

Besprechungen

Rolf C. A. Rottländer, *Verwitterungserscheinungen an Keramik, Silices und Knochen*. Teil 1: Verwitterungserscheinungen an Keramik. Teil 2: Verwitterungserscheinungen an Silices und Knochen. Verlag Archaeologica Venatoria, Tübingen 1989. 139 und 176 Seiten.

Teil 1: Verwitterungserscheinungen an Keramik

R. C. A. Rottländer behandelt in seiner Arbeit erneut ein Thema, dessen Diskussion in der Archäometrie bereits weitgehend abgeschlossen ist: Inwieweit gibt es meßbare Veränderungen der Elementkonzentrationen im Inneren von Keramikscherben, die durch unterschiedliche Bodenlagerungsbedingungen besonders in unserem feuchten Klima hervorgerufen werden? Durch solche Veränderungen könnten die heute als Standardmethode eingesetzten Bestimmungen des Produktionsortes von Keramik über eine Elementanalyse verfälscht werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen zahlreicher Untersuchungen, die Umwelteinflüsse nur auf einzelne, wenige Elementkonzentrationen wie z. B. Phosphor finden, glaubt Verf. für fast alle Elemente an solche Veränderungen, wie er in seinem Titel schon andeutet. In seiner Arbeit bleibt er jedoch meiner Meinung nach den wissenschaftlichen Beweis schuldig. Gerade sein Widerspruch gegen längst gefundene und akzeptierte Resultate (s. z. B. V. VITALI, U. M. FRANKLIN u. R. HANCOCK, *La stabilité des céramiques par rapport à l'environnement*. *Revue d'Archéométrie* 8, 1984, 41–44, nicht bei Verf. angegeben) hätte einer besonders sorgfältigen Untersuchung bedurft. Sein viel zu lang geratener Aufsatz hätte m. E. keinen eigenen Band verlangt. Zudem verärgern zahlreiche Satzfehler und auch Ungereimtheiten. So ist z. B. die Beschriftung der Tabelle IX gleich derjenigen der Tabelle VIII, auch die Angabe der Probenzahl der Keramikgruppen ist inkonsistent. Die Gruppe Teller (TG) z. B. besteht nach S. 22, Tab. VI aus 9 Scherben, in Tab. XXXV, S. 82, sind 10 Scherben aufgelistet, in Abb. 18, 22 und 28 im Bildanhang sind nur 8 Punkte und in Abb. 41 sind sogar 11 Punkte für diese Gruppe eingezeichnet. Eine Aufzählung aller formalen Kritikpunkte ist in dieser Besprechung nicht möglich. Die Hauptthese des Verf., besonders seine Beweisführung für die Verwitterung von Keramik, darf jedoch nicht unwidersprochen bleiben.

Der Verf. vertritt die Ansicht, daß Silikate, besonders Quarz, in Keramik nicht ganz unlöslich sind, daß sie bei langen Reaktionszeiten durch Brenzkatechinderivate im Boden herausgelöst werden. Solche ungewöhnlichen Lösungsreaktionen sind in der Chemie bekannt, allerdings nur im alkalischen Milieu. In – jedoch hier unzureichend beschriebenen und deshalb auch nicht nachvollziehbaren – Laborexperimenten fand er diese Reaktionen an Quarz auch im neutralen und sauren Milieu bestätigt. Er zeigt in Abb. 10 ein Diagramm, aus dem hervorgehen soll, daß eine alkalische Ammoniumlösung mit Quarz (wieviel?) und Brenzkatechin (wieviel?) durch dreimonatiges Warten saurer wird. Ein Blindversuch ohne Quarz wäre einfach gewesen und könnte beweisen, daß in Wirklichkeit das Anlösen des Quarz die Ursache für diese Veränderung ist. Neben den Si-Verbindungen, die immerhin rund 50–70 Gewichtsprozent in Keramik ausmachen, werden nach Verf. auch fast alle anderen Keramikbestandteile in unterschiedlichem Maße während der Bodenlagerung herausgelöst, so daß bei einer Verwitterung die Gesamtmasse eines Scherbens ab- und ihr Porenvolumen zunähme. Allein der Ti- (und Zr-)Gehalt sollte, soweit bisher bekannt, eine Verwitterung des Scherbens nach der Annahme des Verf. unverändert überdauern. Konstanter Ti-Gehalt bei abnehmendem Gehalt an allen anderen Elementen drückt sich durch einen erhöhten Ti-Anteilsmeßwert aus. Konzentrationsmeßwerte des Ti in einer Gruppe von Scherben gleichen Typs ließen dann also eine Aussage über den Verwitterungsgrad der Einzelstücke zu. Die Unlöslichkeit der Ti-Verbindungen im Boden ist eine

'jahrzehntelange Erfahrung' der Bodenkunde, wie in einem kurzen, jedoch ansonsten nicht weiter in dieser Arbeit benötigten bodenkundlichen Abriß angegeben wird. Unbeantwortet bleibt allerdings die sich hier sofort stellende Frage nach der Zeitdauer der bei der Bodenbildung und bei der Keramikverwitterung ablaufenden Vorgänge.

Um seine Annahme dieses Verwitterungsvorganges zu beweisen, wählte Verf. römische Keramikscherben, produziert aus Frechener Tonen, die in verschiedenen Erhaltungsgraden aufgefunden wurden. Diese Wahl ist geschickt, da dieselben Frechener Tone später, von der Mitte des 16. bis ins 19. Jahrh., auch zur Produktion der bekannten Bartmannskrüge verwendet wurden, die sehr hoch gebrannt und auch wegen ihrer Glasur wasserundurchlässig sind und deshalb praktisch nicht verwittert sein sollten. Diese Scherben wurden bereits vor etwa 10 Jahren durch Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) von Hancock in Toronto (106 Scherben von römischer Keramik unterschiedlicher Typen und 32 Scherben von Bartmannskrügen), durch Atomabsorptionsanalyse (AAS) von Pollard in Oxford (74 Scherben von Jagdbechern und verwandter Ware) und durch den Verf. selbst durch AAS und photometrisch (17 Scherben Weißtonware) auf ihren Elementgehalt hin analysiert. Die NAA-Messungen an den römischen Scherben und an den Bartmannskrugskerben (32 Proben, davon 26 Proben aus Köln und Frechen, 6 nur aus Frechen) sind publiziert in U. M. FRANKLIN u. R. HANCOCK, *The Influence of Post-Burial Conditions on Trace Element Composition of Ancient Sherds*. Actes 20. symposium international d'Archéométrie, 1980. *Revue d'Archéométrie*, Suppl. (1981) 111–119 (diese Referenz ist bei Verf. nur als Hinweis auf Versuche an Scherben mit simulierten Bodenlösungen angegeben, Nr. 41), bzw. in R. HANCOCK, *On the Source of Clay used for Cologne Roman Pottery*. *Archaeometry* 26, 1984, 210–217 (gar nicht angegeben). Die von Hancock in Toronto analysierten Scherben stammen zwar vom Verf., die Arbeiten dieses Labors werden jedoch ignoriert. Im übrigen widerlegen die Resultate dort seine wohl erhoffte Annahme einer Verwitterung. Ebenso ist eine Referenz für die Arbeiten POLLARDS (Nr. 23, ANDERSON et al. 1982) an erwarteter Stelle im Text nicht erwähnt, sondern erst verspätet. Im Vergleich mit den schon vor 10 Jahren publizierten NAA-Dateteilen fällt auf, daß die Daten von 6 Scherben der römischen Ware und 7 Proben der Bartmannskrüge aus der Gruppe von Köln und Frechen hier ohne Angabe von Gründen weggelassen sind. Die vom Verf. als Rohton bezeichneten 2 Proben (S. 27) sind nach Hancock Keramikproben einer gebrannten Scherbe aus Frechener Ton, die von dem Frechener Töpfer Reinhold Frenz stammt (S. 211 in Referenz HANCOCK 1984). Hancock analysierte 5, nicht nur 2 Proben von dieser Scherbe. Auch übernimmt Verf. von den 29 Elementwerten pro Scherbe, die in den Publikationen der NAA-Messungen aufgeführt sind, nur 16, also nur etwa die Hälfte, ohne diese Beschränkung zu erwähnen. Für eine Charakterisierung von Keramik ist zudem die Elementauswahl unglücklich.

Die Konzentrationen der Hauptelemente, besonders Ca und Na, schwanken bekanntermaßen in einer Gruppe von Scherben gleichen Ursprungs stark (vgl. HANCOCK 1984: In den 26 Scherben von Bartmannskrügen aus Köln und Frechen wird für Ca ein Mittelwert von 0.15 ± 0.07 Gew.-% [Streuung = Standardabweichung in % = Variationskoeffizient beim Verf. 47%] und für Na ein Mittelwert 0.223 ± 0.115 Gew.-% [Streuung = 52%] gefunden). Die Streuungen dieser Elemente liegen weit über denjenigen, die aus dem Meßfehler der Analysenmethode allein erwartet werden. Hancock bestimmt aus Messungen an verschiedenen Keramik-Standardmaterialien für Ca eine minimale Schwankung seiner NAA-Methode von 19% und für Na von 3%. Eine so stark erhöhte Streuung der Konzentrationswerte dieser Elemente läßt wohl kaum beweiskräftige Schlüsse über geringe Konzentrationsänderungen bei Verwitterung zu.

Die von Hancock nachgemessenen Si-Konzentrationen der römischen Ware aus Frechener Tonen (R. HANCOCK, *On the Determination of Silicon in Pottery*. *Journal Radioanalytical Chemistry* 69, 1982, 313–328, nur in der als Anhang gegebenen Bibliographie erwähnt) werden vom Verf. zwar in den einzelnen Variationsdiagrammen benutzt, jedoch die Werte im einzelnen in den Datentabellen nicht aufgeführt, außer für 10 Scherben seiner Gruppe KSW2 in einem Laborvergleich (Tab. XII, S. 28 und Tab. 41, S. 89 [hier sind die Proben allerdings mit CO 33 ff bezeichnet und sollten demnach zur Gruppe FS gehören]). Bei den Spurenelementen verwundert die Aufnahme von As und Mn in die Elementliste, da diese Elemente wie bekannt nicht stabil in Keramik sind, wie Verf. für Mn selbst anmerkt. Die Konzentrationswerte sämtlicher seltenen Erden, die mit der NAA besonders präzise zu messen sind, sowie auch existierende Ta-, Th- und U-Werte werden ganz verschwiegen.

Als Ergebnis der ersten Auswertung des NAA-Datensatzes von FRANKLIN u. HANCOCK 1980 ergab sich: 'We found no segregation as to either burial conditions or the state of preservation of the 4 archaeological

types represented in the total sampling'. Die aus Frechener Tonen hergestellte römische Keramik bildet eine einzige chemische Gruppe. Verf. läßt die verschiedenen Keramikgruppen dennoch zunächst getrennt und füllt seine Arbeit mit zahlreichen, untereinander sehr ähnlichen Tabellen.

Zentrales Bild der Arbeit ist Abb. 7 (S. 38), in der die Verteilung von allen Ti-Konzentrationen der römischen Ware gezeigt ist. Sie hat zwei Maxima, die wohl als Ausgangspunkt der Untersuchungen des Verf. anzusehen sind. Sie entsprechen seiner Ansicht nach den gut (geringer Ti-Gehalt) und den schlecht erhaltenen Stücken (hoher Ti-Gehalt). Da eine Übersichtstabelle mit dem Erhaltungsgrad, falls bekannt, und der Anzahl der Scherben der verschiedenen Untergruppen (die für diese Untersuchung keine Rolle spielen und nach den schon publizierten Arbeiten alle zusammengefaßt werden könnten) fehlt und da die einzelnen Datentabellen nicht deutlich beschriftet sind, muß sich der Leser die Mühe machen, aus dem Text zu ermitteln, daß von den 100 gewählten römischen Scherben (Verf. zeigt im Bild und erwähnt an dieser Stelle im Text allerdings 102 Scherben) nur 29 als gut und 21 als schlecht in ihrem Erhaltungsgrad bezeichnet werden. Bei den restlichen Scherbengruppen ist gut und schlecht erhaltene Ware nicht gesondert. Die besonders hier wichtige Lage der Scherben mit bekanntem Erhaltungsgrad in der Verteilung ist nicht gegeben. Überhaupt stellt sich die Frage, wie die in Abb. 7 eingezeichnete Untergruppierung aller Scherben in gut und schlecht erhaltene Stücke vorgenommen wurde, wenn nicht nur nach dem Ti-Konzentrationswert, dessen Abhängigkeit von der Erhaltung ja gerade durch dieses Bild aufgezeigt werden sollte. Betrachtet man nur die im Anhang gegebenen Daten der Gruppe der 20 Scherben Kerbschnittware, die als gut erhalten bezeichnet werden (Tab. XXXI, KSW2), findet man allein 4 Scherben mit Ti-Werten über 8100 ppm, während in der Abb. 7 nur eine einzige Scherbe mit so hohem Wert bei den gut erhaltenen Stücken eingezeichnet ist. Diese Unstimmigkeit verwundert.

Die unterschiedlichen Ti-Gehalte werden vom Verf. so gedeutet: Da bei den Elementanalysen keine absoluten Mengenangaben ermittelt werden, sondern nur Elementkonzentrationen, d. h. Gewichtsanteile, die sich zu 100% addieren, ist eine durch Verwitterung bewirkte, angenommene Verringerung aller Konzentrationswerte nicht zu merken – außer bei Ti, das sich nicht löst und deshalb in einem schlecht erhaltenen Scherben einen erhöhten Konzentrationswert zeigen sollte. Sicherlich kann man, wenn man eine Unlöslichkeit der Ti-Verbindungen, also eine Konstanz des Ti-Gehalts bei Verwitterung voraussetzt, einen erhöhten Ti-Anteil in einer schlecht erhaltenen Scherbe umrechnen in einen Verlust der anderen Elementverbindungen. Dies beweist diesen Verlust jedoch nicht. Deshalb stützen die Berechnungen der 'Verluste' die Annahme des Verf., daß der Ti-Gehalt ursprünglich gleich war, nicht. Und deshalb ist die Tabelle XVIII (S. 36) irreführend, bzw. falsch. Aufgeführt sind hier nicht die 'Veränderungen der Elementkonzentrationen von gut zu schlecht erhaltenen Scherben', wie angegeben, sondern die aus den Ti-Konzentrationswerten berechneten hypothetischen Verluste (Y) und der hypothetische Restgehalt ($100 - Y = X$). Dies folgt nur aus der Annahme, daß die Ti-Konzentrationen ursprünglich gleich gewesen sind. Diese Mißinterpretation der Zahlen, auch die Tatsache, daß für die simple Prozentumrechnungsformel für X, die zudem noch falsch gedruckt ist (S. 18), überhaupt eine Referenz angegeben wird, mutet seltsam an. Es ist also kein Beweis für die These des Verf. gegeben, seine Interpretation der Daten folgt direkt aus der zu beweisenden These und kann sie daher nicht stützen.

Die dem Verf. auffallende, ungewöhnliche Verteilung der Ti-Konzentrationen kann viele andere Gründe haben. Möglich wären z. B. geringe systematische Meßfehler bei verschiedenen Meßreihen, die man schwer abschätzen kann, wenn man wie Verf. hauptsächlich fremde Daten benutzt. Aus unseren eigenen archäometrischen NAA-Messungen an Keramik ist uns bekannt, daß häufig variierende Anteile von Beimengungen im Ton gefunden werden. Beimengungen können von den alten Töpfern bei der Tonaufbereitung dem Ton zugesetzt oder, falls sie natürlicherweise im Ton enthalten sind, teilweise ausgeschlämmt worden sein. Man braucht also ein Anlösen des SiO_2 gar nicht anzunehmen, es war in manchen Scherben von Anfang an weniger Beimengung vorhanden. Eine Berücksichtigung dieses möglicherweise veränderlichen Beimengungsanteiles ist für die Charakterisierung des Elementprofils der Ware einer Töpferei vorteilhaft (s. z. B. H. MOMMSEN, A. KREUSER u. J. WEBER, A Method for Grouping Pottery by Chemical Composition. *Archaeometry* 30, 1988, 47–57). Da gerade die Hauptelemente in Keramik wie Si oder Ca auch in den möglichen Beimengungen wie Sand oder Kalk enthalten sind, ist häufig eine erhöhte Si- oder Ca-Konzentration bei gleichzeitig entsprechend abgesenkten Konzentrationen aller anderen Elemente und umgekehrt zu beobachten. Die Schwankungen des Elementgehaltes zeigen also u. U. Variationen des 'Aufbereitungsrezeptes' an und sind wichtig bei Fragen der Technologie der Keramikherstellung.

Gerade eine solche 'Verdünnung des Frechener Tones' stellte Hancock in den Scherben der Bartmannskrüge, verglichen mit den römischen Scherben fest. Im Mittel zeigen die Bartmannskrüge um 30% abgesenkte Elementkonzentrationen (HANCOCK 1984), was der Verf. ganz verschweigt. Die niedrigeren Ti-Konzentrationen in den Bartmannskrugscherven und auch in den anderen analysierten Scherven sind also wohl eine Folge dieser variierenden Verdünnung und keineswegs auf fehlende Verwitterung zurückzuführen. Obwohl der Einfluß der Beimengungen auf die Konzentrationswerte lange bekannt ist, untersucht Verf. diese Möglichkeit nicht. Durch Verhältnisbildung, z. B. durch den Bezug der Elementkonzentrationen einer Scherbe auf den Ti-Wert, kürzen sich solche Verdünnungsfaktoren heraus. Dies ist also der naheliegende Grund dafür, daß die Streuung bei einer Mittelwertbildung mit diesen Verhältnissen gegenüber derjenigen mit den Konzentrationswerten direkt im allgemeinen abnimmt, wie auch Verf. findet. Durch eine Verdünnung des Tones mit z. B. Sand können ebenfalls Korrelationen einzelner Elementmeßwerte, die in den Variationsdiagrammen gezeigt sind, erklärt werden, so z. B. der in Abb. 9 (S. 40) gezeigte Zusammenhang zwischen Hf- und Si-Gehalt, den schon HANCOCK 1982 an diesen Daten aufzeigte: 'Hf was probably associated with silica in a sand tempering of the kaolinic clay matrix'. Ich halte es für sicher, daß eine moderne statistische Analyse (Clusteranalyse, Hauptkomponentenanalyse, Diskriminanzanalyse) der Meßdaten, die seit Jahren in der Archäometrie üblich ist, unter Berücksichtigung eines variierenden Beimengungsanteiles und unter Einschluß aller für Herkunftsbestimmungen wichtigen Elemente zu dem Ergebnis gelangt, wie es schon in der oben erwähnten Arbeit von FRANKLIN und HANCOCK 1980 bei Auswertung dieser Daten publiziert ist. Es läßt sich keinerlei Hinweis auf eine meßbare Verwitterung der Scherven in diesen Daten finden.

Teil 2: Verwitterungserscheinungen an Silices und Knochen

Dieser Band enthält zwei Arbeiten: a) Untersuchungen über die Entstehung von Patina auf Silices mit besonderer Berücksichtigung des Übergangs Pleistozän-Holozän in Süd- und Südwestdeutschland (S. 5–129, davon S. 9–76 Text einschließlich Tabellen und Diagrammen, S. 77–95 eine Literaturzusammenstellung von 442 Eintragungen und anschließend einen Bildteil von 70 Rasterelektron-Aufnahmen) und b) Knochendiagenese in einer Höhle im Malm bei Sigmaringen (S. 131–176).

Zu a): Die Verwitterungserscheinungen von Silices, d. h. von Feuerstein und anderen fast reinen SiO₂-Verbindungen bieten ein recht verwirrendes Bild. Neben fast nicht angegriffenen, aber eindeutig alten Feuersteinartefakten findet man auch solche, die – unabhängig von ihrem Alter – erhebliche Verwitterungsanzeichen wie eine weiße Kruste oder eine andersartige Form der Patina aufweisen. Der Verf. wagte sich an ein schwieriges Thema heran. In seiner Arbeit gelingt es ihm allerdings nicht, dieses verwirrende Bild zu erhellen und durch seine Meßdaten zu überzeugen. Es ist bekannt, daß die Patinabildung an Feuersteinartefakten hauptsächlich bestimmt ist durch Reaktionen an der Grenzschicht zwischen den vorliegenden Mineralphasen und Wasser, u. U. unter Einwirkung von als Katalysatoren wirkenden Substanzen im Bodenwasser über verschiedene Zwischenstufen (s. z. B. W. STUMM [Hrsg.], *Aquatic Surface Chemistry* [1987]). Die Vielzahl der möglichen Reaktionsmechanismen und der möglicherweise beteiligten, in der Natur oft nur in Spuren vorkommenden Stoffe, die über lange Zeiträume einwirken, machen eine sichere Interpretation der verschiedenen, an Feuerstein zu beobachtenden Verwitterungsformen schwierig. Dazu kommt, daß die nur 1–2% ausmachenden Nicht-Silex Verbindungen in Feuerstein, die die chemische Patinabildung sicher auch beeinflussen, ganz inhomogen verteilt sind. Denn bei der geologischen Entstehung von Feuersteinknollen im Kalksediment werden die Carbonate durch Silikate ersetzt, wobei die Spurenelemente, die vorher im Kalk waren, weitgehend unberührt bleiben. Die Spurenelementverteilung ändert sich also in vertikaler Richtung von Sedimentationshorizont zu -horizont (P. R. BUSH in: 2. Internat. Feuersteinsymposium, Maastricht, *Staringia* 3, 1975, 47 [und darin zitierte Referenzen]). Deshalb ist, anders als bei Obsidian und Keramik, eine Herkunftsbestimmung von einzelnen Feuersteinartefakten durch eine Spurenelementanalyse nicht ohne weiteres möglich und wird nur in den seltenen Fällen einer ungewöhnlichen Elementzusammensetzung eines Vorkommens gelingen. Dies ist ja auch für Marmorartefakte bekannt. In der neueren Literatur kommt zum Ausdruck, daß die Fragen über die chemischen Prozesse an der Grenzschicht Gestein-Wasser bei weitem noch nicht gelöst sind, obwohl heute in der Geochemie mit neuesten und aufwendigen Mikroanalyseverfahren wie z. B. Wasserstoff-Tiefenprofilmessungen durch resonante Kernreaktionen und anderen Ionenstrahlanalysemethoden (s. z. B. J. C. PETTIT, J. C. DRAN u. G. DELLA MEA, *Energetic on Beam Analysis in the Earth Science. Nature* 344, 1990, 621–26) gearbeitet wird.

All dies wird vom Verf. nicht erwähnt. Er publiziert dagegen in seiner Arbeit Untersuchungen, die er nach eigenen Angaben (S. 76) in den Jahren 1972–75 durchführte, wie schon das Literaturverzeichnis mit fast durchweg alten Referenzen zeigt (auch in dem Nachtrag dieses Verzeichnisses, der zehn Eintragungen aufweist, ist nur eine Eintragung zu finden, die jünger als fünf Jahre ist. Keine der hier von mir in Teil 2 zitierten Referenzen ist gegeben). An naturwissenschaftlichen Ergebnissen präsentiert er chemische Analysen, Strukturuntersuchungen und zahlreiche verschiedene chemische Tests an einzelnen Feuersteinstücken. In Tabelle I zeigt er zunächst die Ergebnisse von nur 13 naßchemischen Analysen an einzelnen Feuersteinstücken verschiedener Herkunft (nur ein Analyseergebnis ist über vier Proben gemittelt) ohne Fehlerangaben und ohne Angabe der Nachweisempfindlichkeit seiner Methoden. Eine Analyse der Patinaschichten selbst findet sich nicht. Wegen der erwähnten Inhomogenität der Elementkonzentrationen sind seine Schlußfolgerungen aus diesen einzelnen Analysewerten gewagt. Seine Strukturuntersuchungen an Feuersteinstücken mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen bestätigen ältere, bekannte Untersuchungen, die einen kristallinen Aufbau des Feuersteins mit Kristallgrößen von 2–30 µm ergaben. Diese Kristallite sind in Unterstrukturen von 0,2–3 µm gegliedert. Glanzpatina zeigt eine durch Verwitterung eingeebnete und deshalb glänzend erscheinende Oberfläche. Eine direkte Gegenüberstellung von Bildern frischer Bruch- und verwitterter Stellen des gleichen Stückes, z. B. Bild 3 und Bild 25, wäre wünschenswert gewesen, obwohl wahrscheinlich in diesem Fall nicht genau derselbe Bildausschnitt gezeigt werden kann. Bild 16 ist gleich Bild 26, beide zeigen ein verwittertes Flintstück.

Wegen mikroskopischer Poren und Spalte kann Wasser in relativ kurzer Zeit Feuerstein durchdringen. H. H. ANDERSEN (A Study of Water Uptake in Flint. PACT 7, 1982, 447–58) fand durch Wiegen von trockenen und in Wasser getauchten Stücken verschiedener Größe (das größte wog ca. 16 g) und durch Wasserstoff-Tiefenprofilanalyse nach nur 90 Stunden Eintauchzeit eine Volumensättigung der Wasseraufnahme (konstante Gewichtszunahme von etwa 0,5%), unabhängig von der Größe der Stücke und von der Temperatur. Daß Wasser Feuerstein gut durchdringen kann, zeigte ein Versuch von CRABTREE und BUTLER 1964 (zitiert in ANDERSEN 1982), die ein Stück Feuerstein ohne Schwierigkeiten durch und durch grün einfärben konnten. Der Verf. weist diese Wasserdurchlässigkeit ebenfalls qualitativ nach. Weiterhin beschreibt er verschiedene chemische Tests zur Patinabildung und zum Verhalten von seinen Feuersteinstücken gegenüber Salzen, Laugen und Säuren, die er meist nur an einzelnen seiner Stücke durchführte. Er setzt zwar einen großen Arbeitsaufwand ein, die Einzelergebnisse seiner Messungen können jedoch meiner Meinung nach nicht auf andere Feuersteinstücke oder -gruppen übertragen werden und so zu allgemeinen Aussagen über 'Verwitterungserscheinungen an Silices' führen, wie Verf. voraussetzt. Auch scheint mir die von ihm angenommene Deutung seiner Einzelmessungen in vielen Fällen zwar möglich, jedoch nicht zwingend zu sein. Denn die Anfangsversuchsbedingungen sind bei seinen Tests meist nicht klar festzulegen. So heißt es häufig: 'Ein Flintstück wurde bei der Temperatur T Grad eine Zeitspanne Z Tage in der und der Lösung gehalten. Das Ergebnis usw.'. Das Ergebnis ist sicherlich abhängig von der Wahl des meist nicht näher spezifizierten, individuellen Stückes und seiner unbekanntem Geschichte und kann deshalb wohl nicht verallgemeinert werden.

Auch in dieser Arbeit behandelt Verf. erneut die Reaktion, durch die nach seiner Vorstellung Silices angelöst werden und die im 1. Teil bei der Verwitterung von Keramik an zentraler Stelle steht. Die Versuche zum Nachweis dieses Anlösens durch Brenzkatechin sind hier ausführlicher dargestellt (S. 38). Er beschreibt, daß eine alkalische Lösung mit Quarz (welcher Reinheit?) und Brenzkatechin nach 3 Monaten 'bei täglichem Umschütteln' saurer wird. Wenn das Gefäß nicht ganz geschlossen war, so könnte CO₂ sich z. B. aus der Respiration gelöst haben und dies die Ansäuerung bewirken. Hier wird jetzt deutlich, daß ein Blindversuch ohne Quarz fehlt. Nicht hilfreich ist der einzige Satz, der zu Abb. 43 (in der ein Meßpunkt nicht gezeigt ist) zu finden ist: 'Die bei dem Versuch mit dem Quarzpulver in Lösung gegangenen Mengen zeigt Abb. 43'. In ihr ist 'Menge' in mg (von was?) in Abhängigkeit vom pH-Wert gezeigt. Nichts wird über diese Messung und die Art der 'in Lösung gegangenen Mengen' gesagt. G. FURRER und W. STUMM (The Coordinate Chemistry of Weathering 1. Dissolution Kinetics of δ-AL₂O₃ and BeO. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1986, 1847–1860) geben an, daß sich z. B. an der Oberfläche von Gestein, spez. von δ-AL₂O₃ unter Mitwirkung von Katalysatoren im Bodenwasser Chelate bilden. Solche Katalysatoren sind aliphatische Anionen (z. B. Oxalate) oder auch aromatische Anionen (z. B. Salicylate). Aromatische Verbindungen weisen einen Benzolring auf wie auch Brenzkatechin. Die Chelate führen in weiteren Reaktionsschritten zur Lösung des Metalloxids. Diese Reaktionen laufen auch bei pH-Werten unter 5 ab, wenn auch im Fall der aromatischen Anionen verringert. Eine erneute Diskussion der Resultate des Verf. im Lichte

dieser neuen geochemischen Ergebnisse wäre wünschenswert. Ich verzichte auf eine weitere Erläuterung seiner Deutung der Patinaschichten an archäologischen Funden von Feuersteinartefakten im letzten Kapitel der Arbeit.

Zu b): Auch diese Arbeit des Verf. über die Verwitterung von Knochenfunden aus einer Höhle im sog. Zigeunerfels nicht weit vom Dorf Unterschmeien im Kreis Sigmaringen überzeugt mich nicht. Wieder präsentiert er seine Ergebnisse in unnötiger Länge und wieder sind verschiedene Unklarheiten zu entdecken wie z. B. (verdruckte?) Zahlenwerte, die nicht mit in Bildern gezeigten Punkten übereinstimmen oder unklare oder fehlende Beschriftungen einzelner Bilder oder im Text nicht erwähnte Tabellen und Bilder. Und wieder bleiben zahlreiche Fragen offen.

Der Verf. stellt Ergebnisse von Analysen einer Reihe von gut stratifizierten Knochenstücken der Fundtiefen 50–200 cm in den Ablagerungen dieser Höhle vor. Nach archäologischem Befund liegt der Übergang von der Eiszeit zum Holozän in diesen Ablagerungen bei einer Tiefe von 75–90 cm. Diese Schichten sind somit etwa 10 000 Jahre alt. Die archäologische Datierung der Tiefe 200 cm ist unsicher, sie entspricht in etwa dem Anfang des Spätpaläolithikums am Beginn der Bølling-Warmzeit, die um 10 500 v. Chr. einsetzte. Da die chemischen Vorgänge bei der Zersetzung von Knochen im wesentlichen von dem sie umgebenden Sediment, den gelösten Stoffen in den Bodenwassern, und der Temperatur, d. h. vom Klima, abhängen, und da nach Aussage des Verf. für diese Höhle die beiden ersten Faktoren der Lagerbedingungen als konstant anzusehen sind, hofft er, aus den chemischen Meßdaten Rückschlüsse auf das Klima ziehen zu können.

Besonders wichtig ist hierbei der organische Anteil der Knochen, neben einigen %-Fett vor allem das Knochenkollagen, das in einem frischen Knochen 20–25% ausmacht. Dieser organische Anteil nimmt unter aerobischen Bedingungen rasch ab. Verf. bestimmt den noch vorhandenen organischen Anteil über den Glühverlust, der bei Knochen hauptsächlich drei Anteile aufweist: Neben dem Anteil durch die Verbrennung des organischen Materials zeigt er den Gewichtsverlust durch die Zersetzung von CaCO_3 und durch das Verdampfen von Wasser an. Der Wasseranteil ist mit aus der Literatur bekannten etwa 2% zu vernachlässigen, über die Größe des ebenfalls vernachlässigten Carbonatanteils wird nichts gesagt. Verf. führt seine Untersuchung mit den Glühverlustwerten direkt durch. Diese Werte sind zwar einfach zu bestimmen, bieten aber auch nicht allzuviel Information. Die Glühverlustwerte schwanken zwischen 20 und 30%. Auffällig sind sehr tiefe Werte um 20% in den Schichten um 70 cm und um 200 cm. In den Ablagerungen dazwischen sind die Glühverlustwerte erhöht auf etwas über 30%. Wegen der angenommenen konstanten Lagerungsbedingungen schließt Verf. daraus auf einen Klimateffekt. Während der holozänen Warmphase und auch während der früheren Bølling-Warmphase trat eine erhöhte Zersetzung der Knochen auf. Eine geringe Absenkung der Glühverlustwerte von 32% auf 29% in den Schichten in einer Tiefe von etwa 150 cm spiegelte die Allerød-Warmphase wider.

Diese Aussage beruht meines Erachtens nur auf der unsicheren Datierung besonders der tieferen Schichten und wird nicht durch die weiteren Messungen, z. B. des pH-Wertes oder des Phosphatgehaltes der Ablagerungen in Abhängigkeit von der Tiefe, gestützt, wie er angibt. Aus dem geringfügig abnehmenden PO_4/Ca -Verhältnis, das die vom organischen Anteil unabhängige Zersetzung des anorganischen Anteiles der Knochen, vor allem des Knochenhydroxylapatits ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) beschreibt, schließt er auf eine in etwa regelmäßige Sedimentationsrate in der Höhle. Hier verwundert mich, und es wird vom Verf. auch nicht erklärt, wieso bei solchen konstanten Raten die oberen 75–90 cm der Ablagerungen etwa 10 000 Jahren entsprechen sollen und die folgenden 110–125 cm nur 2500 Jahren. Eine Diskussion der schwankenden Verhältniszerte (7 halbseitige, sehr ähnliche Bilder mit Kurven der 20 gemessenen Verhältniszerte in Abhängigkeit von der Ablagerungstiefe) scheint mir eine unverständliche Überinterpretation der Daten. Die Ergebnisse des t-Tests zur Bestimmung der Signifikanz der Schwankungen sind bei Mittelwerten von nur 3–5 Proben pro Ablagerungsschicht anzuzweifeln. Überhaupt stellt sich die Frage, ob die Zersetzungs Vorgänge in den analysierten Knochen, obwohl sie in ein einheitliches Milieu eingebettet sind, für alle Stücke so gleichförmig vor sich gegangen sein können, daß geringe, zeitlich verschiedene Klimateinflüsse zu sehen sind, wenn 99% des gesamten Knochenmaterials bereits völlig zersetzt sind, wie Rottländer selbst schätzt, und die Untersuchungen nur an dem 1% der Gesamtmenge vorgenommen werden können, das – doch wohl in unterschiedlichem Erhaltungsgrad – noch übrig ist.