	1.85	±	0.05	2.7	1.98	±	0.01	0.7
La	45.2	±	1.7	3.8	49.3	±	0.4	0.8	50.3	±	1.8	3.5
Lu	0.39	±	0.03	7.5	0.41	±	0.01	3.5	0.47	±	0.01	3.1
Na%	0.099	±	0.014	14.	0.092	±	0.003	3.0	0.11	±	0.01	7.3
Nd	31.2	±	3.0	9.5	34.0	±	2.2	6.4	41.0	±	1.9	4.7
Ni	37.0	±	9.2	25.	46.8	±	23.7	51.	65.7	±	9.6	15.
Rb	150.	±	9.	6.3	153.	±	4.	2.8	162.	±	4.	2.6
Sb	1.18	±	0.16	13.	1.44	±	0.10	7.3	1.31	±	0.10	7.4
Sc	19.3	±	1.2	6.2	22.7	±	0.4	1.8	20.7	±	1.3	6.4
Sm	5.15	±	0.66	13.	6.44	±	0.14	2.2	6.87	±	0.02	0.3
Ta	1.50	±	0.07	4.9	1.39	±	0.06	4.6	1.51	±	0.11	7.5
Tb	0.65	±	0.06	9.8	0.77	±	0.03	4.2	0.88	±	0.05	5.3
Th	16.0	±	1.0	6.0	17.3	±	0.2	1.2	16.1	±	1.5	9.4
Ti%	0.55	±	0.04	8.0	0.50	±	0.03	6.4	0.54	±	0.10	18.
U	3.24	±	0.39	12.	2.62	±	0.06	2.3	3.75	±	0.13	3.4
W	3.00	±	0.23	7.7	2.59	±	0.08	3.2	2.93	±	0.18	6.1
Yb	2.57	±	0.20	7.6	3.05	±	0.63	21.	3.03	±	0.06	1.8
Zn	55.2	±	9.9	18.	77.1	±	4.8	6.2	102.	±	6.	6.4
Zr	230.	±	29.	13.	180.	±	43.	24.	228.	±	83.	37.

Tabelle A.4, Teil 4
Gruppe LM ist aus L und M gebildet. Die 22. Probe ist Ping 11 (siehe Anhang A.2).

	Gruppe L 13 Proben				Gruppe M 8 Proben				Gruppe LM 22 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	7.28	±	4.02	55.	6.21	±	4.54	73.	7.12	±	4.21	59.
Ba	279.	±	67.	24.	294.	±	29.	9.8	285.	±	54.	19.
Ca%	0.36	±	0.15	43.	0.39	±	0.20	51.	0.36	±	0.16	45.
Ce	86.3	±	2.9	3.4	95.8	±	1.7	1.8	90.3	±	5.5	6.1
Co	4.77	±	1.35	28.	4.06	±	0.58	14.	4.58	±	1.19	26.
Cr	161.	±	10.	6.0	168.	±	10.	5.9	165.	±	10.	6.3
Cs	16.8	±	1.4	8.6	17.8	±	2.0	11.	17.3	±	1.8	10.
Eu	1.18	±	0.08	6.5	1.26	±	0.04	3.2	1.21	±	0.08	6.6
Fe%	1.36	±	0.22	16.	1.37	±	0.29	21.	1.36	±	0.24	17.
Hf	7.57	±	0.63	8.3	8.51	±	0.37	4.4	7.90	±	0.71	8.9
K %	1.33	±	0.14	11.	1.48	±	0.12	8.4	1.38	±	0.15	11.
La	45.7	±	1.6	3.6	51.3	±	1.0	1.9	48.0	±	3.1	6.5
Lu	0.42	±	0.03	6.2	0.47	±	0.01	2.9	0.44	±	0.03	7.6
Na%	0.10	±	0.01	12.	0.099	±	0.008	7.7	0.100	±	0.011	11.
Nd	32.5	±	2.6	8.1	35.3	±	1.8	5.2	33.7	±	2.7	8.0
Ni	32.3	±	9.6	30.	31.8	±	11.0	35.	32.7	±	10.0	31.
Rb	104.	±	8.	8.1	112.	±	11.	9.6	107.	±	10.	9.2
Sb	1.03	±	0.08	7.4	1.23	±	0.19	15.	1.12	±	0.16	14.
Sc	15.1	±	0.8	5.5	15.2	±	0.8	5.6	15.3	±	0.9	5.8
Sm	5.18	±	0.29	5.7	5.87	±	0.55	9.3	5.51	±	0.60	11.
Ta	1.93	±	0.13	6.6	2.15	±	0.11	5.1	2.01	±	0.16	7.9
Tb	0.68	±	0.06	9.3	0.74	±	0.03	4.3	0.70	±	0.06	8.4
Th	15.7	±	0.9	5.8	16.0	±	0.6	3.9	15.9	±	0.9	5.4
Ti%	0.70	±	0.05	7.5	0.79	±	0.05	5.7	0.74	±	0.07	9.3
U	2.98	±	0.21	7.1	3.58	±	0.18	4.9	3.20	±	0.35	11.
W	2.95	±	0.16	5.4	3.64	±	0.37	10.	3.21	±	0.41	13.
Yb	2.89	±	0.19	6.6	3.25	±	0.10	3.0	3.03	±	0.23	7.7
Zn	49.0	±	7.8	16.	44.1	±	10.1	23.	47.6	±	8.6	18.
Zr	311.	±	23.	7.4	338.	±	23.	6.7	320.	±	23.	7.2

Tabelle A.4, Teil 5

	Gruppe K 6 Proben				Gruppe b 2 Proben				Gruppe d 2 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	13.3	±	0.4	3.1	8.35	±	0.55	6.6	2.42	±	1.24	51.
Ba	359.	±	54.	15.	319.	±	24.	7.6	203.	±	21.	10.
Ca%	0.43	±	0.23	54.	0.23	±	0.15	64.	0.34	±	0.18	54.
Ce	77.8	±	2.5	3.2	100.	±	2.	1.7	71.6	±	0.6	0.8
Co	6.65	±	0.63	9.5	3.76	±	0.13	3.5	4.90	±	0.72	15.
Cr	136.	±	9.	6.4	154.	±	11.	7.2	158.	±	3.	1.6
Cs	15.4	±	0.7	4.6	25.2	±	1.7	6.6	13.4	±	0.5	3.6
Eu	1.04	±	0.03	2.6	1.33	±	0.13	9.7	0.97	±	0.05	4.9
Fe%	1.70	±	0.06	3.7	1.30	±	0.09	6.8	1.19	±	0.22	18.
Hf	7.77	±	0.45	5.8	6.83	±	0.81	12.	9.12	±	0.23	2.5
K %	1.56	±	0.03	1.8	2.34	±	0.45	19.	0.98	±	0.22	22.
La	40.8	±	1.0	2.5	53.2	±	1.2	2.3	39.5	±	0.4	1.0
Lu	0.40	±	0.02	4.7	0.45	±	0.01	2.8	0.41	±	0.01	3.1
Na%	0.20	±	0.03	15.	0.13	±	0.02	14.	0.086	±	0.003	3.7
Nd	29.4	±	2.0	6.8	36.8	±	2.4	6.6	25.7	±	1.4	5.6
Ni	34.4	±	10.6	31.	30.1	±	16.5	55.	45.6	±	7.7	17.
Rb	111.	±	3.	2.6	161.	±	16.	9.7	74.3	±	6.1	8.2
Sb	1.34	±	0.22	16.	1.30	±	0.10	7.6	1.14	±	0.21	18.
Sc	14.7	±	0.6	4.1	17.3	±	0.3	1.9	12.5	±	0.5	4.2
Sm	6.78	±	1.10	16.	6.05	±	0.17	2.9	4.28	±	0.05	1.1
Ta	1.39	±	0.07	4.9	1.93	±	0.09	4.6	1.80	±	0.04	2.2
Tb	0.63	±	0.04	6.4	0.78	±	0.04	5.4	0.64	±	0.05	8.1
Th	14.6	±	0.5	3.5	14.7	±	0.2	1.6	14.3	±	0.7	4.7
Ti%	0.53	±	0.08	15.	0.74	±	0.03	4.5	0.70	±	0.09	13.
U	2.83	±	0.07	2.4	3.27	±	0.05	1.7	2.79	±	0.16	5.7
W	2.74	±	0.19	7.0	3.14	±	0.42	14.	2.83	±	0.21	7.3
Yb	2.61	±	0.09	3.6	3.18	±	0.06	1.7	3.14	±	0.37	12.
Zn	52.8	±	1.9	3.7	45.2	±	6.1	14.	42.1	±	5.9	14.
Zr	300.	±	31.	10.	301.	±	31.	10.	395.	±	34.	8.6

Tabelle A.5: Gruppenwerte für die mit verdünnungskorrigiertem Mahalanobisfilter erzeugten Gruppen, Teil 1
Die Darstellung entspricht der der Tabellen A.3 und A.4. Die hier angegebenen Gruppenwerte sind alle nach der in Abschnitt VII.2 angegebenen Methode verdünnungsfaktorkorrigiert, Mittelwerte und Streuungen wie im Abschnitt IV.3 berechnet. Gruppen, die auf dieser Seite nicht mit dargestellt sind, sind wie folgt in den Fortsetzungen enthalten:

Gruppen n, o, H:	Teil 2	Gruppen L, b, d:	Teil 4
Gruppen J, R, S:	Teil 3	Gruppe K:	Teil 5

	Gruppe k 7 Proben				Gruppe l 23 Proben				Gruppe m 7 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	6.49	±	2.17	33.	11.8	±	10.0	84.	8.22	±	1.23	15.
Ba	320.	±	33.	10.	375.	±	52.	14.	281.	±	28.	10.0
Ca%	0.39	±	0.18	46.	0.41	±	0.20	49.	0.47	±	0.18	38.
Ce	90.9	±	3.8	4.1	86.0	±	2.6	3.0	71.1	±	1.6	2.2
Co	5.74	±	0.82	14.	6.83	±	0.74	11.	10.0	±	1.2	12.
Cr	145.	±	8.	5.3	142.	±	5.	3.2	133.	±	5.	3.8
Cs	25.0	±	2.3	9.3	29.4	±	2.3	7.9	21.3	±	1.2	5.6
Eu	1.34	±	0.09	6.8	1.10	±	0.07	6.5	0.86	±	0.10	11.
Fe%	1.31	±	0.13	9.6	1.71	±	0.37	22.	1.92	±	0.09	4.7
Hf	7.23	±	0.41	5.7	5.61	±	0.49	8.7	5.49	±	1.20	22.
K %	1.91	±	0.10	5.4	2.12	±	0.18	8.5	1.94	±	0.10	5.0
La	47.2	±	1.1	2.4	46.5	±	0.9	2.0	40.2	±	0.6	1.5
Lu	0.48	±	0.02	3.3	0.41	±	0.02	5.5	0.34	±	0.02	6.2
Na%	0.13	±	0.02	12.	0.11	±	0.01	11.	0.11	±	0.02	15.
Nd	36.6	±	1.8	5.0	32.3	±	1.8	5.7	25.4	±	1.7	6.7
Ni	34.0	±	7.9	23.	36.4	±	8.3	23.	53.6	±	8.0	15.
Rb	140.	±	11.	8.1	174.	±	11.	6.3	167.	±	8.	4.5
Sb	0.86	±	0.09	10.	0.93	±	0.13	14.	1.09	±	0.07	6.7
Sc	16.3	±	0.7	4.1	17.4	±	0.7	3.8	14.3	±	0.5	3.7
Sm	5.91	±	0.36	6.1	5.42	±	0.49	9.0	4.16	±	0.65	16.
Ta	1.80	±	0.06	3.3	1.77	±	0.11	6.5	1.46	±	0.05	3.4
Tb	0.78	±	0.03	3.6	0.64	±	0.03	4.7	0.51	±	0.03	6.7
Th	12.2	±	0.3	2.3	12.7	±	0.9	6.8	9.00	±	0.48	5.4
Ti%	0.65	±	0.05	7.5	0.64	±	0.06	8.9	0.55	±	0.04	7.0
U	3.21	±	0.24	7.5	3.42	±	0.24	7.1	2.70	±	0.14	5.2
W	3.33	±	0.16	4.8	3.52	±	0.39	11.	2.78	±	0.16	5.7
Yb	3.30	±	0.11	3.3	2.82	±	0.17	6.1	2.33	±	0.13	5.8
Zn	50.2	±	6.4	13.	59.8	±	10.0	17.	76.6	±	14.3	19.
Zr	309.	±	25.	8.1	242.	±	24.	9.7	229.	±	53.	23.

Tabelle A.5, Teil 2

	Gruppe n 2 Proben				Gruppe o 5 Proben				Gruppe H 6 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	22.1	±	4.3	19.	4.98	±	3.77	76.	11.2	±	6.6	59.
Ba	330.	±	51.	15.	445.	±	98.	22.	339.	±	28.	8.2
Ca%	0.32	±	0.15	48.	0.40	±	0.21	54.	0.39	±	0.20	51.
Ce	91.9	±	0.7	0.7	79.1	±	3.2	4.0	88.1	±	2.8	3.2
Co	4.16	±	0.26	6.2	11.8	±	2.5	21.	8.88	±	0.79	8.9
Cr	140.	±	3.	1.9	117.	±	24.	21.	142.	±	7.	4.9
Cs	19.3	±	0.3	1.8	4.47	±	0.10	2.3	20.5	±	1.3	6.6
Eu	1.28	±	0.03	2.1	1.27	±	0.08	6.0	1.26	±	0.05	4.3
Fe%	1.32	±	0.01	0.9	2.88	±	0.15	5.1	1.99	±	0.29	15.
Hf	6.57	±	0.43	6.6	15.7	±	0.8	5.0	6.45	±	0.97	15.
K %	1.91	±	0.15	7.6	2.46	±	0.78	32.	2.09	±	0.25	12.
La	45.7	±	0.7	1.5	37.1	±	1.7	4.5	45.1	±	1.5	3.2
Lu	0.41	±	0.02	5.0	0.53	±	0.01	2.6	0.42	±	0.02	5.4
Na%	0.12	±	0.04	30.	0.63	±	0.11	18.	0.18	±	0.11	64.
Nd	36.6	±	2.0	5.4	33.9	±	3.1	9.2	34.1	±	3.0	8.9
Ni	19.6	±	8.5	43.	50.0	±	13.2	26.	39.1	±	8.0	20.
Rb	140.	±	2.	1.7	99.7	±	5.8	5.8	154.	±	5.	3.5
Sb	1.18	±	0.08	6.5	0.67	±	0.09	13.	0.99	±	0.12	12.
Sc	18.0	±	1.0	5.8	10.4	±	0.4	4.0	16.4	±	0.8	4.9
Sm	6.07	±	0.16	2.6	7.29	±	2.62	36.	5.67	±	0.28	5.0
Ta	1.53	±	0.05	2.9	1.13	±	0.04	3.7	1.56	±	0.08	5.3
Tb	0.76	±	0.05	6.8	0.87	±	0.03	2.9	0.73	±	0.04	5.2
Th	16.7	±	0.6	3.4	12.3	±	0.2	1.3	13.3	±	1.1	7.9
Ti%	0.61	±	0.03	4.9	0.43	±	0.04	8.1	0.59	±	0.04	6.1
U	4.12	±	0.28	6.9	2.79	±	0.06	2.2	3.30	±	0.14	4.3
W	3.00	±	0.09	3.1	2.01	±	0.41	20.	2.92	±	0.23	7.9
Yb	2.87	±	0.14	4.9	3.76	±	0.27	7.2	2.91	±	0.09	3.2
Zn	40.1	±	1.7	4.2	61.3	±	9.2	15.	70.3	±	13.2	19.
Zr	264.	±	24.	9.0	643.	±	54.	8.3	283.	±	48.	17.

Tabelle A.5, Teil 3

	Gruppe J 35 Proben				Gruppe R 2 Proben				Gruppe S 3 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	13.0	±	5.6	44.	19.0	±	18.0	95.	12.1	±	7.6	63.
Ba	301.	±	43.	14.	286.	±	30.	11.	319.	±	25.	7.7
Ca%	0.46	±	0.22	48.	0.70	±	0.36	52.	0.53	±	0.25	47.
Ce	86.2	±	4.2	4.9	101.	±	1.	1.3	99.7	±	0.8	0.8
Co	5.20	±	1.59	31.	8.17	±	0.66	8.1	13.9	±	2.9	21.
Cr	159.	±	6.	3.6	163.	±	1.	0.7	164.	±	8.	4.9
Cs	22.4	±	1.9	8.5	25.4	±	0.6	2.2	21.5	±	1.0	4.9
Eu	1.14	±	0.12	11.	1.53	±	0.04	2.7	1.50	±	0.05	3.3
Fe%	1.86	±	0.39	21.	1.76	±	0.14	8.1	2.32	±	0.35	15.
Hf	5.62	±	0.75	13.	4.41	±	0.08	1.7	5.60	±	0.52	9.3
K %	1.92	±	0.12	6.4	1.85	±	0.04	2.2	1.94	±	0.06	3.0
La	45.4	±	1.5	3.3	49.3	±	0.2	0.4	48.9	±	0.8	1.6
Lu	0.39	±	0.02	4.9	0.41	±	0.01	3.5	0.45	±	0.01	3.1
Na%	0.097	±	0.009	9.2	0.092	±	0.002	2.6	0.11	±	0.00	4.3
Nd	30.9	±	2.4	7.7	34.0	±	2.2	6.4	39.3	±	1.9	4.8
Ni	37.1	±	9.1	24.	46.8	±	23.5	50.	62.7	±	9.3	15.
Rb	150.	±	8.	5.3	153.	±	4.	2.4	156.	±	2.	1.5
Sb	1.18	±	0.16	14.	1.44	±	0.10	7.3	1.16	±	0.18	16.
Sc	19.3	±	1.0	5.4	22.7	±	0.3	1.4	19.7	±	0.9	4.7
Sm	5.06	±	0.53	11.	6.44	±	0.17	2.6	6.65	±	0.08	1.2
Ta	1.51	±	0.08	5.0	1.39	±	0.06	4.2	1.50	±	0.09	6.1
Tb	0.64	±	0.05	7.1	0.77	±	0.03	4.2	0.85	±	0.05	5.4
Th	16.0	±	1.1	7.0	17.3	±	0.3	1.6	15.3	±	1.0	6.2
Ti%	0.55	±	0.04	8.0	0.50	±	0.03	6.4	0.54	±	0.07	12.
U	3.21	±	0.34	10.	2.62	±	0.06	2.3	3.47	±	0.32	9.1
W	3.03	±	0.26	8.6	2.59	±	0.08	3.2	2.83	±	0.09	3.2
Yb	2.57	±	0.19	7.5	3.06	±	0.64	21.	2.94	±	0.05	1.8
Zn	55.6	±	9.9	18.	77.1	±	4.4	5.8	100.	±	6.	6.2
Zr	230.	±	28.	12.	180.	±	42.	23.	215.	±	56.	26.

Tabelle A.5, Teil 4

	Gruppe L 25 Proben				Gruppe b 2 Proben				Gruppe d 3 Proben			
	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)	M	±	σ	(%)
As	7.57	±	4.37	58.	8.35	±	0.60	7.1	1.84	±	1.42	77.
Ba	276.	±	27.	9.7	319.	±	24.	7.6	210.	±	21.	10.
Ca%	0.34	±	0.16	47.	0.23	±	0.15	64.	0.35	±	0.19	54.
Ce	91.1	±	2.0	2.2	100.	±	2.	2.2	74.9	±	1.6	2.1
Co	4.76	±	1.34	28.	3.75	±	0.15	3.9	4.46	±	1.12	25.
Cr	165.	±	9.	5.5	154.	±	10.	6.7	163.	±	1.	0.6
Cs	17.5	±	1.8	10.	25.1	±	1.5	6.1	13.9	±	0.5	3.7
Eu	1.22	±	0.06	5.0	1.33	±	0.12	9.3	1.00	±	0.03	2.8
Fe%	1.41	±	0.26	18.	1.30	±	0.08	6.4	1.28	±	0.19	15.
Hf	7.94	±	0.60	7.6	6.83	±	0.78	11.	9.34	±	0.30	3.2
K %	1.39	±	0.14	10.	2.34	±	0.46	20.	1.00	±	0.15	15.
La	48.3	±	1.1	2.2	53.2	±	1.5	2.8	41.3	±	1.2	3.0
Lu	0.44	±	0.02	4.9	0.45	±	0.01	2.8	0.43	±	0.02	5.1
Na%	0.10	±	0.01	14.	0.13	±	0.02	15.	0.086	±	0.005	6.4
Nd	34.0	±	2.1	6.0	36.8	±	2.2	6.1	27.9	±	2.7	9.5
Ni	33.9	±	9.7	28.	30.1	±	16.6	55.	43.0	±	7.6	18.
Rb	108.	±	10.	9.2	161.	±	16.	10.	77.4	±	3.9	5.0
Sb	1.12	±	0.13	12.	1.30	±	0.11	8.1	1.20	±	0.17	14.
Sc	15.3	±	1.1	6.9	17.3	±	0.4	2.4	12.8	±	0.5	4.3
Sm	5.56	±	0.44	7.9	6.04	±	0.14	2.4	4.49	±	0.12	2.7
Ta	2.02	±	0.12	5.7	1.93	±	0.08	4.1	1.93	±	0.14	7.1
Tb	0.71	±	0.04	5.8	0.78	±	0.04	5.4	0.66	±	0.03	5.0
Th	15.9	±	0.9	5.8	14.7	±	0.3	2.1	14.5	±	0.4	2.9
Ti%	0.74	±	0.05	6.8	0.74	±	0.03	4.5	0.72	±	0.05	6.9
U	3.20	±	0.25	7.8	3.27	±	0.05	1.7	3.03	±	0.31	10.
W	3.23	±	0.34	10.	3.13	±	0.44	14.	2.88	±	0.08	2.8
Yb	3.06	±	0.16	5.3	3.18	±	0.06	1.7	3.23	±	0.23	7.1
Zn	50.0	±	9.9	20.	45.2	±	6.4	14.	41.8	±	4.6	11.
Zr	325.	±	25.	7.6	301.	±	29.	9.8	397.	±	33.	8.3

Tabelle A.5, Teil 5

	Gruppe K 6 Proben			
	M	±	σ	(%)
As	13.3	±	0.5	3.7
Ba	359.	±	57.	16.
Ca%	0.43	±	0.24	56.
Ce	77.7	±	1.7	2.2
Co	6.64	±	0.58	8.7
Cr	136.	±	8.	5.7
Cs	15.4	±	0.6	3.8
Eu	1.04	±	0.03	2.9
Fe%	1.70	±	0.07	4.4
Hf	7.77	±	0.53	6.8
K %	1.56	±	0.02	1.1
La	40.7	±	0.4	1.0
Lu	0.40	±	0.02	4.5
Na%	0.20	±	0.03	16.
Nd	29.4	±	2.0	6.8
Ni	34.4	±	10.7	31.
Rb	111.	±	3.	2.4
Sb	1.34	±	0.21	16.
Sc	14.7	±	0.5	3.6
Sm	6.78	±	1.15	17.
Ta	1.39	±	0.06	4.4
Tb	0.63	±	0.04	6.0
Th	14.6	±	0.3	2.4
Ti%	0.53	±	0.07	13.
U	2.82	±	0.08	2.7
W	2.74	±	0.16	5.9
Yb	2.61	±	0.08	3.1
Zn	52.8	±	1.9	3.7
Zr	300.	±	33.	11.

Anhang B

Ergänzende Rechnungen

B.1 Rechnung zu Kapitel V

Für den Verdünnungsfaktorfilter aus Abschnitt V.3 gilt für den Zusammenhang zwischen mittlerem Verdünnungsfaktor $f = \overline{f_j}$ und mittlerem inversen Verdünnungsfaktor $g = \overline{1/f_j}$ die Beziehung

$$f \cdot g \leq 1$$

(siehe Bemerkung zu Abbildung V.2), was auf der Berechnung nach Formel V.4 beruht, aber vielleicht nicht sofort einsichtig ist. Die folgenden Abkürzungen und Beziehungen sind zum Teil schon in Abschnitt V.3 eingeführt worden:

$$\begin{aligned}
f_j &= y_j/x_j \\
g_j &= 1/f_j \\
v_j &= 1 \Bigg/ \left[\left(\frac{\sigma_{y_j}}{y_j} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{x_j}}{x_j} \right)^2 \right] \\
\sigma_{f_j} &= f_j/\sqrt{v_j} \\
\sigma_{g_j} &= g_j/\sqrt{v_j} \\
f &= \frac{\sum_{j=1}^m f_j/(\sigma_{f_j})^2}{\sum_{j=1}^m 1/(\sigma_{f_j})^2} \\
&= \frac{\sum_{j=1}^m v_j(1/f_j)}{\sum_{j=1}^m v_j(1/f_j)^2} \\
g &= \frac{\sum_{j=1}^m v_j f_j}{\sum_{j=1}^m v_j f_j^2}
\end{aligned}$$

Sei z_j eine beliebige Reihe von Meßgrößen und w_j (positive) Gewichte dazu, mit $\sum w_j = W$, $\overline{z} = (\sum w_j z_j)/W$ das gewichtete Mittel, und $\overline{z^2} = (\sum w_j z_j^2)/W$ das gewichtete quadratische Mittel. $\overline{1/z}$ und $\overline{1/z^2}$ sind entsprechend die gewichteten Mittel der $1/z_j$ und $1/z_j^2$. Dann gilt wegen

$$\sum w_j (z_j - \overline{z})^2 \geq 0$$

$$\overline{z^2} \geq \overline{z}^2$$

(Auflösen der Klammer und durch W teilen) und (wenn $\overline{z} \geq 0$), auch

$$\sqrt{\overline{z^2}} \geq \sqrt{\overline{z}^2}\,.$$

Damit gilt auch

$$\sqrt{\overline{z^2}\,\overline{1/z^2}} \geq \sqrt{\overline{z}^2\,\overline{1/z}^2}\,.$$

Aus der allgemeinen Relation

$$\overline{z} \geq \frac{1}{\overline{1/z}}$$

(dies ist die Beziehung zwischen arithmetischem und harmonischen Mittel) folgt

$$\overline{z}\,\overline{1/z} \geq 1\,,$$

damit auch

$$\overline{z}^2\,\overline{1/z}^2 \geq \sqrt{\overline{z}^2\,\overline{1/z}^2}$$

und schließlich (erneutes Quadrieren der gesamten Ungleichung)

$$\overline{z^2}\,\overline{1/z^2} \geq \sqrt{\overline{z}^2\,\overline{1/z}^2}\,,$$

somit auch

$$W\,\overline{z^2}\;\;W\overline{1/z^2} \geq W\,\overline{z}\,W\overline{1/z}$$

übertragen auf die Verdünnungsfaktoren heißt dies:

$$(\sum v_j f_j^2)(\sum v_j (1/f_j)^2) \geq (\sum v_j f_j)(\sum v_j (1/f_j))$$

oder

$$\begin{aligned} 1 &\geq \frac{(\sum v_j f_j)(\sum v_j (1/f_j))}{(\sum v_j f_j^2)(\sum v_j (1/f_j)^2)} \\ &= f \cdot g\,. \end{aligned}$$

Dies war noch nachzuweisen. Werden Korrelationen berücksichtigt, ist der Beweis genauso möglich, statt der Summen tauchen dann Skalarprodukte auf.

B.2 Handhabung singulärer Kovarianzmatrizen

Singuläre oder nahezu singuläre Kovarianzmatrizen $\mathbf{S_y}$ können in den Formeln (III.5), (IV.1), (VII.1), (VII.2), (IX.4) und (IX.6) zu erheblichen Problemen führen, wenn Korrelationen berücksichtigt werden und die Matrix nicht als reine Diagonalmatrix angenommen wird. In den angegebenen Formeln muß die Inverse der entsprechenden Matrix berechnet werden, die unter Umständen nicht existent ist.

Bei den zusätzlich den Meßfehler einer Einzelprobe berücksichtigenden Formen (IV.1), (VII.1), (VII.2), (IX.4) und (IX.6) wird das Problem allerdings dergestalt abgeschwächt, daß die zu invertierende Matrix aus der Summe einer Diagonalmatrix $(f^2)\,\mathbf{S_x}$ (die evtl. mit dem Quadrat des Verdünnungsfaktors skalierte Meßfehlermatrix einer Einzelprobe) und der unter Umständen singulären Matrix $\mathbf{S_y}$ besteht. Diese Summe ist meist nicht mehr singulär. In so einem Fall gibt es keine numerischen Probleme. Das Verfahren entspricht dem von anderen Programmpaketen verwendeten, während eines Fits bei auftretender singulärer Matrix deren Diagonalelemente künstlich heraufzusetzen (z. B. MINUIT in [Paw89]).

Allerdings ist selbst die Matrix $(f^2)\,\mathbf{S_x} + \mathbf{S_y}$ manchmal nicht ohne Probleme zu invertieren, beim Filter (III.5) des Kapitels III ohne Berücksichtigung der Meßpräzision greift der Effekt ohnehin nicht. In der Praxis hat sich in Bonn folgendes Verfahren etabliert:

1. Die zu invertierende Matrix $\mathbf{S}$ $(= \mathbf{S_y},\ \mathbf{S_x} + \mathbf{S_y}$ oder $f^2\mathbf{S_x} + \mathbf{S_y})$ wird zerlegt in "Streuungs-" und "Korrelations-"anteil (vergleiche dazu auch das Verfahren im Abschnitt II.3):

   $$\mathbf{S} = \mathbf{S_S}\,\mathbf{S_C}\,\mathbf{S_S}$$

   mit $S_{S_{jj}} = \sqrt{S_{jj}}$ Diagonalmatrix. $\mathbf{S_C}$ ist dann eine Korrelationsmatrix, was den Vorteil hat, mit Einträgen etwa gleicher Größenordnung zu arbeiten. Ist $\mathbf{S}$ invertierbar, gilt

   $$\mathbf{S^{-1}} = \mathbf{S_S^{-1}}\,\mathbf{S_C^{-1}}\,\mathbf{S_S^{-1}}$$

   Ist $\mathbf{S}$ *nicht* invertierbar, liegt das an $\mathbf{S_C}$, da die (die Streuungen > 0 beinhaltende) Diagonalmatrix $\mathbf{S_S}$ keine Probleme bereitet. Daher genügt es, alle folgenden Betrachtungen auf $\mathbf{S_C}$ zu beschränken.

2. Als aus einer symmetrischen Kovarianzmatrix hervorgegangene Korrelationsmatrix muß $\mathbf{S_C}$ diagonalisierbar sein und lauter positive (oder im Falle der Singularität zumindest nicht negative) reelle Eigenwerte haben. Dies wird getestet. Mit einem Standardverfahren (z. B. [Pre89]) wird $\mathbf{S_C}$ zunächst diagonalisiert, für symmetrische Matrizen geht dies problemlos. Die Eigenwerte werden geprüft. Liegen sie nicht alle oberhalb einer gewissen Schranke (zur Zeit 10^{-5}) oder tauchen sogar negative Eigenwerte auf, was aus numerischen Gründen bei einer 25×25-Matrix durchaus möglich ist, wird die Matrix $\mathbf{S_C}$ so nicht für die weitere Rechnung benutzt.

3. Zu jedem Eigenwert λ_j, $j = 1, \ldots, m$, gehört ein Eigenvektor $\mathbf{e_j}$, dessen Einträge ein Maß dafür sind, wie stark die einzelnen Elemente j zum entsprechenden Eigenvektor beitragen, wobei wegen der Abspaltung der Matrizen $\mathbf{S_S}$ das im Abschnitt II.3 diskutierte Skalierungsproblem entfällt. Gestützt auf die Beiträge aller Elemente zu diesen Eigenvektoren wird nun versucht, durch das (sicherlich nicht völlig befriedigende , aber pragmatische und in der $\frac{1}{m}$-Normierung zu berücksichtigende) gezielte Weglassen einzelner Elemente eine Variablenreduktion und damit auch eine Dimensionsreduzierung von $\mathbf{S_C}$ zu erreichen, so daß $\mathbf{S_C}$ positiv definit wird.

4. Praktisch getestet wurden vier alternativ zu verwendende Verfahren, die nur teilweise auf die Beiträge der einzelnen Elemente zu den Eigenvektoren zurückgreifen:

   a.) Die Elemente, die im Mittel die (betragsmäßig) niedrigsten Korrelationen zu allen anderen aufweisen, werden als gänzlich unkorreliert zu allen anderen betrachtet. Wegen der ohnehin gegebenen Unsicherheit bei der Bestimmung der Korrelationskoeffizienten (Abbildung III.3) ist dies keine allzu gewagte Näherung und führt zu einer Verringerung des Rechenaufwandes (und damit der numerischen Fehler) sowohl bei der Berechnung der Eigenwerte wie auch bei der Matrizeninversion, da dann auch in $\mathbf{S_C}$ in den durch die entsprechenden Elemente gegebenen Zeilen und Spalten außerhalb der Diagonalen nur Nullen stehen, der entsprechende Eigenwert ist 1. Meist allerdings sind auch vor dieser Nullsetzung die vom entsprechenden Element hauptsächlich mitbestimmten Eigenvektoren solche, deren Eigenwerte in der Nähe von 1 und damit außerhalb des kritischen Bereiches liegen. Diese Methode korrigiert also eher auf numerische Fehler als auf tatsächlich vorhandene Singularitäten.

   b.) Elemente, die im Mittel die (betragsmäßig) größten Korrelationen aufweisen, werden weggelassen, und zwar sukzessive so lange, bis $\mathbf{S_C}$ nur noch Eigenwerte oberhalb der gegebenen Schranke aufweist. Dieses Vorgehen kann begründet werden durch die ohnehin enthaltene Informationsredundanz bei hohen Korrelationswerten (siehe Abschnitt II.5).

   c.) In dem zum kleinsten Eigenwert von $\mathbf{S_C}$ gehörigen Eigenvektor wird das Element mit dem höchsten Beitrag bestimmt und dann in der Rechnung weggelassen. Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis kein Eigenwert mehr unter die Schranke fällt.

   d.) Alle Eigenvektoren zu unter die Schranke fallenden Eigenwerten werden gemeinsam betrachtet. Das Element, welches den größten Beitrag zu der von diesen Eigenvektoren aufgespannten Hyperebene liefert, wird weggelassen. Das Verfahren wird ebenfalls so lange wiederholt, bis kein Eigenvektor mehr kleiner als die vorgegebene Schranke ist.

   Die Verfahren b.) – d.) sollten insgesamt etwa gleiche wegzulassende Elemente liefern, da die größten Beiträge zu den den Eigenvektoren kleiner

Eigenwerte immer von hochkorrelierten Elementen kommen. Allerdings kann dafür schon ein einziger Korrelationskoeffizient nahe ± 1 verantwortlich sein, der beim Mitteln in b.) nicht unbedingt erkannt wird.

Die Praxis zeigt folgendes:
a.) ist absolut unbrauchbar. Oft werden von 25 Elementen 20 weggelassen. Anschließend bleiben gegenseitig hochkorrelierte Elemente nur deshalb noch übrig, weil numerisch "ein Glücksfall" eintritt.
Von den anderen Verfahren ist c.) das brauchbarste. Diese Brauchbarkeit wird durch die Anzahl der *nicht* weggelassenen Elemente bestimmt. Bei c.) werden nie mehr Elemente als bei b.) oder d.) weggelassen, oft aber (insbesondere gegenüber b.)) erheblich (bis zu 5 beobachtet) weniger.

Wird beim Filtern mit Korrelationen gearbeitet, ist in den Bonner Programmen Verfahren c.) als automatische Sicherung implementiert[1], um einen Fehler durch kleine oder sogar negative Eigenwerte und unter Umständen daraus folgende negative Werte von d^2 zu verhindern.

Mit der beschriebenen Methode ist es auch möglich, Gruppen mit kleinen Probenanzahlen und von vornherein nicht invertierbarer Kovarianzmatrix unter Berücksichtigung von Korrelationen zu betrachten und die "optimale" Auswahl wegzulassender Elemente dem Algorithmus zu überlassen. Generell aber ist es sinnvoller, bei kleinen Gruppen mit ihren ungenau bestimmten Korrelationskoeffizienten ganz ohne Korrelationen zu arbeiten. Das gilt auch noch für Gruppen mit Probenanzahlen mit $2-3\times$ der Elementanzahl, wie das Beispiel der halben Bonn-A-Gruppe in Abschnitt VII.2.5 zeigt.

[1] Ein anderes der angegebenen Verfahren auszuwählen, ist ebenfalls möglich, wird aber nicht empfohlen.

B.3 Rechnung zu Kapitel IX

B.3.1 Vereinfachung der Verdünnungsfaktorformel

Zunächst wird die Entwicklung der Gleichung (IX.6) nach (IX.9) gezeigt. Die Notation wird durch die Einführung einiger Abkürzungen wesentlich vereinfacht:

$$\mathbf{S} := \mathbf{S_{lx}} + \mathbf{S_{ly}} \tag{B.1}$$

als Abkürzung für die Summe der beiden Kovarianzmatrizen und

$$w := {}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{S^{-1}}\,\mathbf{j} \tag{B.2}$$

als Abkürzung für die Summe der Gewichte. Damit läßt sich der berechnete Logaritmus des Verdünnungsfaktors (IX.8) schreiben als

$$\log f = -w^{-1}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{S^{-1}}\,(\mathbf{lx} - \mathbf{ly}) \tag{B.3}$$

(gegenüber (IX.8) ist hier ein "–" aus der hinteren Klammer ausgeklammert worden). Der mit dem Verdünnungsfaktor versehene Ausdruck $(\mathbf{j}\log f + \mathbf{lx} - \mathbf{ly})$ kann unter Zuhilfenahme von (B.3) umformuliert werden zu

$$\begin{aligned}(\mathbf{j}\log f + \mathbf{lx} - \mathbf{ly}) &= \mathbf{I}(\mathbf{lx} - \mathbf{ly}) + \mathbf{Ij}\log f \\ &= \mathbf{I}(\mathbf{lx} - \mathbf{ly}) - w^{-1}\mathbf{Ij}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\mathbf{S^{-1}}(\mathbf{lx} - \mathbf{ly}) \\ &= (\mathbf{I} - w^{-1}\mathbf{JS^{-1}})(\mathbf{lx} - \mathbf{ly})\,.\end{aligned} \tag{B.4}$$

Dieser Ausdruck in (IX.6) eingesetzt, liefert

$$\begin{aligned}&d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \\ &= \frac{1}{m-1}\,{}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lx} - \mathbf{ly})(\mathbf{I} - w^{-1}\mathbf{S^{-1}J})\mathbf{S^{-1}}(\mathbf{I} - w^{-1}\mathbf{JS^{-1}})(\mathbf{lx} - \mathbf{ly})\,.\end{aligned} \tag{B.5}$$

Dabei ist ${}^{\mathbf{t}}\mathbf{J} = \mathbf{J}$ und ${}^{\mathbf{t}}\mathbf{S} = \mathbf{S}$ ausgenutzt worden. Der Matrixausdruck zwischen den beiden Vektoren kann weiter vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}&(\mathbf{I} - w^{-1}\mathbf{S^{-1}J})\mathbf{S^{-1}}(\mathbf{I} - w^{-1}\mathbf{JS^{-1}}) \\ &= \mathbf{S^{-1}} - 2w^{-1}\mathbf{S^{-1}JS^{-1}} + (w^{-1})^2\mathbf{S^{-1}JS^{-1}JS^{-1}} \\ &= \mathbf{S^{-1}} - w^{-1}\mathbf{S^{-1}JS^{-1}}\end{aligned} \tag{B.6}$$

Dabei ist beim Übergang von der vorletzten zur letzten Zeile benutzt worden, daß der letzte Summand in der zweiten Zeile umgeschrieben werden kann:

$$\begin{aligned}(w^{-1})^2\mathbf{S^{-1}JS^{-1}JS^{-1}} &= (w^{-1})^2\mathbf{S^{-1}}\,\mathbf{j}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{S^{-1}}\,\mathbf{j}\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{S^{-1}} \\ &= (w^{-1})^2\mathbf{S^{-1}}\,\mathbf{j}\,w\,{}^{\mathbf{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{S^{-1}} \\ &= w^{-1}\mathbf{S^{-1}}\,\mathbf{J}\,\mathbf{S^{-1}}\end{aligned} \tag{B.7}$$

Wird der Ausdruck (B.6) eingesetzt und die Abkürzungen $\mathbf{S}$ und w berücksichtigt, erhält man bereits (IX.9):

$$\begin{aligned}&d^2_{\mathrm{M+P,\,Log,\,Verd,\,red}}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \\ &= {}^{\mathbf{t}}(\mathbf{lx} - \mathbf{ly})\left(\mathbf{S^{-1}} - w^{-1}\mathbf{S^{-1}JS^{-1}}\right)(\mathbf{lx} - \mathbf{ly})\end{aligned} \tag{B.8}$$

B.3.2 Eigenschaften der Moore-Penrose-Inversen

(Zu diesem Abschnitt siehe [Kru75], [Rao71] und [Ait86], S. 99.) Sei $\mathcal{A}$ ein endlichdimensionaler Vektorraum und $\mathbf{C}$ eine singuläre Matrix mit Definitionsraum $\mathcal{A}$. Es gebe einen Unterraum $\mathcal{B}$ in $\mathcal{A}$ mit $\mathbf{Cb} \neq \mathbf{0}$ für $\mathbf{b} \in \mathcal{B}$. Dann ist $\mathbf{C}^-$ eine *Pseudoinverse* von $\mathbf{C}$, wenn

$$\mathbf{C}\,\mathbf{C}^-\mathbf{C} = \mathbf{C}\,, \tag{B.9}$$

das heißt, daß $\mathbf{C}^-$ zumindest das Bild von $\mathbf{C}$ wieder in sein Urbild zurücktransformiert. Von jeder Pseudoinversen wird das verlangt. $\mathbf{CC}^-$ ist damit die Identität auf $\mathcal{B}$. Es gibt noch drei weitere Bedingungen, die für eine Pseudoinverse nicht notwendig sind, diese aber eindeutig bestimmen und damit die Moore-Penrose-Inverse festlegen.

1.

$$\mathbf{C}^-\mathbf{C}\mathbf{C}^- = \mathbf{C}^-$$

Das ist dieselbe Bedingung wie B.9, aber für $\mathbf{C}^-$ und den Bildraum von $\mathbf{C}$. Damit ist $\mathbf{C}$ auch eine Pseudoinverse von $\mathbf{C}^-$. Beide Bedingungen zusammen ergeben die Eigenschaft "gleicher Rang", d. h., gleiche Dimension des Bildraumes von $\mathbf{C}$ und $\mathbf{C}^-$. Dies ist eine Symmetrieforderung und bedeutet, daß alle nicht im Bild der Ausgangsmatrix $\mathbf{C}$ liegenden Vektoren des Zielraumes von der Pseudoinversen $\mathbf{C}^-$ auf den Nullvektor des Definitionsraumes $\mathcal{A}$ abgebildet werden

2.

$${}^{\mathrm{t}}(\mathbf{C}\,\mathbf{C}^-) = \mathbf{C}\,\mathbf{C}^-$$

Dies bedeutet, daß $\mathbf{CC}^-$ eine orthogonale Projektion ist, also der Zielraum in das Bild von $\mathbf{C}$ und den dazu orthogonalen Kern von $\mathbf{C}^-$ zerfällt[2]. $\mathbf{CC}^-$ ist ein Orthogonalprojektor ([Rao71], S. 109).

3.

$${}^{\mathrm{t}}(\mathbf{C}^-\,\mathbf{C}) = \mathbf{C}^-\,\mathbf{C}$$

Dies ist die gleiche Formulierung wie 2. für den Definitionsraum $\mathcal{A}$ von $\mathbf{C}$.

Wie bereits erwähnt, legen die Bedingungen 1. – 3. zusammen mit (B.9) $\mathbf{C}^-$ eindeutig fest.

B.3.3 Moore-Penrose-Inverse von $\mathbf{\Gamma}$

In diesem Abschnitt wird

$$\mathbf{\Gamma}^- = \mathbf{S}^{-1} - w^{-1}\mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{J}\,\mathbf{S}^{-1} \tag{B.10}$$

gezeigt. Diese Beziehung ist in [Ait86] nicht angegeben, für die Verbindung mit dem Verdünnungsformalismus ist sie jedoch wesentlich und wird deshalb

[2] Das quantenmechanische Äquivalent dazu ist die Formulierung, daß Operatoren, die vertauschen, gleichzeitig diagonalisierbar sind bzw. gemeinsame Eigenvektoren haben.

hier bewiesen. Es ist nützlich, die folgenden Beziehungen aus [Ait86] in diesem Zusammenhang explizit mit anzugeben (in eckigen Klammern jeweils die Formelnummer in [Ait86]):

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma j} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{G} &= \mathbf{I} - m^{-1}\mathbf{J} \\ \mathbf{G\Gamma} &= \mathbf{\Gamma} \end{aligned}$$

[Property 4.6] sowie

$$\begin{aligned} {}^{\mathbf{t}}\mathbf{G} &= \mathbf{G} \\ \mathbf{G}^{\mathbf{2}} &= \mathbf{G} \\ \mathbf{G\,j} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{G\,J} &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

[Appendix A, G properties (Auszug)]. Für $\mathbf{\Gamma}$ gilt

$$\mathbf{\Gamma\Gamma^{-}} = \mathbf{G}$$

[Property 5.6] Es sei angemerkt, daß die in Kapitel IX verwendete Schreibweise mit Indices hier fallengelassen wird, da $\mathbf{S}$ sowohl $\mathbf{S_{lx}} + \mathbf{S_{ly}}$ als auch jede andere Kovarianzmatrix kennzeichnen kann.

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{G\,S\,G}$$

[4.38, dort in der Notation $\mathbf{\Omega}$ statt $\mathbf{S}$] Damit wird nun die am Anfang des Abschnittes stehende Behauptung anhand der Moore-Penrose-Bedingungen des Abschnittes B.3.2 verifiziert. Zunächst wird die Abkürzung

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{S^{-1}} - w^{-1}\mathbf{S^{-1}\,J\,S^{-1}})$$

eingeführt. Für $\mathbf{\Gamma}$ gilt nach Konstruktion ${}^{\mathbf{t}}\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}$, ebenso gilt ${}^{\mathbf{t}}\mathbf{Z} = \mathbf{Z}$ und

$$\mathbf{\Gamma\,G} = \mathbf{G\,\Gamma}\,,$$

weil beide Matrizen mit ihrer Transponierten identisch sind. Zu zeigen ist

a.)

$${}^{\mathbf{t}}(\mathbf{\Gamma\,Z}) = \mathbf{Z\,\Gamma}$$

b.)

$$\mathbf{\Gamma\,Z} = \mathbf{Z\,\Gamma} = \mathbf{G}$$

c.)

$$\mathbf{G\,Z} = \mathbf{Z}$$

Daraus folgen (B.9) und 1.) von Abschnitt B.3.2 und aus b.) hier auch 2.) und 3.). Da sowohl $\mathbf{\Gamma}$ als auch $\mathbf{Z}$ mit ihrer Transponierten identisch sind, ist a.) sofort klar:

$$^{\mathrm{t}}(\mathbf{\Gamma}\,\mathbf{Z}) =^{\mathrm{t}} \mathbf{Z}\,^{\mathrm{t}}\mathbf{\Gamma} = \mathbf{Z}\,\mathbf{\Gamma}$$

Für den Rest ist es angenehm, die folgende Beziehung zu haben:

$$\begin{aligned}
\mathbf{Z}\,\mathbf{j} &= \mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{j} - w^{-1}\mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{J}\,\mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{j} \\
&= \mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{j} - w^{-1}\mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{j}w \\
&= \mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{j} - \mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{j} \\
&= \mathbf{0}
\end{aligned}$$

Genauso kann $^{\mathrm{t}}\mathbf{j}\,\mathbf{Z} = \mathbf{0}$ gezeigt werden. Damit gilt wegen $\mathbf{J} = \mathbf{j}\,^{\mathrm{t}}\mathbf{j}$ auch

$$\mathbf{J}\,\mathbf{Z} = \mathbf{Z}\,\mathbf{J} = \mathbf{O}\,.$$

Daraus folgt c.):

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}\,\mathbf{Z} &= (\mathbf{I} - m^{-1}\mathbf{J})\mathbf{Z} \\
&= \mathbf{I}\,\mathbf{Z} \\
&= \mathbf{Z}\,.
\end{aligned}$$

Dies wird jetzt weiter verwendet, um auch b.) zu beweisen:

$$\begin{aligned}
\mathbf{\Gamma}\mathbf{Z} &= \mathbf{G}\,\mathbf{S}\,\mathbf{G}\,\mathbf{Z} \\
&= \mathbf{G}\,\mathbf{S}\,\mathbf{Z} \\
&= \mathbf{G}\,(\mathbf{S}\,\mathbf{S}^{-1} - w^{-1}\mathbf{S}\,\mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{J}\,\mathbf{S}^{-1}) \\
&= \mathbf{G}\,\mathbf{I} - w^{-1}\mathbf{G}\,\mathbf{J}\,\mathbf{S}^{-1} \\
&= \mathbf{G}
\end{aligned}$$

$\mathbf{Z}\,\mathbf{\Gamma} = \mathbf{G}$ kann analog gezeigt werden. Damit sind alle Eigenschaften des Abschnittes B.3.2 für $\mathbf{Z} = \mathbf{S}^{-1} - w^{-1}\mathbf{S}^{-1}\,\mathbf{J}\,\mathbf{S}^{-1}$ bewiesen, $\mathbf{Z} = \mathbf{\Gamma}^{-}$ ist die Moore-Penrose-Inverse von $\mathbf{\Gamma}$.

Die Gleichung (IX.15) ergibt sich, wenn zusätzlich berücksichtigt wird, daß $\mathbf{G}\,\mathbf{lx} = \mathbf{lz_x}$ für alle Vektoren gilt, und daß $\mathbf{\Gamma}^{-} = \mathbf{G}\,\mathbf{\Gamma}^{-}\mathbf{G}$. Durch ein Ergänzen der Matrix $\mathbf{Z}$ mit $\mathbf{G}$ rechts und links und den hier geführten Beweis ($\mathbf{Z} = \mathbf{\Gamma}^{-}$) geht dann die untere Zeile der Gleichung in die obere über.

Literaturverzeichnis

[Abr72] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (eds.), 1972. *Handbook of Mathematical Functions*, 10th ed., Dover Publication, Inc, New York.

[Ada90] Adan-Bayewitz, D., and Perlman, I., 1990. *The Local Trade of Sepphoris in the Roman Period*, Israel Exploration Journal 40, 153 – 172

[Ahr54] Ahrens, L. H., 1954. *The lognormal distribution of the elements*, Geochimica et Cosmochimica Acta 5, 49 – 73.

[Ahr81] Ahrens, H., und Läuter, J., 1981. *Mehrdimensionale Varianzanalyse*, Akademie-Verlag, Berlin.

[Ait57] Aitchison, J., and Brown, J. A. C., 1957. *The Lognormal Distribution*, Cambridge University Press.

[Ait86] Aitchison, J., 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*, Chapman and Hall, London.

[And73] Anderberg, M. R., 1973. *Cluster analysis for applications*, Academic Press, New York.

[Ari85] Ariel, D. T., Sharon, I., Gunneweg, J., and Perlman, I., 1985. *A Group of Stamped Hellenistic Storage-Jar Handles from Dor*, Israel Exploration Journal 35, 135 – 152

[Art75] Artzy, M., Asaro, F., and Perlman, I., 1975. *The Tel Nagila Bichrome Krater as a Cypriote Product*, Israel Exploration Journal 25, 129 – 134.

[Art76] Artzy, M., Perlman, I., and Asaro, F., 1976. *Alašiya of the Amarna Letters*, Journal of Near Eastern Studies 35 (3), 171 – 182

[Asa71] Asaro, F., and Perlman, I., 1971. *An Introductory Study of Mycenaean IIIC1 Ware from Tel Ashdod*, Archaeometry 13 (2), 169 – 175

[Att77] Attas, M., Yaffe, L. and Fossey, J. M., 1977. *Neutron activation analysis of Early Bronze age pottery from Lake Vouliagméni, Perakhóra, Central Greece*, Archaeometry 19 (1), 33 – 43.

[Bar74] Barker, D. R. , and Diana, L. M. ., 1974. *Simple Method for Fitting Data when Both Variables Have Uncertainties*, American Journal of Physics 42, 224 – 227

[Bax89] Baxter, M. J., 1989. *Multivariate Analysis of Data on Glass Compositions: A Methodological Note*, Archaeometry 31 (1), 45 – 53.

[Bax92] Baxter, M. J., 1992. *Statistical Analysis of Chemical Compositional Data and the Comparision of Analyses*, Archaeometry 34 (2), 267 – 277.

[Bie76] Bieber, A. M., Brooks, D. W., Harbottle, G. and Sayre, E. V., 1976. *Application of Multivariate Techniques to Analytical Data on Aegean Ceramics*, Archaeometry 18 (1), 59–74

[Bis88] Bishop, R. L., and Neff, H., 1988. *Compositional Data Analysis in Archaeology*, Preprint (Smithsonian Institution, Washington) aus Archaeological Chemistry IV.

[Bei90] Beier, T., 1990. *Korrektur- und Kontrollmechanismen bei der archäometrischen Neutronenaktivierungsanalyse*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn.

[Bei91] Beier, T. and Mommsen, H., 1991. *On the Distribution Function of Elements within Groups of Pottery and some Consequences for Multivariate Analysis*, in: Szymanski, J. (ed.) *Proceedings of the 1991 Conference on Archaeological Sciences, York*, wird veröffentlicht.

[Bev69] Bevington, P. R., 1969. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York.

[Bra81] Brandt, S., 1981. *Datenanalyse*, 2. , erweiterte Auflage, B. I. -Wissenschaftsverlag, Zürich.

[Bro84] Bronstein, I. N. und Semendjajew, K. A. , 1984. *Taschenbuch der Mathematik*, Thun , Frankfurt/Main.

[Cou74] Courant, R., and John, F., 1974. *Introduction to Calculus and Analysis. Volume 2*, Wiley, New York.

[Dav73] Davis, J. C., 1973. *Statistics and data analysis in geology*, Wiley, New York.

[Dor75] Doran, J. E., and Hodson, F. R., 1975. *Mathematics and Computers in Archaeology*, Edinburgh University Press, Edinburgh.

[Ead71] Eadie, W. T., Drijard, D., James, F. E., Roos, M. und Sadoulet, B., 1971. *Statistical Methods in Experimental Physics*, North-Holland, Amsterdam.

[Eng86] Engeln-Müllges, G., und Reutter, F., 1986. *Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN 77-Programmen*, Bibliographisches Institut, Zürich.

[Eve74] Everitt, B., 1974. *Cluster Analysis*, Heineman, London.

[Far77] Farnsworth, M., Perlman, I., and Asaro, F., 1977. *Corinth and Corfu: A Neutron Activation Study of their Pottery*, American Journal of Archaeology 81, 455 – 468.

[Fis84] Fischer, G., 1984. *Lineare Algebra*, 8. Auflage, Vieweg, Braunschweig.

[Gei92] Geiler, H., 1992. *Güte der Kalibrierung des Bonner Keramik-Standards für die archäometrische Spurenelementanalyse mittels Neutronenaktivierung*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn.

[Gna77] Gnanadesikan, R., 1977. *Methods for statistical data analysis of multivariate observations*, Wiley, New York

[Gun86] Gunneweg, J., Dothan, T., Perlman, I., and Gitin, S., 1986. *On the Origin or Pottery from Tel Miqne-Ekron*, Bulletin of the American Schools of Oriental Research 262, 3 – 16

[Gun87] Gunneweg, J., Perlman, I., and Asaro, F., 1987. *A Canaanite Jar from Enkomi*, Israel Exploration Journal 37, 168 – 172.

[Gun91] Gunneweg, J., Asaro, F., Michel, H., and Perlman, I., 1991. *Neutron Activation Analysis and the Origin of some Mycenaean IIIC:1 and Philistine Bichrome Ware Pottery from the Eastern Mediterranean During the 12-11th Century B.C*, in Pernicka, E., and Wagner, G. A. , (eds.), *Archaeometry '90*, Birkhäuser, Basel, 405 – 411

[Han81] Hand, D. J., 1981. *Discrimination and classification*, Wiley, New York.

[Han84] Hancock, R. G. V., 1984. On the Source of Clay Used for Cologne Roman Pottery, Archaeometry 26, 210 – 217.

[Han86] Hancock, R. G. V, Millet, N. B., Mills, A. J., 1986. *A Rapid INAA Method to Characterize Egyptian Ceramics*, Journal of Archaeological Science 13, 107 – 117.

[Har76] Harbottle, G., 1976. *Activation Analysis in Archaeology*, in: Radiochemistry, Vol. 3, Spec. Periodical Reports, The Chem. Soc., London, 33 – 72.

[Har91] Harbottle, G., 1991. *The Efficiencies and Error-Rates in Euclidean Mahalanobis Searches in Hypergeometries of Archaeological Ceramic Compositions*, in Pernicka, E., and Wagner, G. A. , (eds.), *Archaeometry '90*, Birkhäuser, Basel, 413 – 424.

[Har75] Hartigan, J. A. , 1975. *Clustering Algorithms*, Wiley, New York.

[Hei93] Hein, A., 1993. *Minimierung der Probenmenge bei der archäometrischen Neutronenaktivierungsanalyse von Feinkeramik*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn.

[Hoe01] Hoernes, S., private Mitteilung in der Vorlesung über analytische Methoden der Geochemie, Wintersemester 1991/1992, Universität Bonn.

[Hug83] Hughes, M. J., Leese, M. N., and Bailey, D. M., 1983. *Neutron Activation Analysis of Pottery Lamps from Ephesus Dating from the Archaic to the Late Roman Period* in: Aspinall, A., and Warren, S. E., *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*, University of Bradford, Bradford, 368 – 376.

[Jen81] Jenkins, R., Gould, R. W., Gedcke, D., 1981, *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, New York.

[Jon86] Jones, R. E., 1986, *Greek and Cypriot Pottery*, The British School of Athens, Fitch Lab. Occ. Paper 1, Athens.

[Jur01] Jürgens, A., private Mitteilung.

[Jur88] Jürgens, A., 1988. *Langerwehe – Brühl – Frechen: Neue Grabungen und Erkenntnisse in Rheinischen Töfereizentren*, in: Gaimster, D. R. M., Redknap, M., and Wegner, H. H., *Zur Keramik des Mittelalters und der beginnenden Neuzeit im Rheinland / Medieval and later pottery from the Rhineland and its markets*, BAR International Series 440.

[Ken69] Kendall, M. G., and Stuart, A., 1969. *The Advanced Theory in Statistics. Volume 1: Distribution Theory* , Griffin, London.

[Ker93] Kerschner, M., Mommsen, H., Beier, T., Heimermann, D., and Hein, A., 1993. *Neutron Activation Analysis of Bird Bowls and Related Archaic Ceramics from Miletus*, zur Veröffentlichung angenommen bei Archaeometry.

[Kha87] Khairieh 'Amr, 1987. *The Pottery from Petra. A Neutron Activation Analysis Study.*, BAR International Series 324, Oxford.

[Klo75] Klovan, J. E., 1975. *R- and Q-Mode Factor Analysis*, in: McCammon, R. (ed.), *Concepts in geostatistics*, Springer, New York, 21 – 69.

[Kru75] Kruskal, W., 1975. *The Geometry of Generalized Inverses*, Journal of the Royal Statistical Society, B37, 273 – 283.

[Kry82] Krywonos, W., Newton, G. W. A., Robinson, V. J. , and Riley, J. A., 1982. *Neutron Activation Analysis of Some Roman and Islamic Coarse Ware of Western Cyrenaica and Crete*, Journal of Archaeological Science 9, 63 – 78.

[Lah91] Lahanier, Ch., Malfoy, J.-M., and Zirnheld, J.-P., 1991. *Analysis of white clay Gallo-Roman figurines by neutron activation*, in Hughes, M. J., Cowell, M. R., and Hook, D. R. (eds.), *Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology*, British Museum Occ. Pap. 82, 47 – 56.

[Lam89] Lambrecht, D., 1989. *Multivariate Datenanalyse von Neutronen–Aktivierungsanalyse–Meßdaten zur Herkunftsbestimmung von Keramik*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn.

[Lan66] Lance, G. N., and Williams, W. T., 1966. *A Generalized Sorting Strategy for Computer Classifications*, Nature 212, 218.

[Lan67] Lance, G. N., and Williams, W. T., 1967. *A general theory of classificatory sorting startegies. 1. Hierarchichal systems*, Computer Journal 9, 373 – 380.

[Lee89] Leese, M. N., Hughes, M. J., Stopford, J., 1989. *The chemical composition of tiles from Bordesley: a case study in data treatment*, in Rahtz, S., and Richards, J. (eds.), *Computer Applications and Quantitative Methods in Archaeology: CAA89*, BAR International Series 548, Oxford, 241 – 249.

[Mar79] Mardia, K. V., Kent, J. T., and Bibby, J. M., 1979. *Multivariate Analysis*, Academic Press, London.

[Mas85] Mason, B., und Moore, C., B., 1985. *Grundzüge der Geochemie*, Enke, Stuttgart.

[Mom01] Mommsen, H., private Mitteilung von I. Perlman

[Mom81] Mommsen, H., 1981. *Filters to sort out pottery samples of the same provenience from a data bank of Neutron activation analyses*, Archaeometry 23, 209 – 215

[Mom86] Mommsen, H., 1986. *Archäometrie*, Teubner, Stuttgart

[Mom87a] Mommsen, H., 1987a. *Teilcheninduzierte Röntgenfluoreszenzanalyse und Neutronenaktivierungsanalyse in der Archäometrie*, Habilitationsschrift, ISKP, Bonn.

[Mom87b] Mommsen, H., Kreuser, A., Weber, J. and Büsch, H., 1987b. *Neutron Activation Analysis of Ceramics in the X-Ray Energy Region*, Nucl. Inst. and Meth. A257, 451–461

[Mom88] Mommsen, H., Kreuser, A., and Weber, J., 1988. *A Method for Grouping Pottery by Chemical Composition*, Archaeometry 30, 47–57

[Mom91a] Mommsen, H., Beier, T. and Weber, J., 1991. *Precision of Neutron Activation Analysis in Archaeometric Studies of Ceramics*, in: Vourvopoulos, G. and Paradellis, T. (eds.), *Applications of Nuclear Techniques*, International Conference Proceedings, World Scientific, Singapore, 197 – 201.

[Mom91b] Mommsen, H., Kreuser, A., Lewandowski, E. and Weber, J., 1991. *Provenancing of pottery: a status report on neutron activation analysis and classification*, in: Hughes, M. J., Cowell, M. R., and Hook,

D. R. (eds.), *Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology*, British Museum Occ. Pap. 82, 57 – 65.

[Mom91c] Mommsen, H., Beier, T., Heimermann, D., Kesselring-Poth, L., Gechter, M. and Kaiser, M., 1991. *Neutron activation analysis of sherds from roman pottery workshops in 'Bonna'*, in: *Proc. Convegno Europeo Riceche Archeometriche e Studi Archaeologiche sulla Ceramica Antica*, Rom Oct. 1991, wird veröffentlicht.

[Mom92] Mommsen, H., Beier, T., Diehl, U., and Podzuweit, Ch., 1992. *Provenance of Mycenaean Sherds Found in Tell el Amarna by Neutron Activation Analysis*, Journal of Archaeological Science 19, 295 – 302.

[Mur87] Murtagh, F., and Heck, A., 1987. *Multivariate data analysis*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.

[Par90] Particle Data Group, 1990. *Review of Particle Properties*, Physics Letters B 239.

[Paw89] *PAW – Physics Analysis Workstation*, Version 1.07, 1989. Cern Program Library Entry Q121, Genf.

[Per69] Perlman, I., and Asaro, F., 1969. *Pottery Analysis by Neutron Activation Analysis*, Archaeometry 11, 21–52.

[Per71] Perlman, I., and Asaro, F., 1971. *Pottery Analysis by Neutron Activation*, in: Brill, R. H. (ed.), *Science and Archaeology*, MIT-Press, London, 182 – 195.

[Per73] Perlman, I., Asaro, F., and Dothan, T., 1973. *Provenance of the Deir el-Balah Coffins*, Israel Exploration Journal 23, 147 – 151.

[Per81] Perlman, I., 1981. *Applications to Archaeology*, in: Amiel, S., (ed.), *Nondestructive Activation Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 259 – 279

[Pic75] Picon, M., Carre, C., Cordoliani, M. L., Vichy, M., Hernanadez, J. A., and Mignard, J. L., 1975. *Composition of the La Graufesenque, Banassac and Montans Terra Sigillata*, Archaeometry 17, 191 – 199.

[Pic85] Picon, M., 1985. *Un exemple de pollution aux dimension kilomètriques: La fixation du baryum par les céramiques*, Revue d'Archéométrie 9, 27 – 29.

[Pik83] Pike, H. H. M., and Fulford, M. G., 1983. *Neutron activation analysis of Black-glazed pottery from carthage*, Archaeometry 25, 77–86.

[Pol83] Pollard, A. M., 1983. *A critical study of multivariate methods as applied to provenance data*, in: Aspinall, A., and Warren, S. E., *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*, University of Bradford, Bradford, 56 – 66.

[Pol86] Pollard, A. M., 1896. *Data Analysis*, in: Jones, R. E., *Greek and Cypriot Pottery*, The British School of Athens, Fitch Lab. Occ. Paper 1, Athens, 56 – 89.

[Pre89] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T., 1989. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. (FORTRAN Version)*, Cambridge University Press, Cambridge.

[Pro93] Probenbuch der Archäometrie-Arbeitsgruppe des Instituts für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn.

[Rao71] Rao, C. R., and Mitra, S. K., 1971. *Generalized Inverse of Matrices and its Applications*, Wiley, New York

[Ros67] Rosenfeld, A. H., Barbaro-Galtieri, A., Podolsky, W. J., Price, L. M., Soding, P., Wohl, C. G., Roos, M., and Willis, W. J., 1967. *Data on Particles and Resonant States*, Rev. Mod. Phys. 39 (1), 1 – 10.

[Say76] Sayre, E. V., 1976. Brookhaven Procedures for Statistical Analysis of Multivariate Archaeometric Data, Brookhaven Report BNL 21693.

[Seb84] Seber, G. A. F., 1984. *Multivariate Observations*, Wiley, New York.

[Sko92] Skoog, D. A., and Leary, J. J., 1992. *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., Saunders College Publishing, Orlando.

[Sne73] Sneath, P. H., and Sokal, R. R., 1973. *Numerical Taxonomy*, Freeman, San Francisco.

[Ste90] Stewart, J. D., Fralick, P., Hancock, R. G. V., Kelley, J. H., and Garrett, E. M., 1990. *Petrographic Analysis and INAA Geochemistry of Prehistoric Ceramics from Robinson Pueblo, New Mexico*, Journal of Archaeological Science 17, 601 – 625.

[Tho89] Thompson, M., and Walsh, N. J., 1989. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd ed., Blackie, Glasgow.

[Thu82] Thuesen, I., Heydorn, K., and Gwozdz, R., 1982. *Investigation of 5000-year-old pottery from Mesopotamia by instrumental neutron activation analysis*, PACT 7, 375 – 381.

[War63] Ward, J. H., 1963. *Hierarchical Grouping to optimize an objective function*, American Statistical Association Journal, March 1963, 236 – 244.

[Wid75] Widemann, F., Picon, M., Asaro, F., Michel, H. V., and Perlman, I., 1975. *A Lyons Branch of the Pottery-Making Firm of Ateius of Arezzo*, Archaeometry 17, 45 – 59.

[Web85] Weber, J., 1985. *Archäometrische Neutronenaktivierungsanalyse*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn.

[Wis84] Wishart, D., 1984. *Clustan, Benutzerhandbuch*, 3. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.

[Yor66] York, D., 1966. *Least-Squares Fitting of a Straight Line*, Canadian Journal of Physics 44, 1079 – 1086.

Dank

Danken möchte ich dem jetzigen Institusdirektor, Herrn Prof. Dr.R. Maschuw, für die Nische, die er der Archäometrie am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn einräumt, und insbesondere dem ehemaligen Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. T. Mayer–Kuckuk, für das Schaffen dieser Nische. Sie hat nicht nur zum Zustandekommen dieser Arbeit geführt, sondern auch dazu, daß zahlreiche Vertreter der archäologischen Fachrichtungen ein großes Interesse für die Möglichkeiten der modernen Naturwissenschaften allgemein und in ihrem Fachgebiet im besonderen entwickelt haben und damit eine Brücke zwischen verschiedenen Fachbereichen möglich wird.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem langjährigen Betreuer, Herrn Priv.Doz. Dr. H. Mommsen. Seine Begeisterung für die Archäometrie geht weit über das normale Maß hinaus, und er hat es verstanden, "den Funken überspringen zu lassen", so daß diese Arbeit stets von Enthusiasmus begleitet war. Hätte er darüber hinaus nicht den ersten wirklich brauchbaren Verdünnungsfilter entwickelt, hätte der Grundstein zu dieser Arbeit gefehlt. Auch hat er durch Fragen an den richtigen Stellen einige ursprünglich vorhandene Schwachpunkte ausmerzen können, wofür allein ich ihm schon zu Dank verpflichtet wäre.

Den ehemaligen und jetzigen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe, Herrn H. Dittmann, Dr. M. L. Garg, H. Geiler, D. Heimermann, A. Hein, F. Hennrich, H. Ihmsen, Dr. F. J. Pantenburg, A. Rosenberg und Dr. M. Sarkar, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet. Sie haben nicht nur zahlreiche freundschaftliche und fruchtbare Diskussionen mit mir geführt, sie haben auch meinen Enthusiasmus bezüglich immer neuer Durchsatzrekorde der NAA-Meßapparatur (meist) klaglos hingenommen. Herrn V. Ruf, der als Praktikant in meiner Arbeitsgruppe weilte, danke ich an dieser Stelle insbesondere für zahlreiche Anekdoten aus dem geologischen Forschungsbetrieb Kirgisiens.

Dem ehemaligen Systemmanager, Herrn Dr. J. Weber, und dem jetzigen, Herrn F. Schwandt, bin ich für zahllose Hilfestellungen bei Problemen mit den Computern des Hauses dankbar. Ohne sie und ihren Hang nach immer höheren Rechenleistungen wäre die Arbeit zum jetzigen Zeitpunkt wahrscheinlich noch nicht fertig. Auch zahlreichen andere Mitarbeitern des Institutes sei an dieser Stelle gedankt, besonders Herrn R. Moritz, der dafür sorgte, daß der Transport frisch bestrahlter Proben wenigstens zwischen dem Güterbahnhof Köln-Bonntor und dem Institut reibungslos funktionierte, und den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, die stets um scharfe Korundbohrer zur Probennahme bemüht waren.

Herrn Prof. Dr. S. Hoernes, "Herr der stabilen Isotope" im Mineralogisch–Petrologischen Institut der Universität Bonn, danke ich an dieser Stelle ebenfalls ganz herzlich. Er hat mich nicht nur in die Geheimnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen und der Atomabsorptionsspektroskopie eingeführt und mir die Möglichkeiten und Schwachpunkte dieser Methoden in der Praxis aufge-

zeigt, er hat mir darüber hinaus auch noch mit einer gewissen Begeisterung die Grundlagen der Geochemie vermittelt. Beides ist dieser Arbeit sicherlich zugute gekommen.

Unter den Vertretern der Vor- und Frühgeschichte möchte ich besonders Frau Dr. Hähnel, Kommern, Herrn Dr. Chr. Podzuweit, Bonn, sowie den Doktoranden Frau D. Ittameier, Bonn, Herrn M. Kerschner, Bochum und Herrn M. Sanke, Bonn, danken, die ein äußerst ermutigendes Interesse an der naturwissenschaftlichen Herkunftsbestimmung zeigen und mir stets das Gefühl vermittelten, daß meine Arbeit wichtig sei. In gleicher Reihe möchte ich auch Herrn Dr. M. Sönnecken, Lüdenscheid, sowie Herrn H. L. Knau, Kierspe, nennen. Hätten sie mir nicht vor nahezu 15 Jahren einen Spaten in die Hand gedrückt und mich mit an einer Grabung beteiligt, wäre mein Interesse an der Archäometrie möglicherweise nie erwacht.

Für finanzielle und ideelle Unterstützung bin ich der Studienstiftung des deutschen Volkes und insbesondere meinem Vertrauensdozenten, Herrn Prof. Dr. M. Lentze, zu Dank verpflichtet. Ohne die stets unbürokratische Unterstützung wäre diese Arbeit vielleicht nie zustande gekommen.

Darüber hinaus wurde das dieser Arbeit zugrundeliegende Vorhaben mit Mitteln des Bundesministers für Forschnung und Technologie gefördert unter dem Förderkennzeichen 03-MO9BON.