

EINSATZ DER PXRF-ANALYTIK ZUR PETROGRAPHISCHEN KLASSIERUNG EINES UMFASSENDEN FUNDINVENTARS AN GESTEINSARTEFAKTEN

DAS BEISPIEL DER NEOLITHISCH-FRÜHBRONZEZEITLICHEN SEEUFERSIEDLUNG
CHAM-BACHGRABEN (KT. ZUG/CH)

Viele archäologische lithische Artefakte bestehen aus feinkörnigen (Korngröße < 1 mm) bis dichten (Korngröße < 0,1 mm) Gesteinen, da diese günstige Materialeigenschaften für die urgeschichtlichen Anwender aufwiesen. Silex ist das prominenteste Beispiel, aber auch Serpentine, Jadeitite oder feinkörnige, zähe Siltsteine zählen u. a. dazu. »Des einen Freud, des anderen Leid«, oder was für die urgeschichtlichen Anwender von Vorteil war, ist für heutige Geologen oder Geoarchäologen eine Herausforderung. Ohne den Einsatz von geowissenschaftlichen analytischen Methoden ist die Klassifikation solcher feinkörniger Gesteine oftmals schwierig. Eine korrekte Klassierung stellt aber die Voraussetzung dar, um verschiedene Fundinventare aussagekräftig miteinander zu vergleichen und Herkunftsgebiete der Gesteine besser eingrenzen zu können.

Nun sind geowissenschaftliche Standarduntersuchungsmethoden in der Regel nicht zerstörungsfrei, was wiederum mit der Konservierungsaufgabe von archäologischen Diensten oder Landesämtern schlecht vereinbar ist. So wird nicht zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalytik (XRF-Analytik) seit Jahrzehnten als Standardanalysetechnik in der Petrologie (z. B. Nisbet/Dietrich/Esenwein 1979) und Archäologie (Hall 1960) eingesetzt¹. Standardmethoden beinhalten die Aufbereitung – eigentlich die Zerstörung – eines Teiles der Probe, denn gemessen wird an einer homogenisierten Pulverpresspille oder an einer Schmelzpille. Aufbereitung wie Messung sind mit einem beträchtlichen zeitlichen und finanziellen Aufwand verbunden.

Mittels pXRF-Technik (p hier für portabel) kann ein Gesteinsartefakt hingegen rasch und zerstörungsfrei auf seine chemische Zusammensetzung analysiert werden. Dies macht pXRF zur idealen Untersuchungsmethodik für archäologische Fragestellungen. Auch der Begriff »Portabel« ist wichtig, denn er bedeutet erstens, dass das Gerät problemlos an einen Untersuchungsort gebracht werden kann, und zweitens, dass man mit dem Gerät direkt auf einem Gegenstand *in situ* messen kann. Somit können auch sehr große Proben, die nicht in den Messstand passen oder für einen Transport zu groß sind, analysiert werden.

Bisher wurde pXRF-Analytik in der Archäologie hauptsächlich zur Untersuchung der Herkunft von relativ homogenen Obsidian- oder Basaltartefakten (Potts/West 2008; Shackley 2012; Carter 2014) oder zur genaueren Untersuchung von spezifischen Materialklassen eingesetzt (z. B. Eggimann 2008; Hafner 1996; Stapfer 2012; Stapfer u. a. 2018; Widmer u. a. 2012). Meist werden dabei die Konzentrationen charakteristischer Spurenelemente miteinander verglichen. Die Spurenelementspektren können in der Regel auch von nicht spezifisch geologisch geschulten Archäologen interpretiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Pilotstudie wurde der Einsatz von pXRF-Analytik hingegen zur petrographischen Klassierung von Gesteinsartefakten ausgetestet. Die Auswertungen setzen vertiefte Kenntnisse von Mineral- und Gesteinschemie voraus und bleiben hauptsächlich Geologen oder Geoarchäologen vorbehalten. Angesichts der methodischen Einschränkungen der pXRF-Analytik (vgl. unten), der konservatorischen Auflagen und der Heterogenität des

Fundmaterials war zu Beginn der Untersuchung nicht klar, wie sich der Einsatz der pXRF-Analytik bewähren würde. Die langjährigen Erfahrungen in der Petrologie sowie die Resultate der wenigen früheren Studien schienen allerdings Erfolg versprechend.

DAS PILOTPROJEKT CHAM-BACHGRABEN

Das Fundinventar

Die Pilotstudie erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Amt für Denkmalpflege und Archäologie des Kantons Zug, als Untersuchungsobjekt diente ein heterogenes, lithisches Fundinventar aus den neolithischen und frühbronzezeitlichen Schichten der Seeufersiedlung Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH; Grabungen 2009-2013)². Die archäologischen Grabungen am Nordufer des Zugersees, in der Flur Bachgraben in Cham, förderten eine enorme Zahl an lithischen Artefakten (Gesteinsartefakten) zutage, insgesamt 16 969 Objekte. Davon waren 13 118 Silexe, die restlichen rund 3850 entfallen auf Gesteine, Mineralien oder Fossilien. Wegen der großen Anzahl mussten die Untersuchungen beschränkt werden. Aus dem gesamten Fundinventar wurden schließlich 571 Objekte im Detail petrographisch untersucht, insbesondere eine Auswahl an stratifizierten Steinbeilklingen und Klopffsteinen aus datierten Schichten sowie sämtliche Lochhäxte und Schmuckartefakte. Ergänzend wurden vereinzelt Exemplare aus der Steinbeilproduktion und bearbeitete Kleinfragmente analysiert, zudem waren auch einige beinerne Schmuckartefakte in der ursprünglichen Auswahl enthalten, die ebenfalls zu Schmuck verarbeiteten hellen Karbonaten sehr ähnlich sahen.

Da in diesem Bericht hauptsächlich die pXRF-Methodik vorgestellt werden soll, wird auf eine weitergehende Beschreibung der Grabungsstelle Cham-Bachgraben verzichtet. Eine umfassende Publikation der Grabungsbefunde ist in der Reihe Antiqua geplant.

Ziel und generelle Vorgehensweise

Der Zweck der vorliegenden Studie war eine eindeutige petrographische Klassierung der Gesteinsartefakte von Cham-Bachgraben. Dazu wurden optische Standarduntersuchungsmethoden und ergänzende einfache Hilfsmittel eingesetzt und mit der zerstörungsfreien pXRF-Analytik als Screeningmethode kombiniert. Im Sinne eines Screenings wurden pro Probe nur ein bis zwei Messpunkte analysiert. Diese Studie soll aufzeigen, wie die Untersuchungen durchgeführt wurden und welche Vorteile, aber auch Einschränkungen diese Methode mit sich bringt. Auf weitergehende mikroskopische oder analytische Untersuchungen wurde einerseits aus zeitlichen und finanziellen Gründen verzichtet. Andererseits war der Verzicht beabsichtigt, denn die Studie sollte deutlich machen, was mittels der pXRF-Methode erreicht werden kann und wo zusätzliche Untersuchungsmethoden wünschenswert oder notwendig sind.

Sämtliche Artefakte wurden makroskopisch oder unter dem Binokular beurteilt, oder einigen einfachen Tests unterzogen (z. B. Magnetismus oder Salzsäuretest). 388 Objekte wurden zusätzlich mit pXRF auf deren chemische Zusammensetzung analysiert. Wenn möglich wurden die Analysen in einem Messstand vorgenommen, andernfalls wurde direkt auf dem Artefakt gemessen. Die endgültige petrographische Klassierung erfolgte schließlich aufgrund der kombinierten Information aus der optischen Beurteilung und den pXRF-Resultaten (Gehalte der Haupt- und charakteristischen Spurenelemente). Beide Informationen sind gleichermaßen essenziell, denn im Falle feinkörniger Werkstoffe reichen meist weder optische noch pXRF-Untersuchungen alleine aus, um die Gesteine eindeutig und korrekt zu klassieren. Zum Beispiel

unterscheiden sich verschiedene SiO₂-reiche Werkstoffe wie Silex/Hornstein, Quarzite, Quarz-Sandsteine oder Radiolarite (bestehend aus Quarz, Chalzedon, Jaspis oder Opal) kaum in ihrer Zusammensetzung, dafür in ihren optischen Eigenschaften. Die beiden Methoden ergänzen sich daher in idealer Weise: Die pXRF-Resultate erlauben auch bei sehr feinkörnigen, optisch schwierig zu identifizierenden Gesteinen eindeutige Rückschlüsse auf die Gesteinsgruppe oder die Gesteinsart. Die makroskopische Methode erlaubt, das Gefüge und makroskopisch sichtbare Mineralien zu identifizieren. Das hilft z. B. metamorphe von nicht metamorphen Gesteinen zu unterscheiden, die einen ähnlichen bis identischen Chemismus aufweisen können.

Um die vorgenommene Klassifikation zu testen, wurden die Daten schließlich in einigen gut diskriminierenden Diagrammen dargestellt. So konnten fehlerhafte Klassierungen und Ausreißer erkannt werden.

In dieser Studie verwendete Nomenklatur

In dieser Studie wurde mit einer für archäologische Zwecke und geochemische Daten optimierten petrographischen Nomenklatur gearbeitet. Sie beruht auf einer genetischen Gruppierung (Sedimente, Magmatite, Metamorphite mit Metasomatiten) und innerhalb der Gruppen auf einer geochemischen Ordnung (felsische, mafische und ultramafische Gesteine). Im Detail ist die Nomenklatur etwas komplexer (vgl. **Abb. 1**). Enthalten sind hauptsächlich die in Cham-Bachgraben untersuchten Gesteinsarten und deren Übergruppen. Einige nicht in Cham angetroffene Gesteine wurden als Beispiele und zu Vergleichszwecken aufgeführt. Auf eine weiterführende, vollständiger lithologische Nomenklatur wurde verzichtet, das Modell ist aber beliebig skalierbar.

Einige der in **Abbildung 1** verwendeten Ausdrücke sollen kurz erläutert werden:

- Felsische Gesteine: magmatische Erguss- (Vulkanite) oder Tiefengesteine (Plutonite) und ihre metamorphen Umwandlungsprodukte, die hauptsächlich aus Feldspäten (namensgebend) und Quarz bestehen, aber untergeordnet auch Dunkel- oder Hellglimmer sowie Amphibole (selten auch Pyroxene) enthalten können. Im englischen Sprachraum werden sie meist als *quartzo-feldspatic rocks* bezeichnet; z. B. Granit, Rhyolith und Gneis.
- Mafische Gesteine: magmatische Erguss- (Vulkanite) und Tiefengesteine (Plutonite) und ihre metamorphen Umwandlungsprodukte, die nebst Feldspat (Plagioklas) einen hohen Anteil an meist dunklen bis dunkelgrünen magnesium- und eisenhaltigen Mineralien enthalten (die namensgebenden mafischen Mineralien), Quarz ist untergeordnet; z. B. Basalt und Gabbro oder Andesit und Diorit.
- Ultramafische Gesteine: magmatische Tiefengesteine und ihre metamorphen Umwandlungsprodukte, bestehend überwiegend (> 90 %) aus dunklen magnesium- und eisenhaltigen Mineralien, Quarz fehlt typischerweise; z. B. Peridotite und Serpentinite.

Auf eine weitere Klasse »Intermediäre Gesteine« wurde verzichtet.

Wichtig schien uns die Einführung von spezifischen Typen, sofern ein Gesteinsartefakt einem bestimmten Gestein und somit auch einem bestimmten Gesteinsvorkommen (Region, Aufschluss, Abbaustelle) zugeordnet werden kann, oder sofern es sich um ein sehr charakteristisches Gestein handelt, das auch in anderen Fundinventaren wiedererkannt werden kann. Neu definierte Typen sind der Feinsandstein-Siltstein (Typ Plancher les Mines), der Sandstein im weiteren Sinne (Typ Taveyannaz-Sandstein), der Metagabbro (Typ Allalin-Gabbro) und der Metadiorit (Typ Metadiorit 1³). Zusätzlich wurden bei den Jadeititen und den Nephriten je zwei Subtypen ausgeschieden – bei den Jadeititen ein Typ Plagiogranit und ein Typ Ultramafika⁴, bei den Nephriten ein Typ Ultramafika und ein Typ Dolomit⁵. Diese Subtypen sind geochemisch begründet und lassen zumindest ein Herkunftsgebiet eingrenzen.

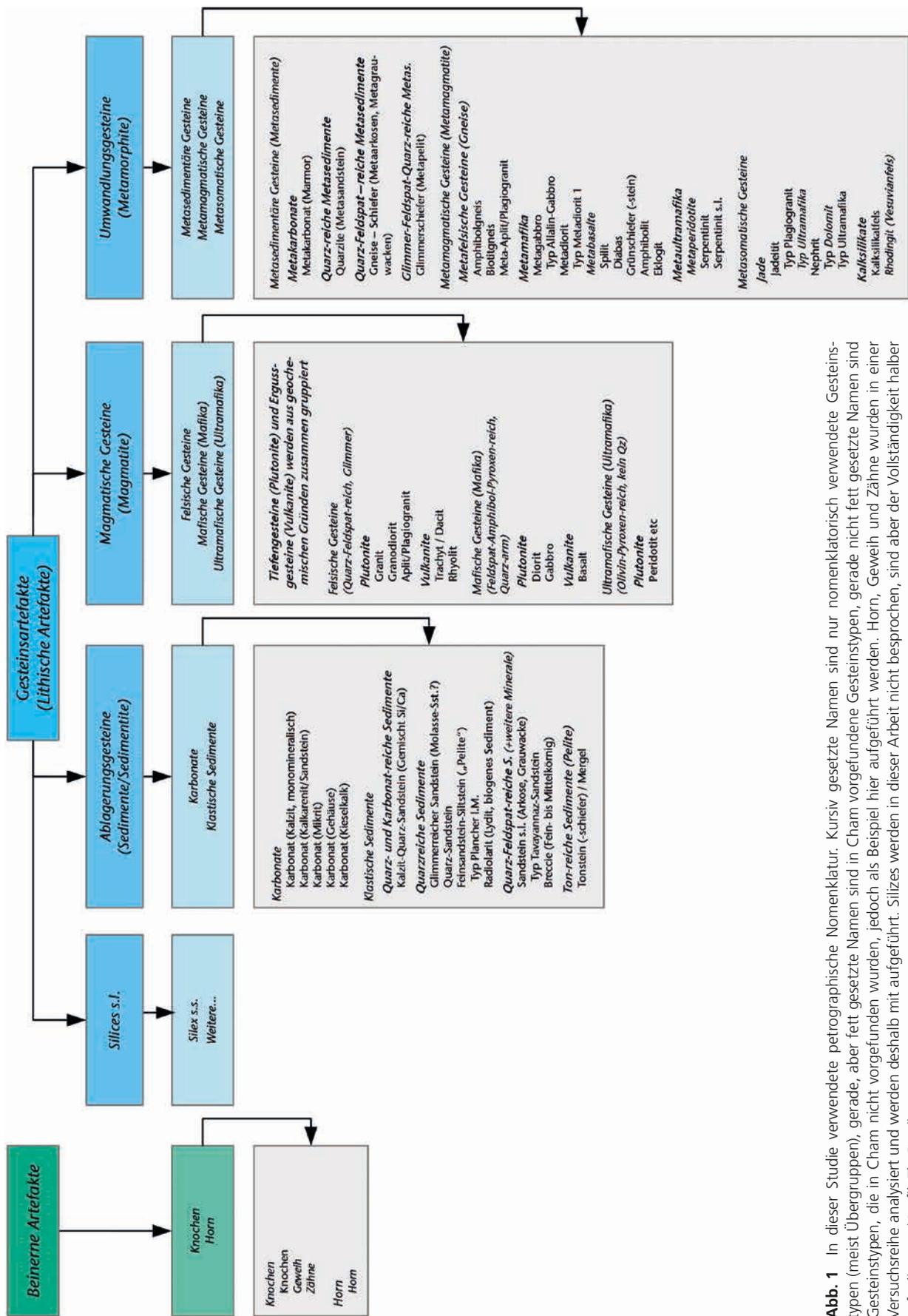


Abb. 1 In dieser Studie verwendete petrographische Nomenklatur. Kursiv gesetzte Namen sind nur nomenklatorisch verwendete Gesteinstypen (meist Übergruppen), gerade, aber fett gesetzte Namen sind in Cham vorgefundene Gesteinstypen, gerade nicht fett gesetzte Namen sind Gesteinstypen, die in Cham nicht vorgefunden wurden, jedoch als Beispiel hier aufgeführt werden. Horn, Geseih und Zähne wurden in einer Versuchsreihe analysiert und werden deshalb mit aufgeführt. Silices werden in dieser Arbeit nicht besprochen, sind aber der Vollständigkeit halber aufgelistet. – (Grafik Th. Burri).

PXRF-ANALYTIK

Methode

Die XRF-Untersuchungen an den Artefakten von Cham-Bachgraben wurden mit einem portablen XRF-Handgerät (pXRF) durchgeführt (Thermo Scientific™ Niton™ XL3T GOLDD+). Das Gerät ist mit einer kleinen Röntgenröhre und einem energiedispersiven Detektor ausgerüstet (EDXRF – im Beitrag vereinfachend als XRF oder pXRF aufgeführt). Das Resultat einer einzelnen Messung entspricht der quantitativen chemischen Zusammensetzung einer Probe (in Element-% oder ppm). Die Quantifizierung der Elemente basiert auf den gemessenen elementspezifischen Intensitäten und internen Korrekturverfahren. Diese Korrektur- bzw. Standardisierungsverfahren sind von der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials und den zu untersuchenden Elementen abhängig. Deshalb bieten solche Geräte die Möglichkeit, Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften mit spezifischen Messprogrammen (Modes) zu analysieren. So kann ein Gerät zur Bestimmung von Schwermetallen im Boden genauso wie zur Bestimmung von Mineralien und Gesteinen oder Legierungen benutzt werden. Um die interne Konsistenz der Messdaten zu gewährleisten, ist es von größter Wichtigkeit, im korrekten Messmodus zu arbeiten und diesen für sämtliche Messungen beizubehalten. Für unsere Messungen verwendeten wir den »Mining-Mode«, der für Silikate und Oxide optimiert ist, zusammen mit den Werkskalibrationen.

Die pXRF-Analytik bietet folgende Vorteile:

- Sie ist zerstörungsfrei. XRF-Laborgeräte verlangen eine zumindest geringfügige Aufbereitung und/oder setzen der Probengröße enge Grenzen.
- Die Proben können vor Ort, wenn nötig sogar auf dem Grabungsgelände *in situ* untersucht werden und fast beliebig groß sein.
- Sie ist gut geeignet für Untersuchungen an feinkörnigen Werkstoffen.
- Sie ist rasch und kann dabei helfen, eine erste Selektion und Klassifikation durchzuführen (Screening).
- Sie kann unterstützend zu anderen Methoden hinzugezogen werden.
- Die chemische Zusammensetzung eines lithischen Werkstoffes kann in kürzester Zeit bestimmt werden.

Diese Art der Analytik besitzt allerdings auch einige Einschränkungen:

- Die Proben werden für die Analytik nicht aufbereitet. Strukturierte oder alterierte (z. B. geschwärzte) Oberflächen wie auch Verwitterungseffekte beeinflussen die Aussagekraft einer Messung.
- Die teils inhomogenen Proben werden für die Messung nicht homogenisiert (also nicht zu Pulver zermahlen oder aufgeschmolzen). In Abhängigkeit von der Größe des Messfensters und der Eindringtiefe des Röntgenstrahls werden deshalb bei mittel- bis grobkörnigen oder inhomogenen Proben lokal abweichende Zusammensetzungen gemessen.

Element-Range

In **Abbildung 2** sind die Elemente aufgelistet, die mittels des verwendeten pXRF-Geräts quantitativ erfasst werden können. Typische Gesteins-Haupt- und Spurenelemente können mit Ausnahme von Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und leider auch Natrium (Na) alle gemessen werden. Unter Laborbedingungen im Vakuum kann Na hingegen problemlos mit XRF bestimmt werden. O kann rechnerisch aufsummiert werden und muss somit nicht gemessen werden.

Da das Instrument nicht unter Vakuum arbeitet, ist eine Analyse von Elementen leichter als Magnesium nicht möglich, denn deren Signale werden durch die Interaktion mit der Luft extrem abgeschwächt. Die Elemente

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abb. 2 Periodensystem mit den in Blau hinterlegten Elementen, die mittels pXRF gemessen werden können («Mining-Mode»). In anderen Messprogrammen (z. B. »AllGeo-Mode«) können auch die in Gelb hinterlegten Elemente analysiert werden. Die einzigen für Gesteine relevanten Elemente, die nicht gemessen werden können, sind Natrium (rot) und Kohlenstoff (orange), Sauerstoff kann rechnerisch aufsummiert werden. – (Grafik Thermo Scientific™).

Magnesium (Mg) und Aluminium (Al) bis Schwefel (S) können nur mit den GOLDD+-Versionen des Gerätes bestimmt werden. Leider liegen die Konzentrationen von Mg in Mg-armen Gesteinen oft bereits in der Größenordnung der Nachweisgrenze des Gerätes⁶, zudem scheint der Fehler bei geringen Konzentrationen relativ hoch zu sein⁷. Beides relativiert leider etwas die Aussagekraft dieses Elements bei niedrigen Konzentrationen. Dass Na mittels pXRF nicht bestimmt werden kann, bedeutet für die Klassierung von Gesteinen die größte Einschränkung, denn dieses Element ist für Na-reiche Gesteine und Mineralien indikativ. Darunter fallen einerseits granitische und/oder pelitische Gesteine, aber auch mafische Gesteine (Amphibolit, Basalt, Gabbro) und insbesondere Jadeitit. In den meisten Fällen kann das Fehlen von Na aber über andere, für das Gestein charakteristische Elemente oder Vergleichsspektren kompensiert werden. Im Fall von Jadeitit können z.B. der tiefe Gehalt von Ca und der deutlich erhöhte Gehalt von Al als »Ersatzinformationen« verwendet werden, zudem können Vergleichsmessungen an gut untersuchten Jadeititen herangezogen werden. Hohe (nicht messbare) Na-Konzentrationen führen zu leicht verfälschten Konzentrationen bei den messbaren Elementen. Dieser Einfluss ist auf leichte Elemente wie Mg, Al oder Si am größten und wird bei schwereren Elementen vernachlässigbar.

Beeinflussungsfaktoren

Die »Genauigkeit« einer Analyse hängt hauptsächlich von der Maschinengenauigkeit (Reproduzierbarkeit einer Messung) und von der Homogenität und Korngröße einer Probe ab. Auch andere Faktoren wie die Eindringtiefe, die elementabhängig ist, Oberflächeneffekte (Krusten, Brandspuren, Verwitterungseffekte) sowie die Größe (Abdeckung des Messfensters) und Form (starke Krümmungen) der Artefakte können die Genauigkeit einer Messung teils drastisch beeinflussen. Diese wichtigen Beeinflussungsfaktoren sind bei



Abb. 3 Die drei mittels pXRF untersuchten Testgesteine: **1** feinkörniger Basalt. – **2** ungleichkörniger Geisspfad-Serpentinit. – **3** grobkörniger Allalin-Gabbro mit glatt polierter Oberfläche. Der Allalin-Gabbro misst 16 cm × 19 cm. – (Foto Th. Burri).

Davis u. a. (2012) im Detail aufgeführt und werden zur Konsultation empfohlen. Als einziger Faktor wird nachfolgend der Einfluss der Homogenität und der Korngröße detaillierter diskutiert.

Homogene, feinkörnige bis dichte Gesteine sind trotz fehlender Aufbereitung eigentlich gut für pXRF-Untersuchungen geeignet, wenn man die anderen Beeinflussungsfaktoren außer Acht lässt. Aus diesem Grund wurde pXRF bisher vor allem bei Gesteinen wie Obsidian⁸ oder Basalten eingesetzt (Potts/West 2008; Shackley 2012; Carter 2014). Hingegen können sich bei inhomogenen Proben und bei Korngrößen > 2 mm relativ stark schwankende Analyseergebnisse einstellen, da nicht die Gesamtartefaktzusammensetzung gemessen wird, sondern die einer Messdomäne. Um sich der Gesamtzusammensetzung einer Probe (Artefakt) anzunähern, werden bei feinkörnigen und homogenen Proben nur ein bis zwei Messpunkte benötigt, bei grobkörnigen und inhomogenen Proben aber deutlich mehr. Die Anzahl der Messungen ist deshalb abhängig von der Korngröße eines Artefakts bzw. von der Homogenität einer Probe.

Um dies zu verdeutlichen, wurden Analysen auf drei unterschiedlichen Testgesteinen durchgeführt (ein Basalt, ein Serpentin und ein Gabbro; **Abb. 3**). Dabei wurde eine Probe auf den Messtisch gelegt und nach jeder Messung um einen zufälligen Betrag verschoben. Auf jedem Gestein wurden zehn Punkte gemessen. Beim Basalt handelt es sich um ein homogenes, feinkörniges Gestein mit vereinzelt, makroskopisch sichtbaren Olivinkristallen. Der Serpentin vom Geisspfad (Binntal, Kt. Wallis/CH) ist relativ feinkörnig, allerdings in Domänen inhomogen und nur unvollständig serpentinisiert, er enthält noch relativ viel Olivin. Dunkle und helle Domänen weisen eine unterschiedliche Mineralogie auf. Beim Gabbro handelt es sich um einen grobkörnigen, eklogitfaziellen Allalin-Gabbro (Leitgestein des Wallis-Gletschers). Es lassen sich makroskopisch drei Domänen von unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung definieren.

Die in **Abbildung 4** dargestellten Analyseergebnisse zeigen, wie die Analysewerte mit zunehmender Grobkörnigkeit oder Inhomogenität stärker streuen. Bei einer feinkörnigen Probe wird eher die Gesamtgesteinszusammensetzung, bei einer grobkörnigen Probe eher die Zusammensetzung einer Domäne ge-

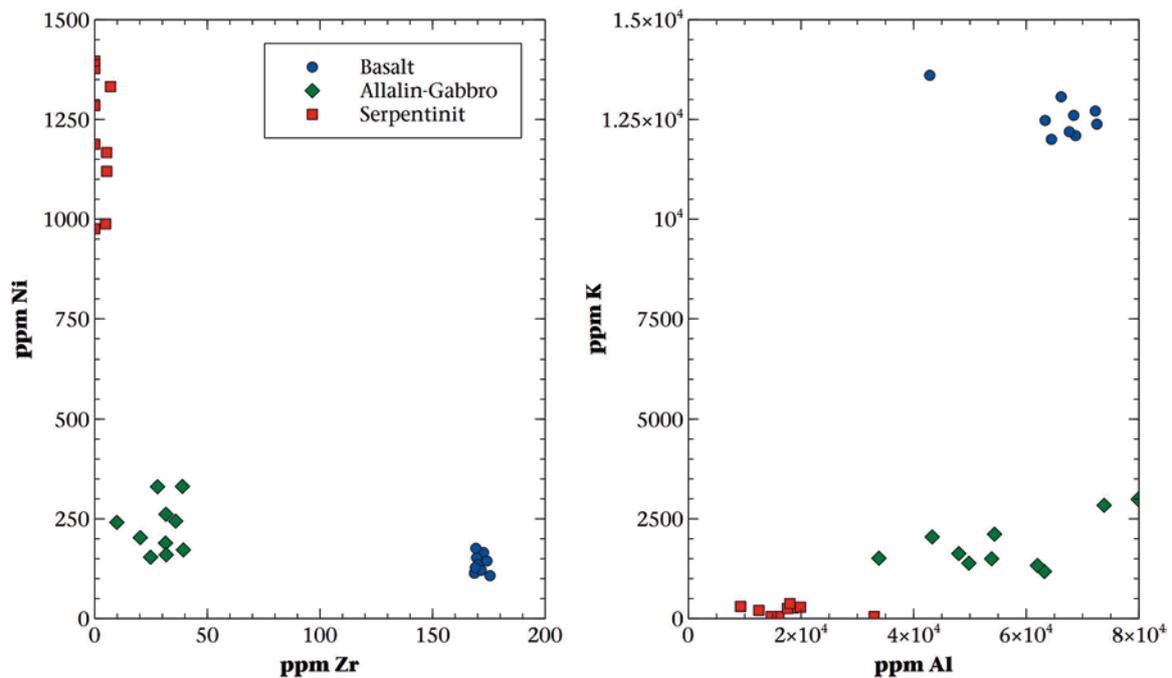


Abb. 4 pXRF-Analysen an den drei Testgesteinen: Einfluss der Korngröße auf die Homogenität der Messwerte. Bei grobkörnigen Proben wie dem Gabbro streuen die Messwerte stärker, eine einzelne Messung spiegelt eher die Zusammensetzung einer Domäne als die des Gesamtgesteins wider. Beim feinkörnigen und weitgehend homogenen Basalt entspricht eine einzelne Messung relativ gut der Gesamtgesteinszusammensetzung. – (Grafik Th. Burri).

messen. Letzteres erschwert die Bestimmung einer repräsentativen Zusammensetzung, andererseits erhält man als Zusatzinformation die Zusammensetzung der Domänen, die in einem bestimmten Artefakt dominieren können. Trotz aller Körnigkeitseffekte können Gesteine bereits mit einer einzigen Analyse deutlich voneinander diskriminiert werden (**Abb. 4**).

Feinkörnige, homogene Proben führen zu Analyseresultaten mit kleinen Standardabweichungen, die nach wenigen Messungen zu einem stabilen Mittelwert konvergieren. Grobkörnige, inhomogene Proben weisen größere Standardabweichungen auf und der Mittelwert konvergiert nur langsam. In **Abbildung 5** wurde als Beispiel eine Messreihe der Al- und Cr-Konzentrationen von je zehn Punkten aufgetragen. Ausgezogene Linien geben die realen Messungen an, die gestrichelten Linien den gleitenden Durchschnitt, z. B. $(P_1+P_2+\dots+P_X)/X$ usw. Die Al-Konzentrationen des feinkörnigen und homogenen Basalts konvergieren sehr rasch (mit einem einzigen »Ausrutscher«, wohl ein Olivineinsprengling), während sowohl der Serpentin und vor allem der Allalin-Gabbro deutliche Schwankungen aufweisen. Letzterer zeigt die größten Schwankungen, da die verschiedenen Domänen stark im Al-Gehalt divergieren. Allerdings scheinen alle Reihen innerhalb von etwa drei bis vier Messungen bei einem annehmbaren Mittelwert zu konvergieren und können somit gut voneinander unterschieden werden.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Cr-Konzentrationen. Hier weisen der Gabbro und der Serpentin wiederum die größten Schwankungen auf, allerdings in umgekehrter Reihenfolge. Der Serpentin zeigt hier die größere Unstetigkeit, was darauf hindeutet, dass die Cr-Konzentrationen stark durch einzelne Cr-reiche Körner beeinflusst werden, vermutlich Chromspinnell. Aber auch hier konvergiert der Mittelwert relativ rasch. Ein reales Beispiel für die Aussagekraft von Einzelmessungen bilden drei Proben des Fundensembles von Cham-Bachgraben. Die Proben wurden mit je einem Messpunkt analysiert, später wurde bemerkt, dass die

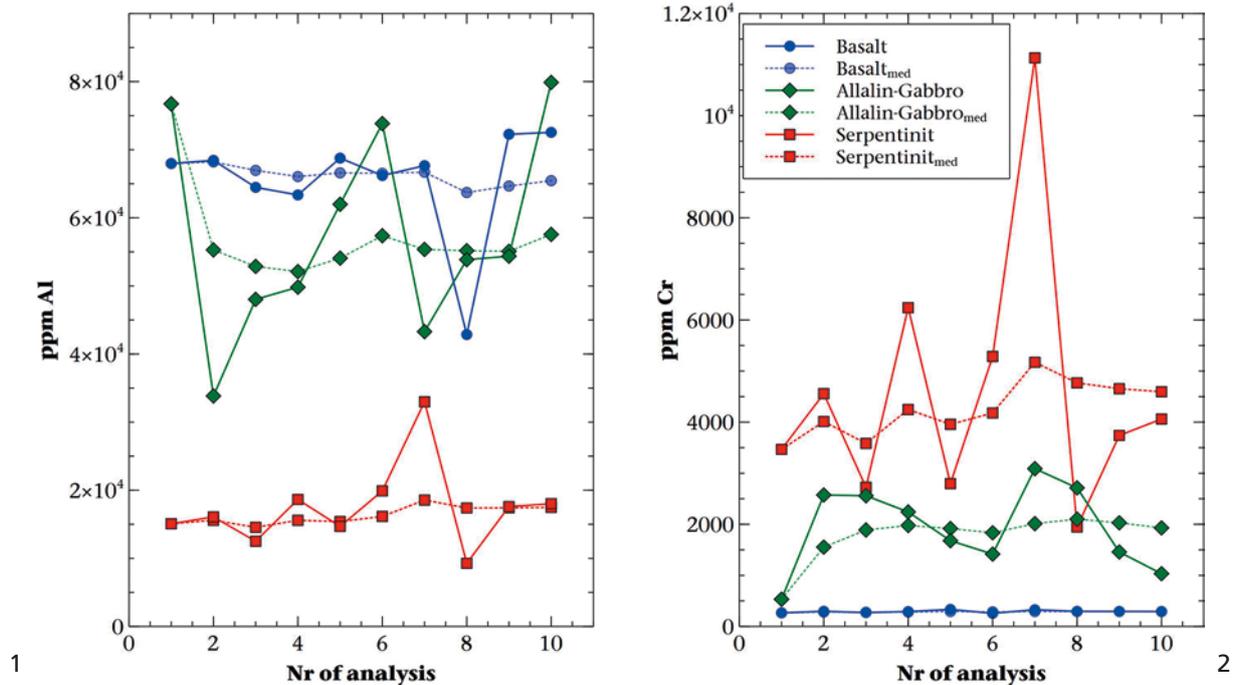


Abb. 5 pXRF-Analysen an den drei Testgesteinen: Messreihen von Al- und Cr-Konzentrationen. Aufgetragen wurden jeweils die realen Messungen (ausgezogene Linie) und der gleitende Durchschnitt der Messungen (gestrichelte Linie). Größere Schwankungen spiegeln bei Hauptelementen wie Al (1) die Korngröße oder Inhomogenitäten wider, bei Spurenelementen wie Cr (2) kann die Verteilung von akzessorischen Mineralkörnern eine wesentliche Rolle spielen. – (Grafik Th. Burri).

Proben Teil eines einzigen Artefakts sind. Ein Vergleich der drei Analysen zeigt, dass die relative Abweichung einer Elementkonzentration in diesem Beispiel bis zu 70 % ausmachen kann, dies vor allem bei Elementen mit niedriger Konzentration und entsprechend niedrigem Messsignal. Bei Elementen mit hoher Konzentration macht der absolute Fehler bis zu 3 % aus. In allen drei Fällen wurden die Gesteine aufgrund der Einzelmessung korrekt in die Gruppe der Serpentine eingeteilt, da die Elementkonzentrationen eindeutig interpretierbar waren. Allerdings hätten die Einzelmessungen nicht ausgereicht, um die drei Einzelteile als Teile eines einzigen Artefakts zu identifizieren.

Aussagekraft der pXRF-Analytik

Da magmatische Gesteine hauptsächlich nach geochemischen Gesichtspunkten klassiert werden und auch metamorphe sowie sedimentäre Gesteine charakteristische Variationen in ihrer Zusammensetzung zeigen, wird die XRF-Methodik seit Jahrzehnten standardmäßig in der Geologie zur Charakterisierung und Nomenklatur von Gesteinen eingesetzt.

Die geochemische Signatur eines Gesteins wird durch den sogenannten Modalbestand – die Häufigkeit jeder Mineralart – und die Zusammensetzung der einzelnen Mineralien fixiert (Tab. 1). Deshalb erlaubt die Analyse einer Gesteinszusammensetzung Rückschlüsse auf den Gesteinstyp. So sind z. B. Serpentine sehr Mg-reich sowie Al- und Si-arm, was sie von anderen, ähnlich aussehenden Gesteinen diskriminiert. Grund dieser Signatur sind hauptsächlich die Mineralien Serpentin und Chlorit, teils auch noch Talk und Relikte von Pyroxenen sowie Magnetit. Abgesehen vom Fe-reichen Magnetit enthalten diese Mineralien viel Mg und für silikatische Gesteine tiefe Konzentrationen an Si und sehr geringe Konzentrationen an Al. Granite wiederum werden

Mineralgruppe	vereinfachte Gruppenformel	Endglieder	Mineralformel
Karbonate	(Ca, Mg)CO ₃	Kalzit / Aragonit	CaCO ₃
		Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂
Quarzgruppe	SiO ₂	»Quarz«	SiO ₂
Feldspatgruppe	(K, Na, Ca)(Si, Al) ₄ O ₈	Orthoklas	KAlSi ₃ O ₈
		Albit	NaAlSi ₃ O ₈
		Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
		Plagioklas	Mischung zwischen Albit und Anorthit
		Kalifeldspat	Mischung zwischen Albit und Orthoklas
Olivingruppe	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	Forsterit	Mg ₂ SiO ₄
		Fayalit	Fe ₂ SiO ₄
Pyroxengruppe			
Orthopyroxene	(Mg, Fe) ₂ Si ₂ O ₆	Enstatit	Mg ₂ Si ₂ O ₆
		Ferrosilit	Fe ₂ Si ₂ O ₆
Klinopyroxene	Ca(Mg, Fe)Si ₂ O ₆	Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆
		Hedenbergit	CaFeSi ₂ O ₆
		Augit	(Ca, Na)(Fe, Mg, Al)(Si, Al) ₂ O ₆
		Jadeit	NaAlSi ₂ O ₆
		Omphazit	Mischung zwischen Diopsid und Jadeit, beschränkt auch Hedenbergit
Amphibole		Tremolit	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
		(Ferro-) Aktinolith	Ca ₂ (Fe ²⁺) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
		Hornblende	(Ca, Na) ₂₋₃ (Mg, Fe, Al) ₅ (Al, Si) ₇ O ₂₂ (OH) ₂
		Nephrin	Mischung zwischen Tremolit und Ferro-Aktinolith – mineralogisch als Aktinolith bezeichnet
Epidotgruppe	Ca ₂ (Al, Fe ³⁺ , Mn ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	Epidot	Ca ₂ (Al, Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)
		Zoisit/Klinozoisit	Ca ₂ Al ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)
Glimmergruppe	K(Mg, Fe, Al) ₃ (Al, Si ₃)O ₁₀ (OH) ₂	Muskovit	KAl ₂ (Al, Si ₃)O ₁₀ (OH) ₂
		Biotit	K(Mg, Fe) ₃ (Al, Si ₃)O ₁₀ (OH) ₂
Serpentin		»Serpentin« (Antigorit/Chrysotil/Lizardit)	(Mg, Fe, Al) ₃ (Si, Al) ₂ O ₅ (OH) ₄
Chlorit		komplexe Mischung	(Fe, Mg, Al) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Granatgruppe	(Mg, Fe, Mn, Ca) ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Almandin	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
		Pyrop	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
		Grossular	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
		Spessartin	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
Aluminosilikate		Disthen/Andalusit/Sillimanit	Al ₂ SiO ₅
		Staurolith	(Fe, Mg, Zn) ₂ Al ₉ (Si, Al) ₄ O ₂₂ (OH) ₂
		Apatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)
Phosphate		Magnetit	Fe ₃ O ₄
Oxide		Hämatit	Fe ₂ O ₃

Tab. 1 Vereinfachte Zusammensetzung der wichtigsten, in archäologischen Artefakten enthaltenen Mineralien. Fett gesetzt sind Mineralnamen, die bei der Beschreibung von lithischen Artefakten häufig verwendet werden.

	Gesteinsgruppe	Gesteinsart	charakteristische Mineralien	Chemismus (pXRF) Hauptelemente (ohne Na)	Chemismus (pXRF) Spurenelemente	Bemerkung
Sedimente	Karbonate					
		Karbonat (Kalzit, monomineralisch) Karbonat (Kalkarenit/Sandstein) Karbonat (Mikrit, Kalkstein), Karbonat (Gehäuse) Karbonat (Kieselkalk)	Kalzit, Dolomit, Quarz, Tonminerale	überwiegend Ca, je nach Reinheit auch Si und Al, bei Dolomit oder Fe-reichen Karbonaten auch Mg und Fe	Sr, Mn, selten Zn und Pb	Hauptbestandteil Kalzit, können aber untergeordnet auch Quarz und Tonminerale enthalten. Karbonat-Sandsteine (Arenite) sind gefügemäßig als Sandsteine erkennbar. Gehäuse sind Reste von Schalen bildenden Organismen. Sie bestehen primär teils aus Aragonit, dieser wandelt sich in Kalzit um.
	Klastische Sedimente					
	Quarz- und Karbonat-reiche Sedimente	Kalzit-Quarz-Sandstein (gemischt Si/Ca)	Kalzit, Quarz, teils Feldspäte	Ca- und Si-reich, bei Anwesenheit von Feldspäten auch Al und K, bei Dolomit Mg	Sr, Mn, Zr, Ti	Sandsteine mit hohem Gehalt an Karbonatzement oder Karbonate mit erhöhtem detrischem Quarz-Anteil
	Quarz-reiche Sedimente	Glimmer-reicher Sandstein (Molasse-Sst.?)	Quarz, Kalzit, Glaukonit, Hellglimmer, Feldspäte, Dolomit, Pyrit	Si dominant, Ca variiert je nach Anteil von Kalzit als Körner und als Zement. Bei Anteilen von Glaukonit, Feldspat und Hellglimmer auch Al, Fe, K	Zr, Ti, bei Dolomit Mg, bei Pyrit S	Molasse-Sandsteine sind karbonatisch gebunden und enthalten deshalb öfters erhöhte Kalzit-Anteile. Überschneiden sich in der Zusammensetzung mit der oberen Gruppe. Oft erhöhter Abrieb.
		Quarz-Sandstein	Quarz, Kalzit	Si dominant, meist auch Ca, sofern Kalzit Zement	schwermineralreiche Quarz-Sandsteine können erhöhte Spurenelementgehalte an Ti, Zr, P, Cl oder anderen Elementen enthalten	Karbonatgehalt schwankt in Abhängigkeit der Mineralogie des Zements.
		Feinsandstein-Siltstein (Pelite), u. a. Typ Plancher l. M.	Quarz, ± Tonminerale, ± Glimmer, ± Feldspäte	Si dominant, bei Plancher l. M.-Typ auch Al, Fe, Mg und Ca	teils Zr, Cr, Ni	teils deutliche Al-Gehalte, entweder mit erhöhtem Ton/Glimmer- oder Feldspat-Anteil assoziiert
		Radiolarit (Lydit) – (Biogenes Sediment)	Quarz, Hämatit	Si dominant, Fe	Al, K, Ca, Ti	Stark gefärbte (rot, grün) Radiolarite enthalten erhöhte Gehalte an Fe als Hämatit.

Tab. 2 Auflistung der geochemischen und petrographischen Eckdaten der in Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH) untersuchten Gesteinsartefakte. Bei den Elementangaben wurden nur die messbaren Elemente aufgelistet, dies betrifft vor allem Na, das als leichtes Element nicht messbar ist.

	Gesteinsgruppe	Gesteinsart	charakteristische Mineralien	Chemismus (pXRF) Hauptelemente (ohne Na)	Chemismus (pXRF) Spurenelemente	Bemerkung	
Sedimente	Quarz-Feldspatreiche Sedimente (+ weitere Mineralien)	Sandstein im weiten Sinne (Arkose, Grauwacke), u. a. Typ Tavayannaz-Sandstein	Quarz, Feldspäte, Glimmer, Tavayannaz-Sandsteine auch mit Amphibol, Pyroxen	Si, Al, K, Ca, Fe, Mg	Ti, Mn, Zr, Cr	Tavayannaz-Sandsteine enthalten oft hohe Anteile an andesitischem vulkanischem Material mit viel Feldspat, Amphibol und Pyroxen und nähern sich in der Zusammensetzung an diese an.	
		Breccie (fein- bis mittelkörnig)	abhängig von den enthaltenen Komponenten			Makroskopische Ansprache genügt und ist pXRF-Analysen vorzuziehen. Diese wäre zudem aufgrund der heterogenen und grobkörnigen Zusammensetzung sehr inhomogen.	
	Tonreiche Sedimente	Tonstein(-schiefer)/Mergel	Tonminerale, Quarz, Kalzit	Si, Al, K, Ca, Fe, Mg	Ti, Mn, Zr, P	Mergel sind deutlich kalzitreicher, oftmals enthalten die Gesteine auch einen Anteil an detritischem Quarz.	
Saure Gesteinsgruppen							
Magmatite	Granitoide	Granit	Quarz, Feldspäte, Glimmer, teils Amphibole, Epidotgruppe	Si, Al, K, Ca, Fe, Ti	Ti, Mg, Zr, P, bei entsprechendem Messmodus auch U	meist Kalifeldspat dominant	
		Aplit/Plagiogranit	Quarz, Plagioklas, Glimmer	Si, Al, Ca, K, Fe, Mg, Ti	Zr, Ni, Cr	meist Plagioklas dominant	
	Vulkanite	Trachyt/Dacit	Feldspäte, Quarz, Glimmer oder Amphibol	Si, Al, K, Ca, Fe, Ti, Mg	Mn, Zr	feinkörnig bis porphyrisch	
	Mafika						
	Plutonische	Diorit	Plagioklas, Biotit, Amphibol, evtl. Quarz und Pyroxen	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr	mittelkörnig, Fe-reicher als Gabbro und Si-ärmer als Granit	
		Gabbro	Plagioklas, Pyroxen, evtl. Olivin und Amphibol	Si, Al, Ca, Mg, Fe	Ti, Cr, Ni, K	mittel- bis grobkörnig, relativ Mg-reich und Si-arm. Teils sehr Al-reich in größeren Plagioklas Domänen	
	Vulkanische	Basalt	Plagioklas, Amphibol, Pyroxen, evtl. Olivin	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr, Nb	verglichen zu Gabbro eher Fe-reicher und verglichen zu Granit K- und Si-ärmer	
Ultramafika							
		Peridotite etc.	feinkörnig bis porphyrisch, Olivin, Pyroxene, Spinel, Plagioklas	Si, Mg, Fe, Al, Ca, Cr, Ni	M, K	relativ breiter Zusammensetzungsbereich in Abhängigkeit der Primärzusammensetzung	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Gesteinsgruppe	Gesteinsart	charakteristische Mineralien	Chemismus (pXRF) Hauptelemente (ohne Na)	Chemismus (pXRF) Spurenelemente	Bemerkung
Metamorphite	Metasedimente					
	Metakarbonate	Karbonate (Marmor)	Kalzit, Dolomit, teils Hellglimmer	Ca, Mg, teils Al, Si, K	Sr, Mn	meist deutlich (grob)körnig, rekristallisiert; Marmor unterscheidet sich von sedimentärem Kalkstein aufgrund seiner meist weißen Farbe und seiner (Grob-)Körnigkeit; Fossilien fehlen typischerweise; teils grobe Hellglimmer
	Quarz-reiche Metasedimente	Quarzite	Quarz, wenig Feldspat	Si, wenig Al, K	Zr, Cl, in Abhängigkeit des Schwermineralgehalts	oft massig, Sandsteinstruktur meist schlecht sichtbar
		Metapelit (Glimmerschiefer)	Quarz, Feldspat, Glimmer, Aluminosilikate, Granat, Staurolith	Al, Si, K, Ca, Fe, Mg	Ti, Mn, Zn, Zr, P	Mineralogie abhängig vom Metamorphosegrad
	Metamagmatische					
	Saure M. (Gneise)	Amphibolgneis	Quarz, Feldspat, Amphibol, Biotit	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Zr, Mn	meist deutlich Amphibol sichtbar, mittel- bis grobkörnig, teils auch noch Biotit
		Biotitgneis	Quarz, Feldspat, Biotit, Muskovit	Si, Al, K, Ca, Fe, Ti, Mg		deutlicher Biotit, mittelkörnig
		Meta-Aplit/Plagiogranit	Quarz, Plagioklas, Glimmer, meist durch Hochdruck-Mineralien wie Jadeit, Zoisit und Omphazit ersetzt	Si, Al, Ca, K, Fe, Mg, Ti	Zr, Ni, Cr	meist Plagioklas dominant
	Metamafika	Meta-Gabbro Typ Allalin-Gabbro	Plagioklas, Pyroxen, Amphibol, in Allalin-Gabbro Omphazit, Zoisit, Disthen	Si, Al, Ca, Mg, Fe	Ti, Cr, Ni	Mineralogie abhängig vom Metamorphosegrad; oftmals noch deutlich grobkörnig
		Meta-Diorit u. a. Düssi-Diorit	Plagioklas, Amphibol, Chlorit, Biotit, Epidot	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr, K	Mineralogie abhängig vom Metamorphosegrad, eher porphyrisch bis mittelkörnig
Meta-Basalte: Diabas, Spilit		Plagioklas (Albit), Chlorit, Epidot, Pumpsellyit, Prehnit	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr	deutlich vergrünt, teils noch vulkanisches Gefüge sichtbar, feinkörnig	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Gesteinsgruppe	Gesteinsart	charakteristische Mineralien	Chemismus (pXRF) Hauptelemente (ohne Na)	Chemismus (pXRF) Spurenelemente	Bemerkung	
Metamorphite	Metamafika	Amphibolit	Plagioklas, Amphibol (Hornblende), Epidot, Biotit	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr	fein- bis mittelkörnig, dunkles oft lagiges Gestein	
		Grünschiefer(-stein)	Plagioklas (Albit), Chlorit, Epidot, Aktinolith	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr	typisch grünes Gestein, mittel- bis grobkörnig	
		Eklogit	Granat, Omphazit, Rutil, teils Amphibol	Si, Al, Ca, Fe, K, Ti, Mg	Cr, Mn, Zr	typisch rot-grünes, körniges Gestein	
	Metaultramafika	Metaperidotite Serpentinite, Serpentinite im weiteren Sinne	Serpentin, Magnetit, Chlorit, Brucit, oft auch Karbonate (Magnesit, Dolomit, Kalzit) Bei höherer Metamorphose Enstatit, Olivin, Talk, Tremolit	Si, Mg, Fe, Al, Ca, Cr, Ni	Mn, K	Mineralogie abhängig vom Metamorphosegrad, bei Serpentiniten ist immer Serpentin als Hauptbestandteil vorhanden	
	Metasomatische						
	Jade	Nephrit Typen Ultramafika und Dolomit	Aktinolit – Tremolit, selten auch Karbonate	Si, Ca, Mg, Fe, Al	Mn, K, Cr, Ni	hellgrau, gelblich, hellgrün, teils durchscheinend; wirrfaserig bis lagig-schiefrig; Ultramafika-Typen weisen oft erhöhte Cr- und Ni-Konzentrationen auf, Dolomit-Typen enthalten oft Karbonate	
		Jadeit Typen Plagiogranit und Ultramafika	Jadeit, meist Omphazit, Disthen, Zoisit	Si, Al, Ca, Fe	Cr, Ni, Ti, Zr	meist hellgrüne, durchscheinende Typen. Plagiogranit-Typen zeigen oftmals noch ein magmatisches Gefüge. Jadeit-Typen in der Schweiz sind selten sehr rein	
Kalksilikate	Kalksilikate im weiteren Sinne Kalksilikatfels Rhodingit (Vesuvianfels)	Granat, Diopsid, Wollastonit, Vesuvian, Tremolit, Epidot, Plagioklas, Karbonate	Ca, Si, Fe, Mg, Al	Ti, Mn	oftmals körnige, rot- und grünfarbige Typen, oft noch Kalzit vorhanden		

Tab. 2 (Fortsetzung)

durch Feldspäte und Quarz dominiert und unterscheiden sich geochemisch deutlich von Serpentiniten durch ihre erhöhten Gehalte an Si, Al, K und Na. Die Aussagekraft einer einzigen Analyse reicht in der Regel bereits aus, um ein Gestein korrekt zu klassieren oder wenigstens die Auswahl stark einzuschränken. Um diese Zusammenhänge zu veranschaulichen, geben wir in den nachfolgenden Kapiteln einen kurzen Überblick über die wichtigsten Mineral- und Gesteinsarten und deren chemische Zusammensetzungen (**Tab. 1-2**).

Die Zusammensetzung der Mineralien

Tabelle 1 enthält die wichtigsten Mineralgruppen und -arten sowie deren chemische Zusammensetzung. Allerdings besitzen bestimmte Mineralien, wie z. B. Olivin, eine variable Zusammensetzung zwischen zwei oder mehreren Endgliedern (Mischkristalle). Bei Olivin heißt das Magnesium-Endglied Forsterit (Mg_2SiO_4), das Eisen-Endglied Fayalit (Fe_2SiO_4). Reale Kristalle besitzen eine Zusammensetzung zwischen diesen beiden Endgliedern. In bestimmten Gesteinen weisen diese Mischkristalle aber eine charakteristische Zusammensetzung auf, z. B. sind Olivine in Peridotiten sehr Mg-reich. In **Tabelle 1** werden die wichtigsten Mineralien aufgelistet, die in archäologischen Werkstoffen enthalten sind. Bei komplexen Mineralien wie Amphibolen wurden vereinfachte Mineralformeln aufgeführt.

Die Zusammensetzung der Gesteine

Die chemische Zusammensetzung eines Gesteins ist eine Funktion der Anteile der unterschiedlichen Mineralien (Modalbestand) und deren Zusammensetzung. In **Tabelle 2** sind die wichtigsten Gesteinsgruppen des Fundinventars von Cham-Bachgraben nach mineralogischen und geochemischen Gesichtspunkten beschrieben.

Die Hauptelementzusammensetzung eines Gesteins wird durch die im Gestein häufigsten Mineralarten bestimmt. Spurenelemente werden hingegen oft eher durch die Verteilung akzessorischer Mineralien beeinflusst; so sind z. B. Uran, Thorium, Zirkonium, Phosphor und die Selten-Erden-Elemente (REE) meist auf einige wenige Akzessorien wie Zirkon, Apatit, Monazit oder Allanit beschränkt. Cr hingegen kann in Serpentiniten in Chromit ($\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$) oder Chromspinell (Picotit, $[\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}][\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$) vorkommen, aber auch in Serpentinmineralien oder in Klinopyroxen-Relikten. Liegt also z. B. ein kleines Chromspinell-Korn im Messbereich, so werden die gemessenen Cr- und Al-Konzentrationen überdurchschnittlich erhöht sein, ohne dass sich die Konzentrationen der Hauptelemente notwendigerweise stark von anderen Messungen unterscheiden (s. z. B. **Abb. 5**).

Bestimmte Elemente wie Cr oder Ni sind typischerweise in Serpentiniten angereichert, wohingegen ähnlich aussehende »Grüngesteine« (Metabasalte) deutlich geringere Konzentrationen enthalten. Dieser Unterschied differenziert diese zwei Gesteinstypen, obwohl sie makroskopisch ähnlich aussehen können. **Abbildung 6** zeigt, wie auf diese Art Gabbros geochemisch ohne Weiteres von Serpentiniten oder Basalten unterschieden werden können. Trotz größerer Streuung definieren die Messpunkte jeweils eine erkennbare Gruppe, berechnete Durchschnittswerte würden sich eindeutig unterscheiden.

Empfohlene Vorgehensweise bei der Gesteinsbestimmung

Die empfohlene Vorgehensweise entspricht nicht eins zu eins dem tatsächlich durchgeführten Vorgehen, sondern lässt auch bereits die Erfahrungen aus den bisherigen Untersuchungen mit einfließen. Sie ist für

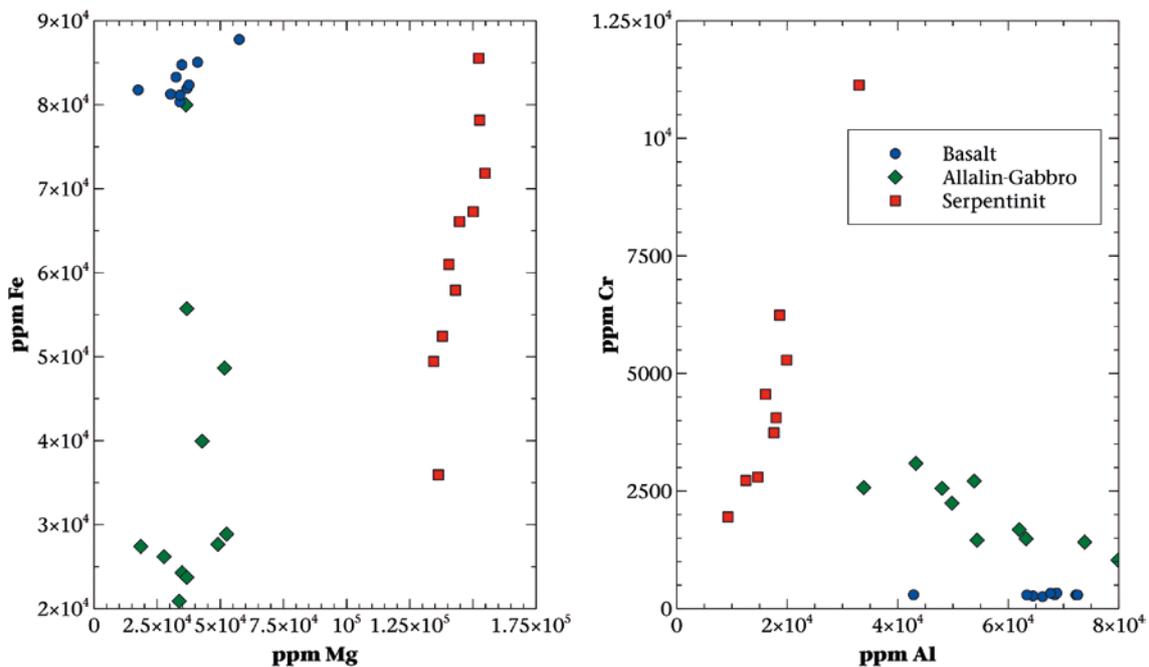


Abb. 6 pXRF-Analysen an den drei Testgesteinen. Obwohl die Messwerte für den grobkörnigen Gabbro und den inhomogenen Serpentin relativ stark streuen, bestimmen die Messwerte der drei Gesteine drei klar definierbare Bereiche im Diagramm und lassen sich bis auf zwei Messwerte eindeutig interpretieren. Die größere Streuung bei den Serpentiniten kann auf die inhomogene Verteilung von Chromspinell zurückgeführt werden, während die Streuung beim Gabbro die grobe Korngröße widerspiegelt. – (Grafik Th. Burri).

eine petrographische Bestimmung der Artefakte gedacht. Für weitergehende Analysen, z. B. geochemische Vergleiche zur Bestimmung des Herkunftsgebietes, müsste die Methodik verfeinert werden. Folgendes Vorgehen scheint uns im Rückblick am effektivsten:

1. Überblick über das zu untersuchende Inventar: Effektiv und sinnvoll wäre eine erste geordnete Auslage der Proben, die allein auf (makroskopischen) petrographischen Kriterien basiert. Eine solche Vorsortierung würde erlauben, petrographische Gemeinsamkeiten und erste Verteilungstrends rasch zu erfassen⁹. Bei umfangreichen Inventaren könnte die Gliederung nach Epoche/Kultur erfolgen, um bereits zeitliche Unterschiede zu dokumentieren.

2. Vorselektion mit einfachen Mitteln

a) Vorselektion von eindeutigen Gesteinen: Grobkörnige, einfach zu bestimmende Gesteinsartefakte (Sandsteine, Granite etc.) können bereits aufgrund der makroskopischen Ansprache korrekt klassiert werden. Für eine rein petrographische Klassierung sind keine pXRF-Untersuchungen notwendig. Messungen könnten allenfalls bei Unsicherheiten (Patina, starke Verwitterung) oder zu Vergleichszwecken durchgeführt werden.

b) Vorselektion mittels Magneten: Die meisten Artefakte wurden mittels dreier Magnete verschiedener Stärke auf ihre magnetischen Eigenschaften geprüft. Generell existieren nur wenige, deutlich ferrimagnetische Gesteine, meist handelt es sich dabei um klar erkennbare Vererzungen oder um Serpentinite. Gelegentlich besaßen auch Amphibolite, Nephrite und Taveyannaz-Sandsteine schwache magnetische Eigenschaften. Serpentinite enthalten das Mineral Magnetit (Fe_3O_4), dessen magnetische Spezifika der Name bereits impliziert. Serpentin, als einer der häufigsten Werkstoffe von Cham-Bachgraben, kann somit bereits aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften relativ sicher bestimmt werden. Für eine rein petrographische Klassierung wären keine weiteren pXRF-Untersuchungen notwendig. Messungen sind allerdings zu Vergleichszwecken zu empfehlen. Eine teils deutliche Abnahme des Magnetismus zeigt sich bei Serpentiniten, die Brandspuren

aufweisen (hauptsächlich im stark überprägten Bereich). Magnetit wird beim oxidativen Brennen in nicht magnetischen Hämatit (Fe_2O_3) umgewandelt (z. B. Faivre 2016, Abb. 2, 2).

c) Vorselektion mittels verdünnter Salzsäure: Optisch als karbonathaltige Gesteine angesprochene Artefakte werden, wo sinnvoll, mittels verdünnter Salzsäure (HCL) auf ihren Kalzitgehalt untersucht. Um größere Schäden oder Flecken zu verhindern, sollte nur wenig Säure mit einer Pipette aufgetragen und die Reaktion unter dem Binokular oder mit einer Lupe betrachtet werden. Bei filigranen Werkstücken (z. B. Schmuck) sollte komplett auf den Einsatz von Säure verzichtet werden. Hier führen auch optische Untersuchungen in Kombination mit pXRF-Analysen zu eindeutigen Ergebnissen. Bei einer deutlichen Reaktion sind für eine rein petrographische Klassierung meist keine zusätzlichen pXRF-Untersuchungen notwendig. Bei schwachen oder fehlenden Reaktionen sollte eine pXRF-Analyse durchgeführt werden, z. B. um Dolomit oder silikatreiche Karbonate besser unterscheiden zu können.

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNG

Bei der systematischen Untersuchung werden die Proben makroskopisch und mittels Binokular analysiert und detailliert beschrieben. Eine rein makroskopische Untersuchung ist in vielen Fällen nicht ausreichend, mikroskopische Untersuchungen mit dem Binokular ergeben wichtige Zusatzinformationen (Mineralogie, Körnigkeit etc.). Wo notwendig oder sinnvoll, werden zusätzlich eine oder zwei (selten mehrere) pXRF-Messungen durchgeführt. Bei den meisten Proben reichte bereits eine einzelne pXRF-Messung als Informationsgrundlage aus, bei sehr inhomogenen oder grobkörnigen Proben, oder wenn eine Messung »schlecht« schien, wurde zusätzlich einer oder mehrere Punkte analysiert. Die Messzeiten betragen bei unseren Untersuchungen auf jedem der vier Kanäle 30 Sekunden, gemessen wurde im »Mining-Mode«. Sämtliche Messungen wurden auf den unbehandelten Oberflächen der Gesteinsartefakte durchgeführt. Wo möglich wurden Messstellen mit geringen Alterationsmerkmalen ausgewählt. Schließlich wurde aufgrund der kombinierten makroskopischen, mikroskopischen und geochemischen Informationen eine eindeutige Klassierung vorgenommen.

Darstellung der Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse hauptsächlich mittels simpler X-Y-Plots grafisch dargestellt. Ternäre Diagramme (Dreiecksdiagramme), die ebenfalls verwendet werden können, zeigen »nur« Verhältnisse, aber keine absoluten Konzentrationen und sind deshalb zur Klassierung weniger geeignet.

Die Darstellung beginnt bei der Ausscheidung von einfachen geochemischen Gruppen, die dann immer stärker hierarchisch untergliedert werden. Dazu werden Diagramme verwendet, die möglichst gut diskriminieren. Auch wenn man eine Klassierung bis zu einem gewissen Grad entsprechend dieser Hierarchie vornehmen könnte, dient sie hier lediglich der Veranschaulichung. Tatsächlich wurden die Diagramme erst nach einer Erstbestimmung zu Kontrollzwecken eingesetzt, denn sie lassen rasch Ausreißer oder falsch klassierte Artefakte erkennen (dies trifft natürlich auch für ternäre Diagramme zu). Die Symbole (Form, Farbe) entsprechen der schließlich erfolgten Klassifikation der Objekte. Die Diagramme sollen aufzeigen, inwiefern Trends oder Gemeinsamkeiten erkannt werden können, aber auch welche Überlagerungen und Streuungen ein realer Datensatz aufweist. Es wurden jeweils sämtliche Messungen verwendet und in den Diagrammen aufgetragen; weder wurden schlechte Messungen entfernt (meist Messungen auf kleinen Proben oder alterierten Oberflächen, die tiefe Gesamtsummen aufweisen), noch wurden Durchschnittswerte für Mehr-

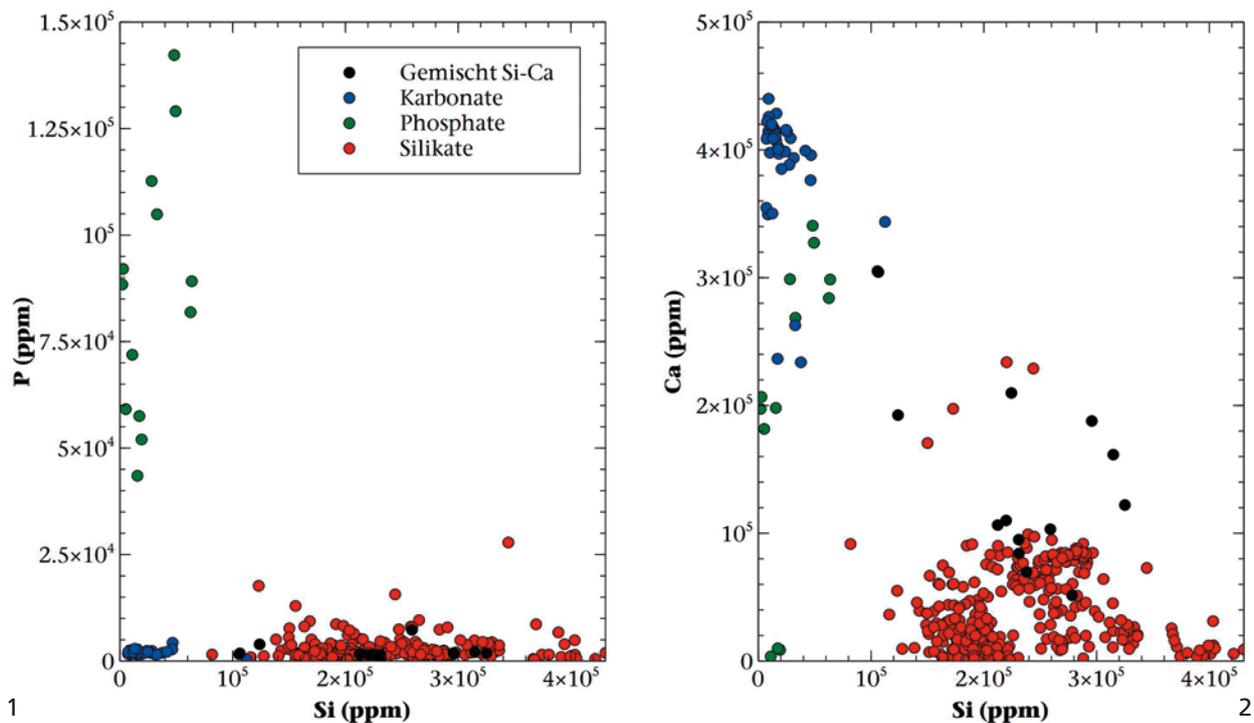


Abb. 7 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten und beinernen Objekten. Element-Diskriminationsdiagramme für den gesamten Datensatz von Cham-Bachgraben: Im Si-P-Diagramm (1) können Phosphate, im Si-Ca-Diagramm (2) Karbonate und Phosphate von den übrigen Gesteinen diskriminiert werden. – (Grafik Th. Burri).

punktmessungen berechnet. Dies bedeutet, dass schlechte Messungen meist zu tieferen Werten (gegen den 0,0 Apex) tendieren und dass ganz generell die Diagramme eine größere Streuung zeigen. Beides erschwert zwar eine Korrelation, gibt aber die wahre Streuung der Messungen wahrheitsgetreuer wieder. Um auch Messpunkte mit Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze darstellen zu können, wurden teilweise künstliche Minimalwerte in der Größenordnung der geringsten gemessenen Konzentration eingesetzt.

Diskrimination in geochemische Hauptgruppen

In einem ersten Schritt werden die Gesteinsartefakte anhand einiger weniger charakteristischer Diagramme in geochemische (Haupt-)Gruppen aufgegliedert. Eindeutig klassierbare Artefakte können danach aus der Gesamtheit der Geochemiedaten ausgeschlossen und mit den verbleibenden Daten weitere Diagramme mit charakteristischen Elementen aufgetragen werden. So kann eine Gruppe nach der anderen identifiziert und klassiert werden (Ausschlussverfahren). **Abbildung 7** zeigt den gesamten Datensatz, geordnet nach den wichtigsten geochemischen Gruppen. Dies sind »Phosphate« (Knochen), »Karbonate« (Kalkstein, Marmor, Kalzitkristalle), »Silikate« (alle silikatischen Gesteine) sowie eine Gruppe »Gemischt Si-Ca« (z. B. Kalzitreiche Sandsteine, Kalksilikate).

Das Si-P-Diagramm (**Abb. 7, 1**) lässt sämtliche beinernen, also phosphatreichen¹⁰ Artefakte erkennen und eindeutig von den übrigen drei Gruppen diskriminieren. Die anderen drei Hauptgruppen hingegen überlagern sich. Im Si-Ca-Diagramm (**Abb. 7, 2**) überlappen die Phosphate und Karbonate zwar deutlich, aber sie können eindeutig von den anderen beiden Gruppen unterschieden werden (bis auf eine Ausnahme, ein

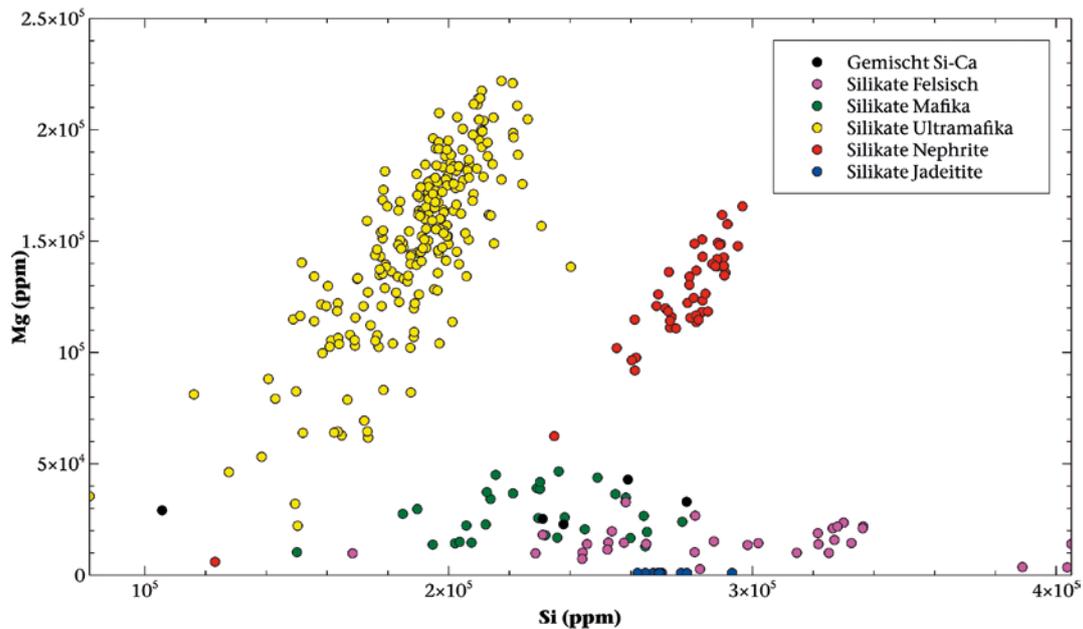


Abb. 8 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten. Element-Diskriminationsdiagramm für die silikatischen Gesteinsartefakte: Ultramafika (Serpentinite) und Nephrite können gut von visuell ähnlichen Gesteinen diskriminiert werden. Jadeitite haben extrem niedrige Mg-Gehalte (sie wurden zu Darstellungszwecken auf 1000 ppm fixiert) und können deshalb eindeutig von Serpentiniten und Nephriten unterschieden werden. – (Grafik Th. Burri).

sandiger Kalkstein). Die niedrigen Ca- und P-Konzentrationen von drei beinernen Artefakten sind durch Oberflächen- und Probengrößeneffekte sowie die Porosität des Materials verursacht¹¹. Aufgrund dieser beiden Diagramme können sämtliche beinernen und karbonatischen Objekte von den übrigen Gesteinsartefakten diskriminiert werden. Fälschlich als Gesteinsartefakte bestimmte beinerne Objekte werden an dieser Stelle erkannt und können an die zuständige Person weitergereicht werden. Dies war bei einigen Schmuckstücken aus Knochen der Fall, die vergleichbaren Objekten aus Kalzit sehr ähnlich sahen.

Diskrimination in geochemische Untergruppen (Silikate)

In einem nächsten Schritt können die verbleibenden silikatischen Gesteine in geochemische Untergruppen unterschieden werden. Wir differenzierten folgende Gruppen: »Gemischt Si-Ca« (Kalksilikate, Kalzit-Quarz-Sandstein), »Silikate Felsisch« (Granite, Meta-Aplite/Plagiogranite, Sandsteine, Radiolarit, Quarzit, Gneise, Feinsandstein-Siltstein, Tonstein/Mergel, Trachyt/Dacit¹²), »Silikate Mafika« (Amphibolit, Diabas, Eklogit, Spilit, Grünschiefer, Metagabbro, Metadiorit), »Silikate Ultramafika« (Serpentinite), »Silikate Nephrite« (nur Nephrite) und »Silikate Jadeitite« (nur Jadeitite).

In **Abbildung 8** wurden die Elemente Mg und Si aufgetragen, die diese geochemischen Hauptgruppen gut diskriminieren. Da Serpentinite (gelbe Symbole) im Vergleich zu den meisten anderen silikatischen Gesteinen Si-arm und Mg-reich sind, lassen sie sich gut von den übrigen Gesteinen unterscheiden. Auch die Nephrite (rote Symbole) bilden in diesem Diagramm eine gut diskriminierende Gruppe. Die in Jadeititen (blaue Symbole) gemessenen Mg-Konzentrationen lagen allesamt unterhalb der Nachweisgrenze, sodass die Mg-Konzentrationen künstlich auf 1000 ppm fixiert wurden, um sie trotzdem darstellen zu können¹³. Sie lassen sich so eindeutig von Nephriten und Serpentiniten unterscheiden, was bei der teils großen Ähn-

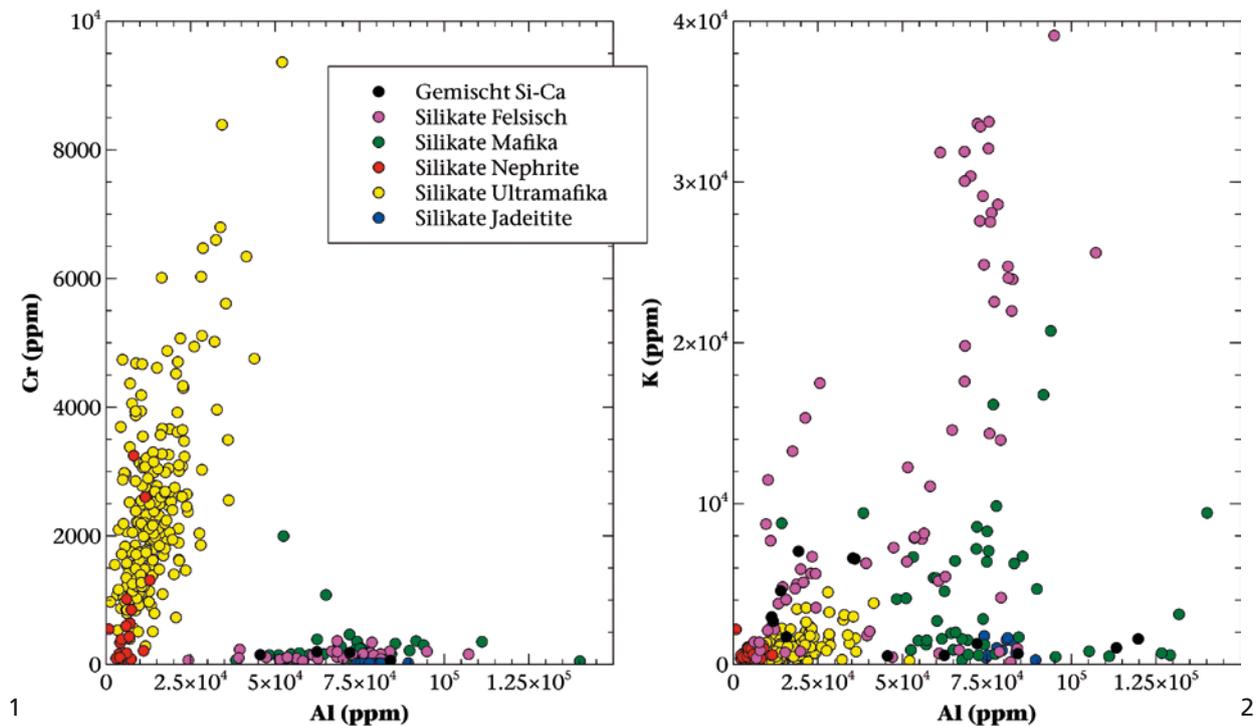


Abb. 9 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten. Diskriminationsdiagramme für die silikatischen Gesteinsartefakte: Im Al-Cr-Diagramm (1) lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden, einerseits die Cr-reichen Ultramafika (Serpentinite) und Nephrite, andererseits die übrigen, Cr-ärmeren Gesteine. Das K-Al-Diagramm (2) ist eines von vielen eher schlecht diskriminierenden Diagrammen. Serpentinite und Nephrite überlagern mit anderen K- und Al-armen Gesteinen wie Quarz-Sandsteinen, die übrigen Gruppen zeigen keine klar definierten Bereiche, sondern nur Tendenzen. – (Grafik Th. Burri).

lichkeit der Gesteine enorm wertvoll ist. Einzelne Ausreißer, die unten links im Diagramm zu liegen kommen (ein Nephrit und je ein Gestein der Gruppen »Silikate Felsisch« und »Gemischt Si-Ca«), sind durch kleine Probengrößen und Oberflächeneffekte bedingt, aus diesem Grund liegen die Konzentrationen signifikant zu tief. Sie lassen sich aber aufgrund der Gesamtmessung klassieren. Mafika und felsische Gesteine überlappen zwar, bilden allerdings in sich jeweils einen gut definierten Bereich.

Die starken Mg-Konzentrationsänderungen innerhalb der Serpentinite und der Nephrite sind einerseits Ausdruck von sich unterscheidenden Chemismen innerhalb dieser Gruppen (z. B. Mg-Fe-Austausch), andererseits auch den oben erwähnten Beeinflussungsfaktoren geschuldet (Patina, Unebenheiten etc.). Bei diesen Faktoren werden leichte Elemente wie Mg oftmals stärker abgeschwächt als schwerere, was sich in diesem Diagramm klar zeigt. Solche »schlechten« Messungen lassen sich auch an geringeren Gesamttotalen bei den messbaren Elementen erkennen. Dadurch steigt auch scheinbar der Anteil an nicht messbaren Elementen wie O, C oder Na (wird bei Niton-Messgeräten als »Balance« vermerkt).

In **Abbildung 9, 1** wurde die Al-Cr-Verteilung aufgetragen. Hier zeigen sich zwei geochemische Gruppen: einerseits die ultramafischen Gesteine und die Nephrite zusammen als eine sich teilweise überschneidende Gruppe (Nephrite sind jedoch meist Cr-ärmer), andererseits die restlichen Gesteine, die allerdings überlappen. Bei einer Begrenzung der Y-Achse auf 2000 ppm Cr bilden sich dort recht gut begrenzbare, aber überlappende Gruppen.

Ein etwas differenzierteres Bild zeigt sich bei der Al-K-Verteilung (**Abb. 9, 2**). Dieses Diagramm ist eines von vielen, welche die Gruppen generell weniger gut diskriminieren. Zwar können auch hier grob zwei Hauptbereiche unterschieden werden: einerseits die Ultramafika (Serpentinite), Nephrite und ein Teil der felsischen

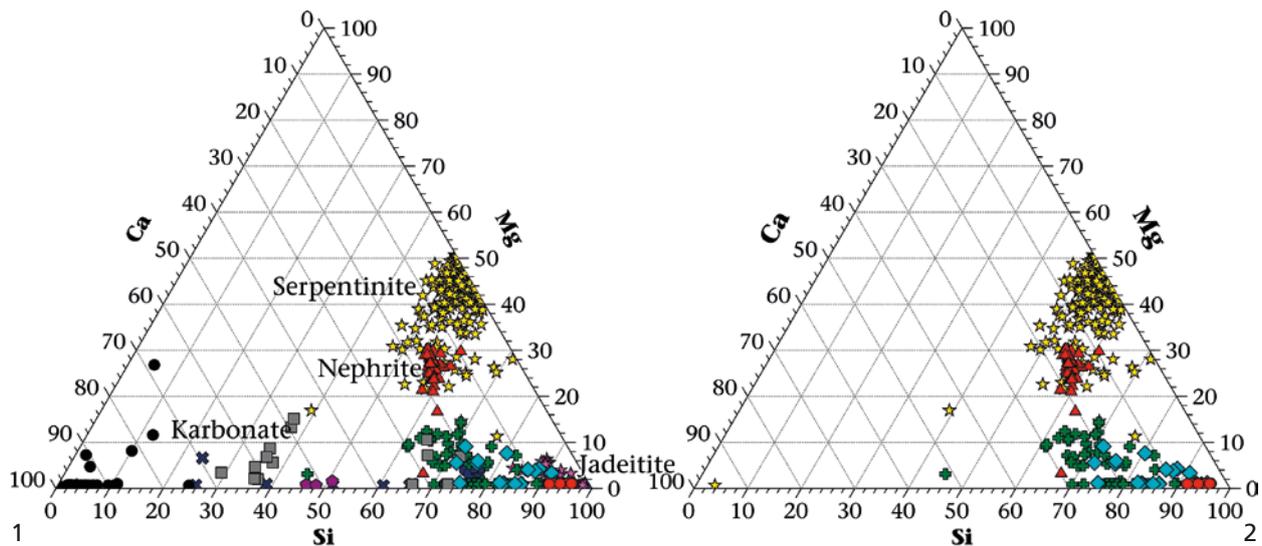


Abb. 10 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten. Ternäres Si-Mg-Ca-Diagramm mit sämtlichen Datensätzen (1) und ohne Ca-reiche Artefakte aus Knochen oder Karbonaten (2). Die Jadeitite sind die roten Kreise im unteren rechten Apex. In Hellblau felsische Gesteine, in Grün mafische Gesteine (ohne Label im Diagramm). Die drei verbleibenden Ca-reichen Messpunkte stammen aus Kalzit-reichen Domänen. Obwohl mit Ca ein zusätzliches Element eingefügt wurde, lassen sich die Gruppen nicht besser diskriminieren als mittels binärer Diagramme. – (Grafik Th. Burri).

Gesteine wie Quarz-Sandsteine und Radiolarite, die aus unterschiedlichen Gründen K- und Al-arm sind und sich deshalb überschneiden ($Al < ca. 4,5 \times 10^4 \text{ ppm}$), andererseits die restlichen silikatischen Gesteinsgruppen, die sich teilweise überlagern und eher schlecht begrenzte Bereiche im Diagramm einnehmen. Immerhin lassen sich in beiden Diagrammen Jadeitite eindeutig von ähnlich aussehenden Serpentinitten und Nephriten diskriminieren¹⁴.

Eine alternative Darstellung zeigt **Abbildung 10**, zwei ternäre Si-Mg-Ca-Diagramme. Durch den zusätzlichen Ca-Apex können in **Abbildung 10, 1** auch Ca-reiche Objekte wie Knochen oder Karbonate (graue Farben, als »Karbonate« bezeichnet) wiedergegeben werden. In **Abbildung 10, 2** wurden nur silikatische Gesteine aufgetragen. Serpentinite und Nephrite bilden gut definierte Gruppen, überlappen sich aber etwas, Jadeitite befinden sich nahe dem rechten Apex. Felsische (hellblau) und mafische Gesteine (grün) überlappen sich. Obwohl mit Ca ein zusätzliches Element eingeführt wurde, lassen sich die Gruppen nicht besser diskriminieren als mittels binärer Diagramme. Tendenzen sind aber eindeutig erkennbar.

Diskrimination in Gesteinsgruppen und -arten

Für diese Feinunterteilung werden die bereits eindeutig klassierbaren Phosphate, Karbonate, Serpentinite, Jadeitite und Nephrite aus dem Datensatz entfernt und nur noch die verbleibenden silikatischen Gesteinsartefakte aufgetragen. Deren Differenzierbarkeit ist nicht so eindeutig, auch mit ternären Diagrammen wird das Bild nicht deutlicher. Nicht alle Diagramme sind gleich gut dafür geeignet, unterschiedliche Gesteinsgruppen zu diskriminieren, und jedes stellt immer nur eine (reduzierte) Ansicht des Gesamtsystems dar. Sie können allerdings dabei helfen, bestimmte Gesteinsarten besser zu unterscheiden oder gewisse Trends – aber auch Fehlinterpretationen – zu erkennen. Bei den übrig gebliebenen silikatischen Gesteinen wird nun die hohe Messgrenze für Mg und auch das Fehlen von Na problematischer. Gesteine mit zu tiefen

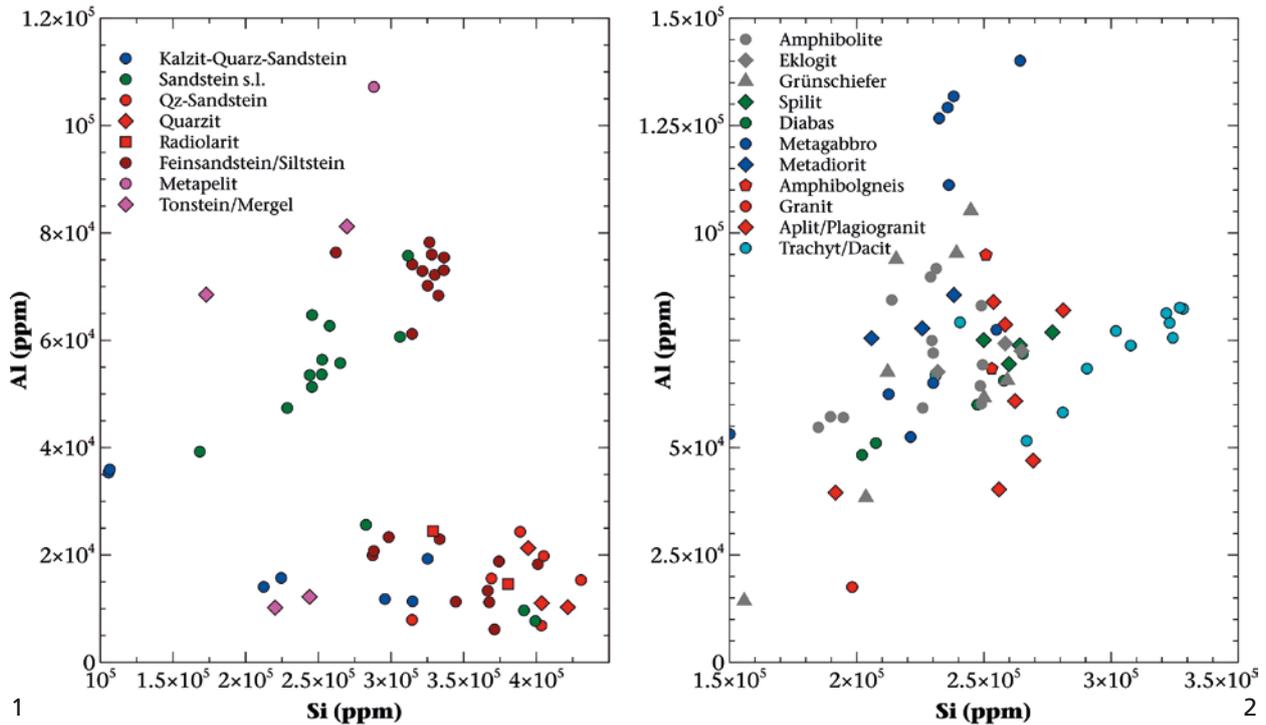


Abb. 11 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten. Al-Si-Diskriminationsdiagramme für die (meta)sedimentären (1) und die (meta)magmatischen Gesteine (2). Bei den (meta)sedimentären Gesteinen zeigen sich zwei deutliche Gruppen, wobei eine Si-dominant ist. Die starke Überlappung bei den (meta)magmatischen Gesteinen ist eine Folge der ähnlichen Chemismen und somit real. – (Grafik Th. Burri).

Mg-Konzentrationen können nicht oder nur mittels eines künstlich festgelegten Minimalwertes wiedergegeben werden. Auch können Na-reichere Gesteine wie Granite und Trachyte zumindest nicht klar diskriminierend dargestellt werden.

Abbildung 11 zeigt die Verteilung der Hauptelemente Si und Al für die (meta)sedimentären (Abb. 11, 1) und (meta)magmatischen (Abb. 11, 2) Gesteine. Diese Auftrennung kann in den meisten Fällen problemlos optisch erfolgen – bei den Funden von Cham-Bachgraben hätten einzig die feinkörnigen Trachyte/Dacite mit Feinsandsteinen verwechselt werden können.

Bei den sedimentären Gesteinen sind zwei Gruppen sichtbar. Sehr Quarz-reiche Gesteine wie Quarz-Sandstein, Quarzit, Radiolarit und Kalzit-Quarz-Sandstein liegen überwiegend unten rechts im Diagramm (Al-arm, Si-dominant). Auch zwei sandig-mergliche Gesteine (der Gruppe Tonstein/Mergel) finden sich in diesem Bereich. Tonsteine, Metapelite sowie die meisten Sandsteine s.l. (vor allem Taveyannaz-Sandsteine¹⁵) liegen oben im Diagramm. Sie enthalten Al-reiche Mineralien wie z.B. Feldspäte, Tonmineralien, Glimmer oder Amphibole. Interessant ist die Aufteilung in zwei Gruppen bei den Feinsandsteinen/Siltsteinen. Diese Unterteilung zeigt, dass es dort zwei Typen gibt, einen Quarz-dominierten Typ und einen Al-reicheren, wenn auch immer noch Quarz-dominierten Typ (dazu gehören z.B. auch die typischen, dunklen Plancher I.M.-Typen, die früher als »Aphanite« bezeichnet wurden).

Bei den (meta)magmatischen Gesteinen existieren lediglich Tendenzen, aber keine eindeutige Diskriminierung in gut unterscheidbare Typen. Die vulkanischen Trachyte/Dacite sowie einige Aplitite (der Gruppe Aplit/Plagiogranit) tendieren zu Si-reicheren Zusammensetzungen (höheres Si/Al-Verhältnis). Da nur ein Granit analysiert wurde (die meisten wurden rein optisch bestimmt), ist das Bild allerdings verzerrt. Plagio-

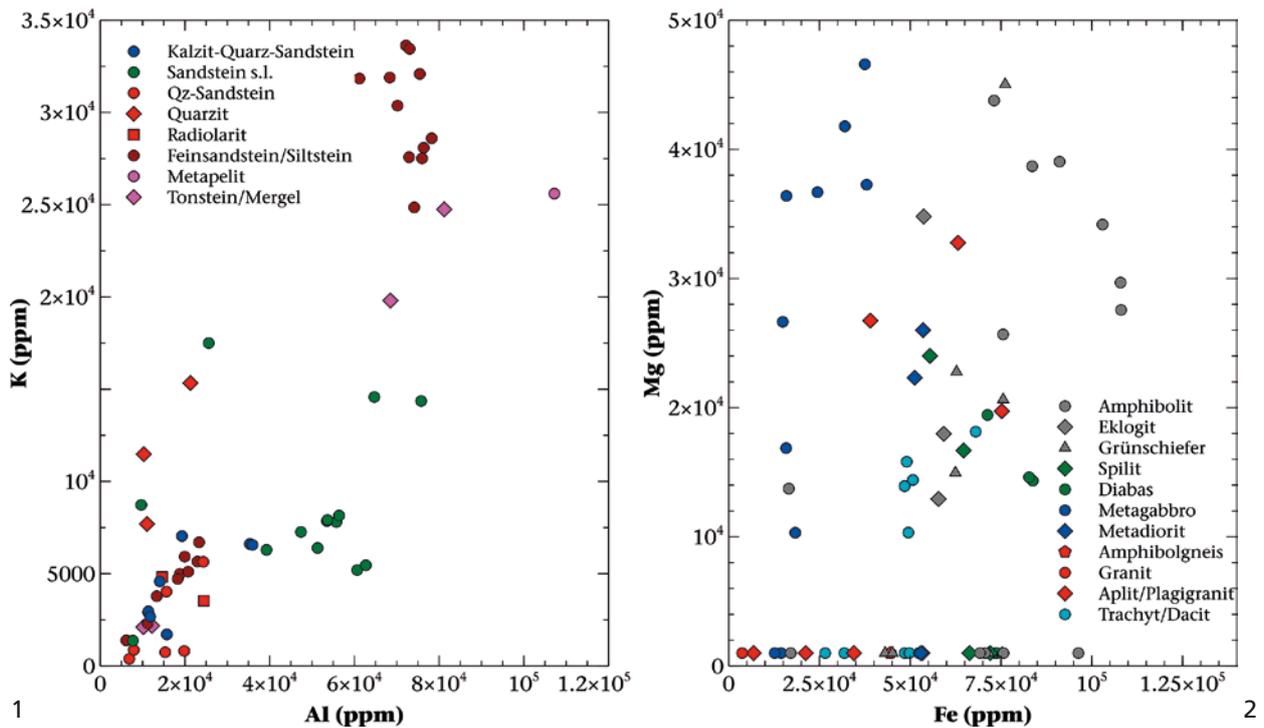


Abb. 12 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten. K-Al-Verteilung für die (meta)sedimentären (1) und Fe-Mg für die (meta)magmatischen Gesteine (2). – Analysen mit Mg-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden zu Zwecken der Darstellbarkeit auf 1000 ppm fixiert. Bei den (meta)sedimentären Gesteinen lassen sich Kalifeldspat-, Ton- oder Glimmer-reiche Gesteine gut von Quarz dominierten Gesteinen unterscheiden. Bei den (meta)magmatischen Gesteinen lassen sich einzig die Mg-reicheren Gabbros klar unterscheiden, die restlichen Gesteine überlappen aufgrund des ähnlichen Chemismus. – (Grafik Th. Burri).

granite enthalten viel Plagioklas und kommen deshalb bei Al-reicheren Zusammensetzungen zu liegen als die Aplite der gleichen Gruppe (tieferes Si/Al-Verhältnis). Die restlichen magmatischen Gesteine lassen sich nur ungenügend diskriminieren und erzeugen eine Punktwolke. Dieses Resultat muss aber erwartet werden und ist auch korrekt, denn bei diesen Gesteinen handelt es sich hauptsächlich um Metamafika (Grünschiefer, Amphibolite, Eklogite, Metabasalte wie Diabas und Spilit, Metadiorite und Metagabbro), also die früher oft als »Grüngesteine« zusammengefassten Gesteinsarten. Sie besitzen alle eine ähnliche Zusammensetzung, was sich in der Überlagerung deutlich abzeichnet. Eine endgültige Klassierung muss hier stark auf den optischen Untersuchungen basieren. Der Einfluss der Grobkörnigkeit lässt sich besonders gut bei den Metagabbros zeigen, denn die Messungen weisen eine sehr heterogene Al-Verteilung auf. Feldspat- und Pyroxen-reiche Domänen liegen in unterschiedlichen Bereichen des Diagramms. Hier würde die Berechnung von Mittelwerten ein eindeutigeres Bild ergeben.

Zwei weitere Elementverteilungen sind in **Abbildung 12** dargestellt. Das K-Al-Diagramm (**Abb. 12, 1**) hilft dabei, (meta)sedimentäre Gesteine zu diskriminieren. Kalifeldspat-, Glimmer- und Ton-reiche Gesteine wie Tonsteine, Metapelite und ein Teil der Feinsandsteine/Siltsteine liegen bei deutlich erhöhten Al- und meist auch K-Konzentrationen. Quarz-reiche Gesteine wie Quarz-Sandsteine, Quarzite etc. hingegen weisen tiefe Al- und K-Konzentrationen auf. Die Taveyannaz-Sandsteine (der Gruppe Sandstein s.l.) zeigen deutlich erhöhte Al-Konzentrationen bei eher tiefen K-Werten (Amphibole und Plagioklase). Die Feinsandsteine/Siltsteine lassen wieder zwei unterschiedliche Gruppen erkennen: eine Quarz-dominierte, mit niedrigen K-Al-Konzentrationen, und eine zweite Gruppe mit erhöhten K-Al-Konzentrationen, die auf Tonmineralien, Glimmer oder Feldspat hindeuten.

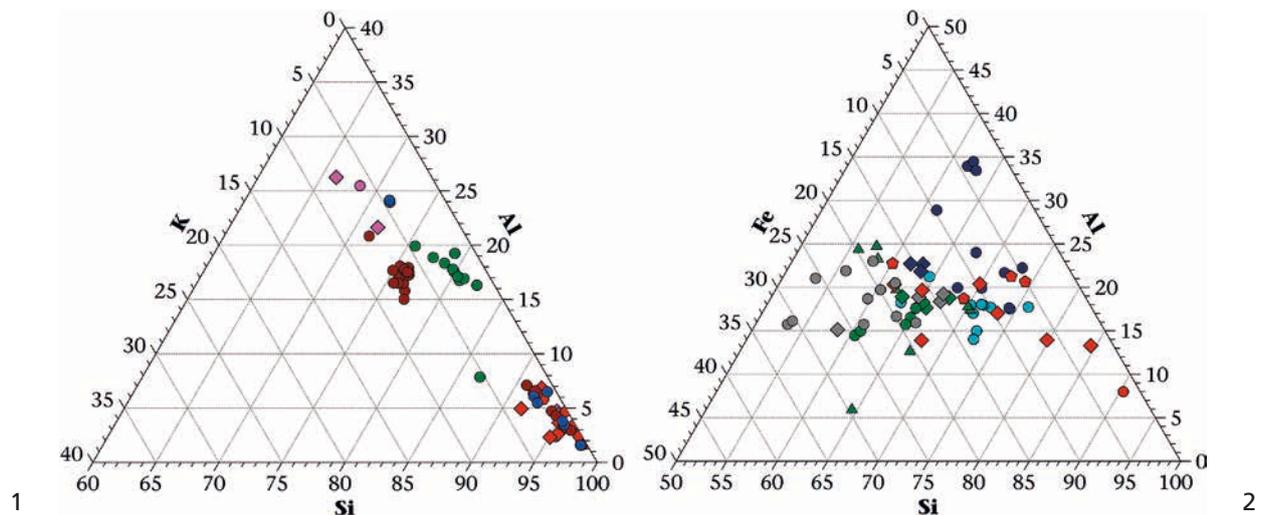


Abb. 13 Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH), pXRF-Analysen an Gesteinsartefakten. Ternäres Si-Al-K-Diagramm für (meta)sedimentäre Gesteine (1) und Si-Al-Fe-Diagramm für (meta)magmatische Gesteine (2). – Gleiche Symbolgebung wie Abb. 12; beide Diagramme sind Ausschnitte aus dem Gesamtdreieck. – (Grafik Th. Burri).

Das Fe-Mg-Diagramm (Abb. 12, 2) wäre gut dafür geeignet, (meta)magmatische Gesteine zu diskriminieren. Allerdings fallen gerade felsische Gesteine oft unter die Nachweisgrenze von Mg (je nach Gestein zwischen 2000 und 10000 ppm). Um diese Proben trotzdem darstellen zu können, wurden sie auf einen Wert von 1000 ppm fixiert (daher clustern sie entlang der 1000 ppm-Linie). Dennoch lassen sich einige klare Beziehungen erkennen: Die Metagabbros zeigen erhöhte Mg/Fe-Verhältnisse und lassen sich so gut von den anderen, Fe-reicheren Mafika unterscheiden. Zudem gibt es bei den Amphiboliten eine Gruppe mit hohen Fe + Mg-Konzentrationen, hierbei handelt es sich wohl um ehemalige Ferrogabbros. Die restlichen Mafika überlagern sich stark, bei ihnen handelt es sich um ehemalige Diorite und Basalte. Möglicherweise könnten hier Mehrfachmessungen und die Berechnung von Mittelwerten eine bessere Unterteilung in Gruppen ermöglichen.

In **Abbildung 13** sind zwei weitere ternäre Diagramme dargestellt. Das Diagramm für (meta)sedimentäre Gesteine (Abb. 13, 1) zeigt erneut die Unterteilung in zwei Gruppen, einerseits die Quarz-dominierten Gesteine im rechten unteren Apex und andererseits die Al-reicheren Gesteine mit Feldspat, Glimmer oder Tonmineralien im oberen Teil. Gut als Gruppen unterscheidbar sind der Taveyannaz-Sandstein (Sandstein s. l.) und die Feinsandsteine, wobei bei letzterer Gruppe auch einige Quarz-dominierte Proben existieren. Das zweite Diagramm für (meta)magmatische Gesteine (Abb. 13, 2) zeigt erneut eine große Überlappung, auch wenn gewisse Tendenzen sichtbar sind. Auch hier ist wieder der sehr ähnliche Chemismus der (meta)mafischen Gesteine für die Überlappung verantwortlich.

ERGEBNISSE FÜR CHAM-BACHGRABEN

In Cham-Bachgraben fanden sich mehrere Horgener und eine schnurkeramische Siedlung sowie zwei frühbronzezeitliche Dörfer, wobei aus den letzteren kaum Gesteinsartefakte geborgen wurden. Bei der Auswertung der neolithischen Ensembles standen die Steinbeile im Vordergrund, da es sich dabei um die häufigsten Artefakte handelte. In den horgenzeitlichen Ensembles überwiegen Sepentinite mit 64 % deutlich, daneben kommt nur Nephrit häufiger vor (20 %). Alle anderen Rohmaterialien sind nur mit einem geringen Anteil

(unter 5 %) vertreten. In der schnurkeramischen Siedlungsphase dominieren Serpentinite mit 80 % noch klarer, andere Gesteine sind wieder nur mit geringen Anteilen unter 5 % vorhanden.

Serpentinite und andere verwendete Rohmaterialien wie Nephrite, Jadeitite oder Eklogite stehen in der Umgebung der Siedlung nirgends direkt als Felsaufschluss an. Sie müssen entweder aus Moränenablagerungen des Reussgletschers stammen, die in der Umgebung häufig sind, oder sie müssen herans transportiert worden sein. Angesichts des sehr geringen Anteils an Serpentiniten im direkten Einzugsgebiet des Reussgletschers muss allerdings davon ausgegangen werden, dass viel Rohmaterial nicht im direkten Umfeld der Siedlung zutage kam. Einige der Gesteine konnten nicht allzu weit entfernt, im Gebiet des Zürichsee gefunden werden, andere hingegen müssen aus weiter entfernten Regionen kommen, so z.B. die Feinsandsteine von Plancher-les-Mines (dép. Haute-Saône/F; Südvogesen) oder die Eklogite, die aus den Gletscher- oder Flussablagerungen des Wallis-Gletschers stammen müssen. Dieser verlief im Gebiet des heutigen Aaretals und somit deutlich nordwestlich von Cham-Bachgraben. Solches Material muss also auf Wanderungen/Streifzügen gesammelt oder per Handelsbeziehungen dorthin gelangt sein.

PXRF-ANALYTIK BEI UMFANGREICHEN FUNDINVENTAREN? EIN FAZIT

Die pXRF-Analytik als Hilfsmittel zur Klassierung von Gesteinsartefakten hat ihre ganz unbestreitbaren Vorteile, zeigt aber auch einige Einschränkungen. Fakt ist: Die Analyse von größeren Fundinventaren mittels pXRF führt rasch und zerstörungsfrei zu deutlich besseren und eindeutigeren Resultaten als bei einer rein optischen Untersuchung. Die schwierige Klassierung feinkörniger Gesteinsartefakte wird signifikant vereinfacht und die Ergebnisse werden eindeutiger.

Fakt ist auch, dass die Methode ausschließlich ergänzend zu den optischen Untersuchungen eingesetzt werden sollte. Eine eindeutige Klassierung eines Gesteins bis auf die Stufe Gesteinsart einzig aufgrund von pXRF-Analysen ist nicht möglich. So sind sich unmetamorphe Ausgangsgesteine und deren metamorphen Äquivalente chemisch gesehen sehr ähnlich (**Abb. 12-13**). Sie unterscheiden sich aber deutlich in ihrer mineralogischen Zusammensetzung und im Gefüge. Eine Klassierung erfolgt hier also vor allem auch aufgrund der optischen Untersuchungen. Auch heterogen zusammengesetzte oder grobkörnige Proben führen, ohne zusätzliche optische Untersuchungen, aufgrund der schwankenden Messergebnisse zu Schwierigkeiten bei der Klassierung. Aus diesem Grund bleibt diese Methode hauptsächlich Geologen oder Geoarchäologen vorbehalten. Allerdings können mithilfe einiger charakteristischer Diagramme (insbesondere des Si-Mg-Diagramms) auch geologisch weniger geschulte Personen wichtige Gesteine wie Serpentinite, Nephrite und Jadeitite relativ eindeutig unterscheiden. Auf jeden Fall, und dies scheint uns besonders wichtig, würde eine Vergleichbarkeit von Fundinventaren bei vermehrter Anwendung der Methode klar verbessert.

Ein einschränkender Faktor ist die fehlende Probenaufbereitung, denn diese führt zu Messergebnissen, die infolge von Oberflächeneffekten (Beläge, Verwitterung etc.), Artefaktformen und -größen, Inhomogenitäten und Korngrößen von der »realen« Zusammensetzung abweichen. Rechnerische Methoden wie die multivariate Statistik sind aus diesem Grund allenfalls zur Unterscheidung der Hauptgruppen einsetzbar, aber nicht zur feineren Einteilung geeignet. Dazu sind die Messschwankungen aufgrund der gerade erwähnten Faktoren zu groß. Mehrfachanalysen und die Berechnung von Mittelwerten könnten den Einsatz statistischer Methoden erleichtern, allerdings würde damit der Mess- und Auswertungsaufwand deutlich erhöht. Zu unserem Zweck, der petrographischen Klassifikation, reichten ein bis zwei Messpunkte pro Probe aus, was den Aufwand vergleichbar gering hielt. Tatsächlich erlaubten viele Artefakte teilweise nur einen einzigen oder zwei Messpunkte auf teils stark alterierter Oberfläche. Als zusätzliche Information zu den optischen Untersuchungen können solche Analysen verwendet werden, für statistische Auswertungen sind

sie unbrauchbar. Auch Mehrfachmessungen auf stark alterierten Oberflächen und die Berechnung von Mittelwerten verbessern die Aussagekraft nicht. Der Mittelwert von vier oder fünf schlechten Messpunkten ist nicht notwendigerweise besser als der Messwert eines einzigen schlechten Messpunkts.

Aus diesem Grund sehen wir den Anwendungsbereich von statistischen Methoden auf einige Spezialfälle beschränkt, bei denen auch ein größerer Messaufwand gerechtfertigt ist: Beispielsweise stellen sie bei sehr homogenen und gering alterierten Proben von Obsidian und Basalt ein gutes Diskriminierungstool dar. Auch bei spezifischen Materialklassen, wie z.B. den Nephriten, könnten Mehrfachanalysen an genügend großen und wenig alterierten Proben und die Berechnung von Mittelwerten zu einer feineren Gruppierung führen. Diese könnten Hinweise auf Herkunftsorte oder Handelsbeziehungen liefern. Hier erkennen wir ein größeres Potenzial dieser Methode. Der Aufwand, dies für alle Artefakte eines umfangreichen Inventars durchzuführen, scheint uns aber in den meisten Fällen unnötig und zu groß.

Noch weitergehende Aussagen können mittels nicht zerstörungsfreier geologischer Standardmethoden wie Dünnschliffuntersuchungen (evtl. begleitet durch SEM/EMPA-Untersuchungen) und Pulver-XRD-Analytik getroffen werden. Die neuerdings mögliche Röntgendiffraktionsanalytik (XRD) an ganzen Artefakten (ebenfalls zerstörungsfrei und ohne Aufbereitung) würde hier sicherlich eine willkommene analytische Erweiterung darstellen. Die unbestreitbaren Vorteile dieser zusätzlichen Methoden haben aber auch gewichtige Nachteile – sie sind mit zusätzlichen finanziellen und zeitlichen Aufwänden verknüpft und verlangen Fachpersonal.

Anmerkungen

- 1) Geochemische Untersuchungsmethoden werden in der Geoarchäologie seit über 50 Jahren angewandt. So nutzten Cann/ Renfrew 1964 spektroskopische Spurenelementanalytik zur Bestimmung von Obsidian-Herkunftsgebieten im Mittelmeer.
- 2) Genauere Angaben zu der Grabung finden sich in folgenden Vorberichten: de Capitani/Schaeren 2010a; 2010b. – de Capitani/Reinhard/Schaeren 2011a; 2011b. – Reinhard/Schaeren 2012a; 2012b; 2014a; 2014b; 2014c.
- 3) Da das Herkunftsgebiet unbekannt bleibt, wurde anstelle eines Namens eine Nummer gesetzt.
- 4) Dies entspricht den von Harlow/Tsujimori/Sorensen 2015 R- und P-Typ genannten Jadeitgruppen.
- 5) Dies entspricht der von Gil u.a. 2015 und Harlow/Sorensen 2005 benutzten Nephritgruppen.
- 6) In den Messungen wurden keine Gehalte < 2700ppm erfasst, was immerhin 0,3 Gew. % entspricht.
- 7) Eigene Auswertungen und frdl. Mitt. R. Stapfer.
- 8) Obsidian entspricht mehrheitlich einem homogenen Gesteinsglas und ist somit perfekt für eine Analyse aufbereitet.
- 9) In unserem Fall war eine Vorsortierung aufgrund petrographischer Merkmale nicht möglich, sodass wir alle Proben, ohne Rücksicht auf deren petrographische Klasse, in der vorliegenden Reihenfolge untersuchen mussten.
- 10) Knochen, Zähne und Geweihsubstanz bestehen hauptsächlich aus dem Calcium-Phosphat Apatit ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}]$).
- 11) Aufgrund der erwähnten Effekte handelt es sich um drei Analysen mit einem sehr geringen Total. Da die Analysen aber hauptsächlich Calcium und Phosphor anzeigten, war die Einteilung trotz schlechter Messergebnisse einfach vorzunehmen.
- 12) Die Schreibweisen Dacit und Dazit sind synonym.
- 13) Die tiefsten gemessenen Mg-Konzentrationen lagen bei etwa 2000 ppm. Die übrigen Artefakte mit Mg-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden in diesem Plot nicht dargestellt.
- 14) Obwohl Na, ein Hauptelement von Jadeitit, sich mittels pXRF nicht ermitteln lässt, sind die gegenüber Serpentin und Nephrit stark erhöhten Al-Konzentrationen charakteristisch für Jadeitit.
- 15) Dieser enthält viel vulkanisches Material von andesitischer Zusammensetzung und weicht deshalb deutlich von der Zusammensetzung »normaler« Sandsteine ab.

Literatur

- Cann/Renfrew 1964: J. R. Cann / C. Renfrew, The Characterization of Obsidian and its Application to the Mediterranean Region. *Proc. Prehist. Soc.* 30, 1964, 111-133.
- de Capitani/Schaeren 2010a: A. de Capitani / G. Schaeren, Cham Bachgraben, Alpenblick II: Rettungsgrabung. *Tugium* 26, 2010, 17-18.
- 2010b: A. de Capitani / G. Schaeren, Cham ZG, Bachgraben, Alpenblick II. *Jahrb. Arch. Schweiz* 93, 2010, 213.
- de Capitani/Reinhard/Schaeren 2011a: A. de Capitani / J. Reinhard / G. Schaeren, Cham ZG, Bachgraben, Alpenblick II. *Jahrb. Arch. Schweiz* 94, 2011, 228.
- 2011b: A. de Capitani / J. Reinhard / G. Schaeren, Cham Bachgraben, Alpenblick II: Rettungsgrabung. *Tugium* 27, 2011, 19-21.
- Carter 2014: T. Carter, The Contribution of Obsidian Characterization Studies to Early Prehistoric Archaeology. In: M. Yamada / A. Ono (Hrsg.), *Lithic Raw Material Exploitation and Circulation in Prehistory: a Comparative Perspective in Diverse Palaeoenvironments*. *Etudes et Rech. Arch. Univ. Liège* 138 (Liège 2014) 23-33.
- Davis u.a. 2012: M. K. Davis / Th. L. Jackson / M. S. Shackley / T. Teague / J. H. Hampel, Factors Affecting the Energy-dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis of Archaeological Obsidian. In: Shackley 2012, 45-63.
- Eggimann 2008: M. Eggimann, *Geochemical Aspects of Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash and Implications for Disposal* [Diss. Univ. Bern 2008].
- Faivre 2016: D. Faivre (Hrsg.), *Iron Oxides: From Nature to Applications* (Weinheim 2016).
- Gil u.a. 2015: G. Gil / J. D. Barnes / Ch. Boschi / P. Gunia / G. Szakmány / Z. Bendő / P. Raczynski / B. Péterdi, Origin of Serpentine-related Nephrites from Gogolów-Jordanów Massif, Poland. *Geol. Quarterly* 59/3, 2015, 457-472.
- Hafner 1996: S. Hafner, Die jungsteinzeitlichen Seeufersiedlungen von Hünenberg-Chämleten ZG. *Antiqua* 28 (Basel 1996).
- Hall 1960: E. T. Hall, X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. *Archaeometry* 3/1, 1960, 29-35.
- Harlow/Sorensen 2005: G. E. Harlow / S. S. Sorensen, Jade (Nephrite and Jadeitite) and Serpentine: Metasomatic Connections. *Internat. Geol. Review* 47/2, 2005, 113-146.
- Harlow/Tsujimori/Sorensen 2015: G. E. Harlow / T. Tsujimori / S. S. Sorensen, Jadeitites and Plate Tectonics. *Ann. Review Earth and Planetary Scien.* 43/1, 2015, 105-138.
- Nisbet/Dietrich/Esenwein 1979: E. G. Nisbet / V. Dietrich / A. Esenwein, Routine Trace Element Determination in Silicate Minerals and Rocks by X-ray Fluorescence. *Fortschritte Mineral.* 57/2, 1979, 264-279.
- Potts/West 2008: P. J. Potts / M. West (Hrsg.), *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for in situ Analysis* (Cambridge 2008).
- Reinhard/Schaeren 2012a: J. Reinhard / G. Schaeren, Cham, Bachgraben, Zugerstrasse 112 (Alpenblick II): Rettungsgrabung. *Tugium* 28, 2012, 25-26.
- 2012b: J. Reinhard / G. Schaeren, Cham ZG, Bachgraben, Zugerstrasse 112 (Alpenblick II). *Jahrb. Arch. Schweiz* 95, 2012, 168.
- 2014a: J. Reinhard / G. Schaeren, Cham, Bachgraben, Zugerstrasse 112: Ausgrabung. *Tugium* 30, 2014, 30-31.
- 2014b: J. Reinhard / G. Schaeren, Cham ZG, Bachgraben, Zugerstrasse 112. *Jahrb. Arch. Schweiz* 97, 2014, 206.
- 2014c: J. Reinhard / G. Schaeren, Cham, Bachgraben, Alpenblick II: Aushubüberwachung/Baubegleitung. *Tugium* 30, 2014, 29-30.
- Shackley 2012: M. S. Shackley (Hrsg.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (New York 2012).
- Stapfer 2012: R. Stapfer, Kontakte nach Westen. Zur Verbreitung des Néolithique moyen bourguignon in der Schweiz. In: A. Boschetti-Maradi / A. de Capitani / S. Hochuli / U. Niffeler (Hrsg.), *Form, Zeit und Raum. Grundlagen für eine Geschichte aus dem Boden. Festschrift für Werner E. Stöckli zu seinem 65. Geburtstag*. *Antiqua* 50 (Basel 2012) 105-115.
- Stapfer u.a. 2018: R. Stapfer / C. Heitz / M. Hinz / A. Hafner, Portable Röntgenfluoreszenzanalytik (pXRF): Mit dem »Labor in der Hand« der Vergangenheit auf der Spur. *Mitt. Naturforsch. Ges. Bern* 75, 2018, 136-155.
- Widmer u.a. 2012: A. B. Widmer / J. Affolter / C. Jacquat / A. Rehazek / J. Schibler, Die Siedlungsreste aus dem jüngeren Neolithikum von Zug-Vorstadt, Rettungsgrabungen 1991. *Jahrb. Arch. Schweiz* 95, 2012, 35-76.

Zusammenfassung / Summary / Résumé

Einsatz der pXRF-Analytik zur petrographischen Klassierung eines umfassenden Fundinventars an Gesteinsartefakten. Das Beispiel der neolithisch-frühbronzezeitlichen Seeufersiedlung Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH)

Archäologische Gesteinsartefakte sind oft sehr feinkörnig und eine eindeutige visuelle Klassifikation kann deshalb selbst für Geologen schwierig sein. Geowissenschaftliche Analytik würde eine eindeutige Klassierung erlauben, ist aber meist nicht zerstörungsfrei. In einer Pilotstudie wurde bei der Untersuchung eines umfassenden lithischen Fundinventars der neolithisch-frühbronzezeitlichen Seeufersiedlung von Cham-Bachgraben, neben den optischen Standarduntersuchungen, auch zerstörungsfreie portable Röntgenfluoreszenzanalytik (pXRF) eingesetzt. Ziel der Studie war eine korrekte petrographische Klassierung der Funde. Die Untersuchung zeigt, dass pXRF-Analytik weit verläss-

lichere Bestimmungen erlaubt als rein optische Methoden. Sonst nur schwer unterscheidbare Gesteine wie Jadeitite, Nephrite, Serpentinite und (meta)Mafika lassen sich eindeutig unterscheiden. Die Methode ist damit aber noch nicht ausgereizt.

Application of pXRF Analytics in the Petrographic Classification of a Comprehensive Inventory of Rock Artefacts. The Example of the Neolithic to Early Bronze Age Lakeside Settlement Cham-Bachgraben (Kt. Zug/CH)

Archaeological rock artefacts are often very fine-grained and an unequivocal visual classification may thus be difficult, even for geologists. Geoscientific analytical methods would allow an unambiguous classification; however, they are not free of destruction. In a pilot study, portable X-ray fluorescence analytics (pXRF) was applied, in addition to standard optical examination, to study a larger lithic find inventory of the Neolithic to early Bronze Age settlement of Cham-Bachgraben. The aim of the study was a correct petrographic classification of the finds. The study demonstrates that non-destructive pXRF analytics allows a far more reliable classification than optical methods alone. Otherwise hardly distinguishable rock types like jadeitite, nephrite, serpentinite and (meta)mafika can be discriminated with confidence. The method is, however, not yet fully exploited.

Utilisation de l'analyse pXRF pour la classification pétrographique d'un inventaire complet d'artefacts lithiques. L'exemple du village lacustre néolithique de Cham-Bachgraben (ct. Zug/CH) au début de l'âge du Bronze

Les artefacts lithiques sont souvent à grain très fin et une classification visuelle peut donc être difficile, même pour des géologues. L'analyse géoscientifique permettrait une classification sans ambiguïté, mais n'est généralement pas non destructive. Dans une étude pilote, l'analyse non destructive par fluorescence X portable (pXRF) a été utilisée en plus des examens optiques standard pour examiner un inventaire complet des découvertes lithiques du village lacustre de Cham-Bachgraben au Néolithique et au début de l'âge du Bronze. L'objectif de l'étude était une classification pétrographique correcte des découvertes. L'étude montre que l'analyse pXRF permet des déterminations beaucoup plus fiables que les méthodes optiques. Des roches qui sont autrement difficiles à distinguer, telles que la jadéitite, la néphrite, la serpentinite et des roches (méta)mafiques, peuvent être clairement distinguées. Cependant, l'intégralité des ressources de cette méthode n'est pas encore pleinement exploitée.

Traduction: L. Bernard

Schlüsselwörter / Keywords / Mots clés

Neolithikum / Frühbronzezeit / Steinwerkzeuge / Geoarchäologie / Archäometrie / Petrographie
Neolithic period / Early Bronze Age / stone tools / geoarchaeology / archaeometry / petrography
Néolithique / âge du Bronze ancien / outillage lithique / géoarchéologie / archéométrie / pétrographie

Thomas Burri
Beda Hofmann
Naturhistorisches Museum Bern
Bernastr. 15
CH - 3005 Bern
thomas.burri@nmbe.ch
beda.hofmann@geo.unibe.ch

Urs Eggenberger
Despoina Diamantopoulou
Universität Bern
Institut für Geologie
Fachstelle für Sekundärrohstoffe
Baltzerstr. 3
CH - 3012 Bern
usse@geo.unibe.ch
despoina.diamantopoulou3@gmail.com

Anna Barbara Widmer
Amt für Denkmalpflege und Archäologie
Zug
Hofstr. 15
CH - 6300 Zug
annabarbara.widmer@bluewin.ch