

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Ein Methodenvergleich zwischen portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) und wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) am Beispiel von bandkeramischen Dechselklingen aus Diemarden (Süd-niedersachsen)

MARKUS HELFERT UND BRITTA RAMMINGER



Hamburg University Press



**NEUE PERSPEKTIVEN FÜR GEOCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN VON NEOLITHISCHEN STEINGERÄTEN**

MARKUS HELFERT UND BRITTA RAMMINGER

NEUE PERSPEKTIVEN FÜR GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON NEOLITHISCHEN STEINGERÄTEN

Ein Methodenvergleich zwischen portabler energiedispersiver
Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) und wellenlängendispersiver
Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) am Beispiel von bandkeramischen
Dechselklingen aus Diemarden (Süd-niedersachsen)

Hamburg University Press
Verlag der Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg
Carl von Ossietzky

IMPRESSUM UND BILDNACHWEIS

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in
der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Die Online-Version dieser Publikation ist auf den Verlagswebseiten
frei verfügbar (open access). Die Deutsche Nationalbibliothek hat die
Netzpublikation archiviert. Diese ist dauerhaft auf dem Archivserver
der Deutschen Nationalbibliothek verfügbar.

Open access über die folgenden Webseiten:

Hamburg University Press

http://hup.sub.uni-hamburg.de/purl/RammingerHelfert_Perspektiven

Archivserver der Deutschen Nationalbibliothek

<http://deposit.ddb.de/index.htm>

Persistent Identifier: urn:nbn:de:gbv:18-3-1296

ISBN 978-3-943423-05-1 (Druckausgabe)

© 2012 Hamburg University Press, Verlag der Staats- und

Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky, Deutschland

Printproduktion: Elbe-Werkstätten GmbH, Hamburg, Deutschland

<http://www.elbe-werkstaetten.de>

Gestaltung: Svenja Prigge, Hamburg

Verwendete Abbildungen und Grafiken:

Abb. auf dem Cover: Britta Ramminger

Abb. 1: Britta Ramminger

Abb. 2: Grafik Lars Stebner

Abb. 3–4: Fotos Lars Stebner

Grafiken 15–49: Markus Helfert/Britta Ramminger

INHALT

1	Einleitung	7
2	Methodische Vorüberlegungen	10
3	Vorgehensweise	12
4	Charakterisierung der Messobjekte	14
	4.1 Herkunft der Artefakte	14
	4.2 Makroskopische und mikroskopische Beschreibung des Probenmaterials	16
	4.3 Zusammenfassung der petrographischen Untersuchungen	28
5	Analysen mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse	30
6	Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse	36
	6.1 Messinstrument	36
	6.2 Sensitivität	37
	6.3 Durchführung der Messungen	37
	6.4 Zufällige Messabweichung	38
	6.5 Wiederholpräzision	41
	6.6 Systematische Messabweichungen	42
7	Auswertung der Messserien	58
	7.1 Messungen am frischen Schnitt	58
	7.2 Messungen an der Gesteinsoberfläche	70
	7.3 Vergleich der auf unterschiedliche Art gemessenen Ergebnisse	110
8	Vergleich der Proben vom Fundplatz Diemarden mit Funden aus anderen bandkeramischen Gebieten	116
9	Zusammenfassung und Ausblick	120
10	Literatur	124
11	Die Autoren	130

1 EINLEITUNG

Dechselklingen sind bekanntlich charakteristische Hinterlassenschaften des mitteleuropäischen Alt- und Mittelneolithikums, die zu unterschiedlichen Holzarbeiten (siehe z. B. Ramminger 2007) und gelegentlich als Waffen Verwendung fanden (Wahl/König 1987; Teschler-Nicola et al. 1996). Außerdem dienten diese Geräte wahrscheinlich als Tausch- und Prestigeobjekte (Müller et al. 1996; Jeunesse et al. 1996; Ramminger 2007, 238–246) und sind damit wichtige Quellen wirtschafts- und sozialarchäologischer Untersuchungen, wofür die Bestimmung der verwendeten Rohmaterialien und deren Herkunft Voraussetzung ist. Hierzu fanden in den letzten Jahren umfangreiche geochemische und petrographische Untersuchungen von Dechselklingen statt (z. B. Christensen et al. 2003; Christensen et al. 2006; Endlicher 1995; Ramminger 2007; dies. 2010; dies. 2011; Stebner 2012) die zeigten, dass in allen bandkeramischen Siedlungsräumen nur sehr wenige Gesteine zur Herstellung von Dechselklingen Verwendung fanden. Darunter fällt insbesondere ein Rohmaterial auf, das in den 1980er-Jahren von G. Schwarz-Mackensen und W. Schneider als Aktinolith-Hornblendeschiefer bezeichnet wurde (Schwarz-Mackensen/Schneider 1983a. b; 1986). Für dieses charakteristische Gestein, das in bislang allen untersuchten Siedlungsräumen in unterschiedlich hohen Anteilen nachgewiesen werden konnte, ist seit einigen Jahren ein Abbaugbiet im böhmischen Isergebirge bekannt (Šrein et al. 2002; Šreinova et al. 2002; Prostředník et al. 2005; Ramminger/Šída 2012). Durch umfangreiche petrographische und geochemische Untersuchungen in den letzten Jahren konnte die Herkunft zahlreicher Dechselklingen aus dieser Region wahrscheinlich gemacht werden (Christensen et al. 2003; Christensen et al. 2006; Ramminger 2007; dies. 2009; dies. 2011). Im Rahmen verschiedener Projekte entstand eine Datenbank mit geochemischen Analysen von inzwischen weit über 500 Dechselklingen und Rohmaterialstücken aus unterschiedlichen Bergregionen. Diese wurden durchweg mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse generiert. Zusätzlich fanden an ausgewählten Stücken im Rahmen eines Forschungsprojektes am Mineralogischen Institut der Universität Würzburg weitere Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Amphibole und Plagioklase (Christensen et al. 2003) sowie Isotopenanalysen zur Bestimmung des Gesteinsalters statt (Christensen et al. 2006). Auf diese Weise ist eine

umfangreiche Charakterisierung einer Großzahl von Dechselklingen erfolgt, die als Grundlage für wirtschaftsarchäologische Fragestellungen dient. Mit der petrographischen und geochemischen Untersuchung einher ging allerdings stets eine Probenentnahme an den untersuchten Stücken, die zu mehr oder minder starker Beschädigung der Artefakte führte (Abb. 1). Gut erhaltene Museumsobjekte wurden deshalb bislang bei den Analysen



Abb. 1: Möglichkeiten der Probenentnahme an Dechselklingen: a) Sägen, b) Bohren

meistens ausgelassen, während die typologisch weniger aussagekräftigen kleineren Fragmente vorwiegend Verwendung fanden.

In der Vergangenheit wurde mehrfach darüber diskutiert, wie eine möglichst wenig invasive Probenentnahme und damit eine wenig sichtbare Beschädigung der Artefakte erfolgen kann. Sofern die Objekte eine gewisse Dicke aufweisen, kommt eine Probenentnahme mittels Hohlbohrer von der Unterseite in Betracht. Dieses vergleichsweise aufwendige Verfahren ist bei kleineren und flacheren Stücken allerdings nicht geeignet, da es sonst schnell zur Rissbildung und damit zum Zerspringen des Artefaktes kommen kann. Hier ist das Anbringen eines Sägeschnittes zwar deutlicher sichtbar, jedoch für die Gesamterhaltung weniger schädlich. Auch ein nachträgliches Auffüllen der Entnahmestellen mit Auftrag von Farbpigmenten durch Restauratoren fand gelegentlich statt, was zu einer erheblichen Kostenerhöhung der Untersuchungen führte. Mit jeder Probenentnahme ist letztlich ein Eingriff in das Artefakt verbunden, weshalb zerstörungsfreie Methoden prinzipiell zu bevorzugen sind, sofern die Ergebnisse kompatibel mit konventionellen Analyseverfahren sind.

In der archäometrischen Keramikanalytik wird seit wenigen Jahren die portable energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) eingesetzt

(z. B. Böhme/Helfert 2010; Helfert et al. 2011), mit der (zerstörungsfrei) die geochemische Zusammensetzung von Gefäßkeramik ermittelt werden kann. Die prinzipiellen Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der Laboranalytik leuchten dem Archäologen unmittelbar ein: Gegenüber allen bislang verwendeten Verfahren muss die Probe nicht mehr im Labor aufbereitet werden, sondern kann mit relativ geringem Zeitaufwand direkt am Ort, also im Museum, in der Universität oder sogar direkt an der Ausgrabungsstelle durchgeführt werden. Somit steht ein zeit- und damit kostengünstiges Verfahren zur Verfügung, das es erlaubt, umfangreiche Probenserien zu untersuchen (vgl. Morgenstern/Redmount 2005). Vom Hersteller sind Messungen an sehr unterschiedlichen Materialgruppen vorgesehen. Häufige Anwendung finden diese Geräte bei Metallanalysen oder in der Marktüberwachung von Spielzeug, Elektroartikeln oder Verbrauchsgütern. Möglich sind zudem Messungen von Bodenproben und Gesteinen. Aus diesem Grunde wurde hier eine Teststudie zur Anwendung dieser Methode an Dechselklingen initiiert.

Bei prähistorischen Steinbeilklingen bestehen zwei grundsätzliche Probleme für die zerstörungsfreie Messung an der Oberfläche. Das erste ist bedingt durch die jahrtausendelange Lagerung im Boden, durch die häufig eine mehr oder minder starke Verwitterung der Gesteinsoberfläche eingetreten ist. An frischen Bruchstellen lassen sich entsprechende Spuren bis zu einer Tiefe von mehreren Millimetern erkennen. Bei der Messung mittels P-ED-RFA liegt die Informationstiefe generell in Abhängigkeit der Matrix des Probenmaterials und der verschiedenen chemischen Elemente im Bereich von wenigen Mikrometern bis Millimetern. Im Falle einer stärkeren Verwitterungsschicht wird somit nicht das frische Gestein im Inneren des Artefaktes erreicht, sondern lediglich die geochemische Zusammensetzung der Verwitterungsschicht gemessen. Bis heute existieren keine vergleichenden Untersuchungen über die geochemische Veränderung der Gesteinsoberflächen durch den Verwitterungsprozess, der sowohl abhängig von den Eigenschaften des Rohmaterials als auch von den jeweiligen Lagerungsbedingungen ist. Das zweite Problem liegt in den Eigenschaften des Rohmaterials selbst. Die meisten Gesteine, die zur Herstellung neolithischer Steinbeilklingen verwendet wurden, sind sehr feinkörnig, was bedeutet, dass der überwiegende Teil der gesteinsbildenden Minerale Körngrößen von unter 0,1 mm aufweist. Jedoch können größere Minerale darin eingeregelt sein. So sind etwa in der feinen Grundmatrix von Basalten größere Einsprengsel vorhanden und in Amphiboliten, die zur Zeit des Altneolithikums am häufigsten zur Herstellung von Dechselklingen verwendeten Gesteine, durchziehen nicht selten größere Mineralsträhnen das ansonsten feinkörnige Gefüge. Mit der P-ED-RFA wird ein Röntgenstrahl emittiert, der auf eine Fläche mit einem Durchmesser von 8 mm auf das Objekt auftrifft. Je nachdem, auf welche Minerale dieser Strahl stößt, werden unterschiedliche Elementkonzentrationen gemessen. Dieses Problem gilt auch für jede Form der geochemischen Laboranalytik, weshalb den eigentlichen Messungen des Gesamtgesteinschemismus eine Homogenisierung des Materials durch Pulverisierung und Aufschmelzen vorausgeht. Hierfür wird, wie oben beschrieben, jeweils ein Stück des Artefaktes abgesägt oder ausgebohrt, anschließend zermahlen und aufgeschmolzen. Die wichtigste Frage bei der Anwendung der zerstörungsfreien Methode ist deshalb neben der Beurteilung der zufälligen und systematischen

Messabweichungen, welchen Einfluss die Verwitterung der Artefaktoberfläche auf die geochemische Charakterisierung der Probe hat. Für eine Evaluierung der P-ED-RFA an Felsgestein sind deshalb folgende Aspekte relevant:

- Sensitivität der Messungen: Welche Elemente können bestimmt werden? Wie hoch liegt die Nachweisgrenze mit der entsprechenden Methode?
- Präzision und Reproduzierbarkeit: Lassen sich durch Wiederholmessungen an derselben Probenstelle dieselben Ergebnisse erzielen? (Betrachtung der zufälligen Messabweichungen)
- Genauigkeit: Lassen sich mit der P-ED-RFA prinzipiell (an homogenisiertem Material) die gleichen Messergebnisse erzielen wie mit der wellenlängendispersiven RFA? (Betrachtung der systematischen Messabweichungen)
- Verwitterungsbedingte Abweichungen: Sind Messungen an der Gesteinsoberfläche für einen Vergleich der geochemischen Eigenschaften nutzbar oder variieren die Elementwerte je nach Verwitterungsgrad der Oberfläche zu stark?
- Wie stark weichen die Messungen an der Gesteinsoberfläche von dem Laborwert, beziehungsweise von der P-ED-RFA-Messung an homogenisiertem Material ab?
- Kann durch Mehrfachmessungen und Mittelwertbildung eine Homogenisierung der Probe simuliert werden?
- Wie stark weichen die Messwerte an der Oberfläche von denen an einem frischen Gesteinsschnitt/-bruch ab?

3 VORGEHENSWEISE

Für den Methodenvergleich wurden insgesamt 12 Dechselklingenfragmente ausgewählt, an denen zunächst Dünnschliffuntersuchungen stattfanden.¹ Die Charakterisierung der Einzelstücke geschieht auf Grundlage des makroskopischen Erscheinungsbildes und der mikroskopischen Bestimmung des Mineralbestandes. Hierfür stand ein Polarisationsmikroskop Jenalab der Firma Zeiss zur Verfügung.² In einem weiteren Schritt erfolgten an den 12 Gesteinsproben Messungen mit Hilfe der konventionellen wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA).³ Die Ergebnisse der bi- und multivariaten Auswertung der ermittelten Elementkonzentrationen führen zur geochemischen Charakterisierung der Einzelstücke. Im Anschluss fanden sowohl an den Schnittflächen, als auch an den Oberflächen der 12 Artefakte Messungen mittels P-ED-RFA statt. Versuchsweise erfolgten Messungen an den noch vorhandenen restlichen Pulvermengen aus der vorbereitenden Präparation der Schmelztabletten für die WD-RFA sowie an den Schmelztabletten selbst. Die Ergebnisse der P-ED-RFA-Messungen werden abschließend denen der WD-RFA gegenübergestellt.

¹ Für das Anfertigen der Dünnschliffe sei Peter Stutz, Präparator des Mineralogischen Instituts der Universität Hamburg, gedankt.

² Für die Bestimmung wurde folgende Literatur verwendet: Vinx 2005; McKenzie/Adams 1995; Yardley et al. 1992. Für die Durchsicht der Dünnschliffe bedanken wir uns herzlich bei Prof. Dr. D. Jung, Mineralogisches Institut der Universität Hamburg.

³ Hierfür danken wir Frau E. Thun, Mineralogisches Institut der Universität Hamburg.

4 CHARAKTERISIERUNG DER MESSOBJEKTE

4.1 Herkunft der Artefakte

Die zwölf hier untersuchten Fragmente von Dechselklingen stammen aus der südöstlich von Göttingen, östlich des Leinegrabens (Abb. 2), liegenden bandkeramischen Siedlung von Diemarden¹. Der Fundplatz ist bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt, und die dort in den Jahren 1909 und 1910 erfolgten Ausgrabungen zählen zu den frühesten Siedlungsgrabungen der Bandkeramik (vgl. Verworn 1911; Buttler 1931; ders. 1971; Maier 1970). Seit 1977 fanden mehrere Surveykampagnen und geomagnetische Prospektionen durch das Seminar für Ur- und Frühgeschichte der



Abb. 2: Lage von Diemarden im südlichen Niedersachsen

¹ LA-Nr.: Diemarden 01.

Georg-August-Universität Göttingen statt (Saile/Posselt 2002). Eine Gesamtbearbeitung der bis dahin bekannten Funde dieser Siedlung der ältesten bis jüngeren Bandkeramik legte U. Moos (1996) vor.

Die 166 untersuchten Dechselklingen aus Diemarden wurden zum größten Teil aus Amphibolit (82 %) und Basalt (16 %) hergestellt. Von diesem Fundplatz liegen neben den 166 Fertigprodukten auch Rohstücke, Produktionsabfall und Halbfabrikate aus Basalt vor (Raddatz 1980), sodass für Klingen aus diesem Material von einer lokalen Produktion auszugehen ist. Die Mehrzahl der Artefakte besteht jedoch aus ortsfremdem Gestein, das nach Diemarden importiert werden musste. Die hier untersuchten Artefakte stammen von Geländebegehungen der letzten Surveykampagnen.²

² Wir bedanken uns herzlich bei K. Grote für die Überlassung der Dechselklingen aus dem Göttinger Raum.

4.2 Makroskopische und mikroskopische Beschreibung des Probenmaterials

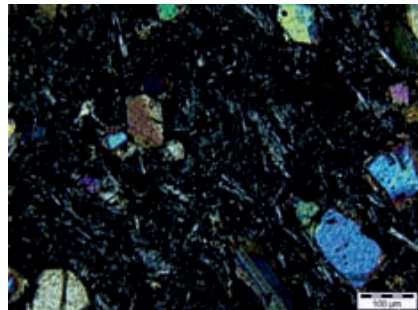
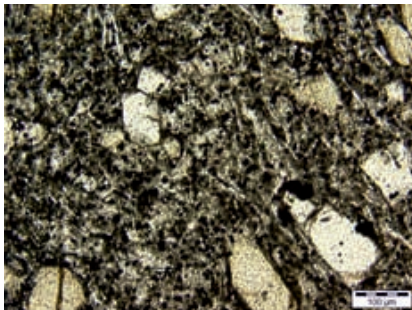
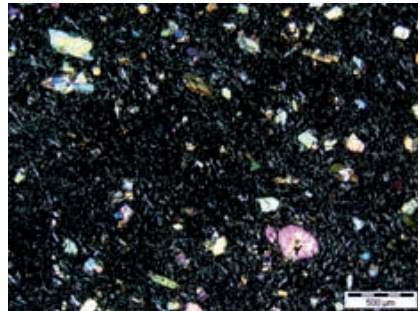
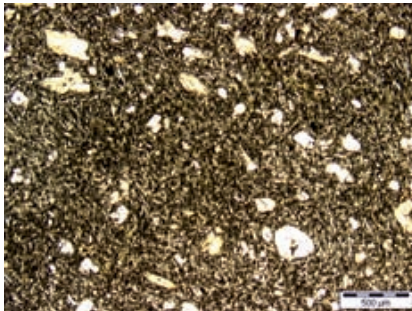


Abb. 3: Dechselklingenfragment 01 (Inv.-Nr. 1635) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 01 (Inv.-Nr. 1635, Abb. 3):

Die flache Dechselklinge ist in der Mitte quer gebrochen, Nacken und Mittelteil sind erhalten. L: 4,9 cm, Gew.: 68 g. Die Oberfläche ist verwitterungsbedingt hellgrau und leicht rau. In der feinkörnigen Grundmatrix sind makroskopisch einzelne größere Minerale sichtbar. Der Dünnschliff zeigt eine kristalline Grundmasse, bestehend aus feinstängeligem Plagioklas mit fein verteiltem opakem Material. Eingesprengt befinden sich große Olivine. Olivintholeiitischer Basalt: Plagioklas: >50%; Olivin: ~30%; opakes Mineral: ~20%; akzessorisch: Pyroxen

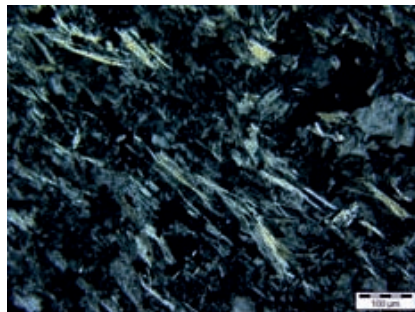
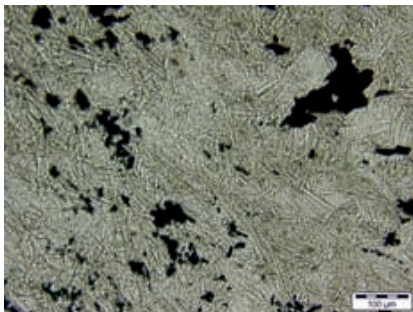
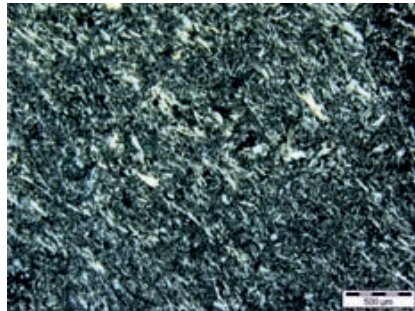
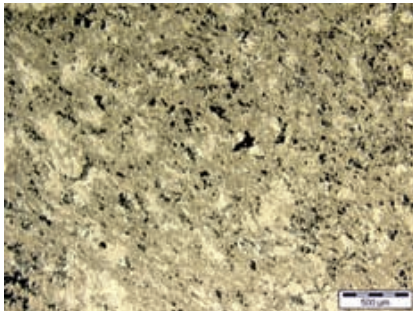


Abb. 4: Dechselklingenfragment 02 (Inv.-Nr. 1636) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 02 (Inv.-Nr. 1636, Abb. 4):

Die flache Dechselklinge ist im Nacken- und Mittelteil erhalten. L: 4,7 cm, Gew.: 50 g. Das graugrüne feinkörnige Gestein weist an der Oberfläche starke Verwitterung auf, einzelne Minerale sind makroskopisch nicht erkennbar. Im Dünnschliff zeigt sich ein feinstkörniges, tendenziell gerichtetes Gefüge aus nadeligem Amphibol (Aktinolith), verwachsen mit stängeligem Feldspat (Albit?). Unregelmäßig verteilt liegen größere opake Phasen, sowie Nester aus Quarz. Feiner Aktinolith-Hornblendeschiefer: Feldspat: >50%; Amphibol: je nach Abschnitt 20–40 %; opakes Mineral: 10–20%; akzessorisch: Quarz, Chlorit(?)

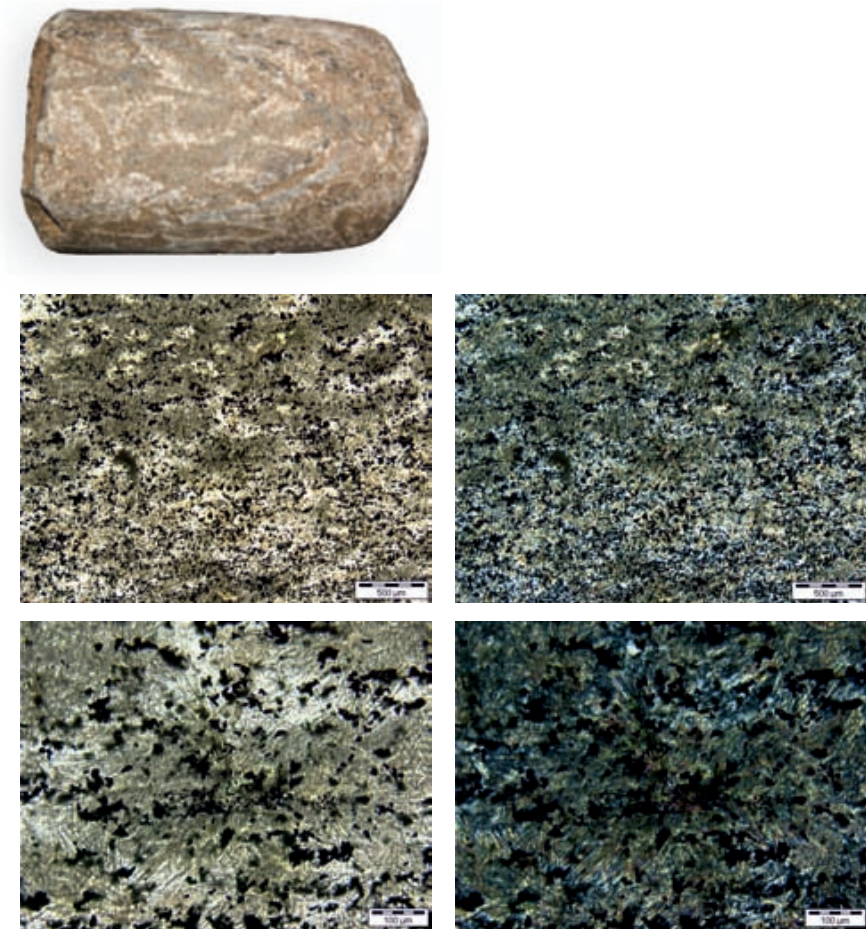


Abb. 5: Dechselklingenfragment 03 (Inv.-Nr. 1640) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 03 (Inv.-Nr. 1640, Abb. 5):

Mittelhohe Dechselklinge im Mittel- und Schneidenteil erhalten. L: 6,4 cm, Gew.: 118 g. Das graugrüne Gestein ist an der Oberfläche stark verwittert, einzelne Minerale sind makroskopisch nicht sichtbar. Der Dünnschliff zeigt ein deutlich gerichtetes, aber nicht lagiges Gefüge aus sehr feinen, radialstrahligen Amphibolen (Aktinolith) mit einer deutlichen Grünfärbung. Eingeschlossen befinden sich kleine Hornblendminerale. Feiner Aktinolith-Hornblendeschiefer: Amphibol: 60–70 %, opakes Mineral: ~20 %, akzessorisch: Quarz, Epidot/(Klino-)Zoisit(?)

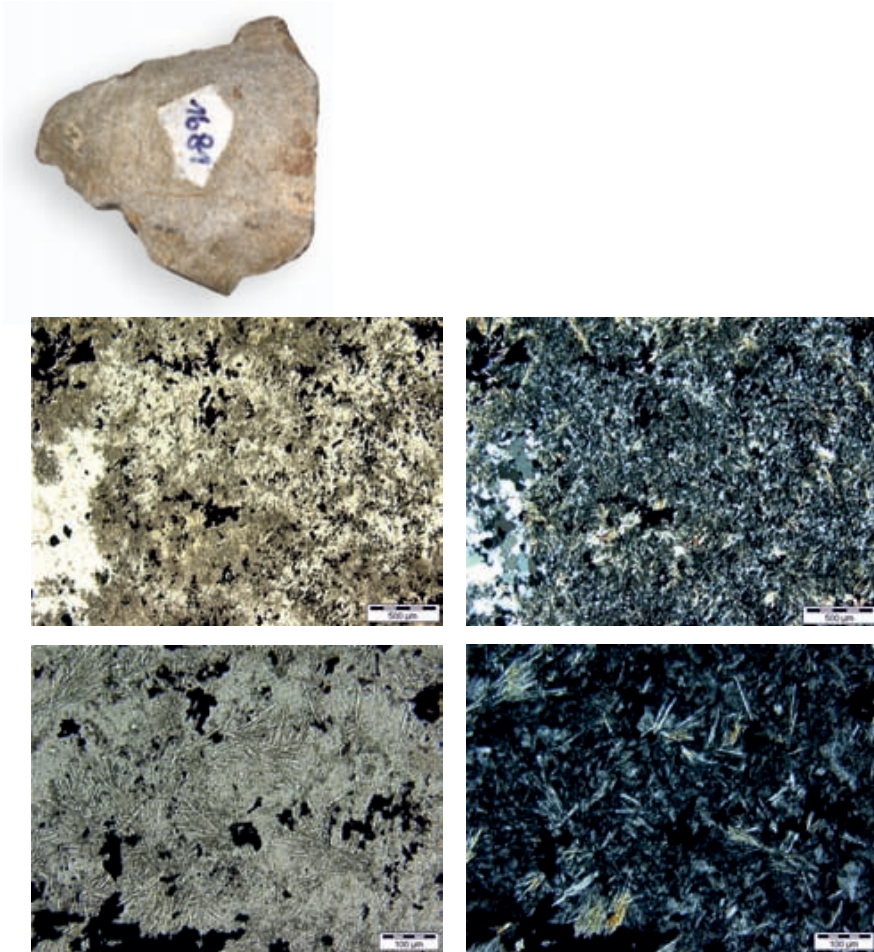


Abb. 6: Dechselklingenfragment 04 (Inv.-Nr. 1681) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 04 (Inv.-Nr. 1681, Abb. 6):

Fragment des mittleren Oberteils einer Dechselklinge. L: 5,8 cm, Gew.: 34 g. Das hellgrau-grüne Gestein ist an der Oberfläche stark verwittert. Der Dünnschliff zeigt ein unregelmäßiges Gefüge mit lokal konzentrierten radialstrahlenden Amphibolen (Aktinolith), Quarzen und sehr hellem feinkörnigem Material (Feldspat[?]). Die opake Phase hat auffällig große, aber auch feine Körner, die in allen Bereichen auftreten.

Feiner Aktinolith-Hornblendeschiefer: Amphibol: 30–50 %, Feldspat(?): 20–30 %, opakes Mineral: <15 %, Quarz: <15 %

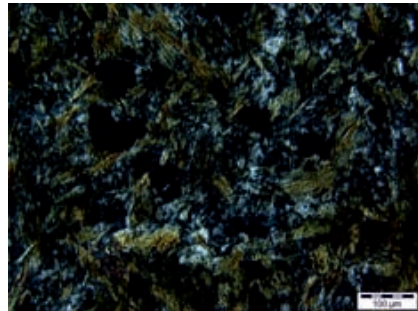
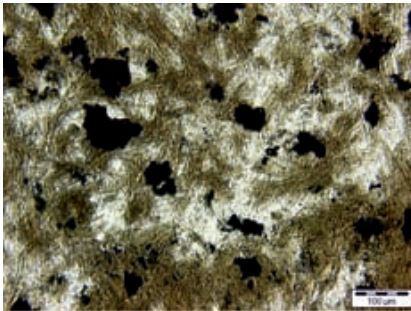
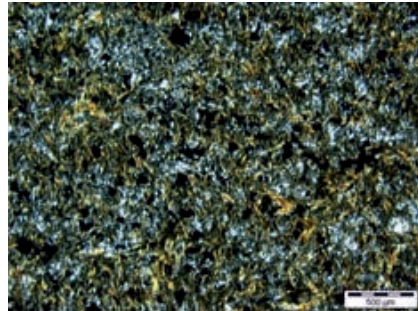
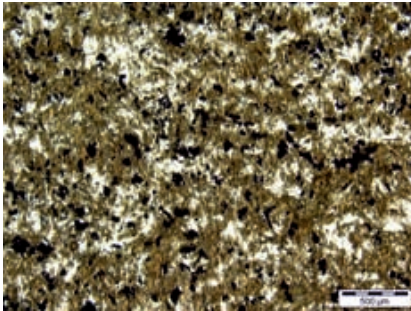


Abb. 7: Dechselklingenfragment 05 (Inv.-Nr. 1678) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 05 (Inv.-Nr. 1678, Abb. 7):

Dechselfragment, nicht näher bestimmbar, L: 5,3 cm, Gew.: 30 g. Das hellgrau-grüne Gestein ist an der Oberfläche stark verwittert. Der Dünnschliff zeigt ein sehr unregelmäßiges, ungerichtetes Gefüge. Hauptbestandteil ist Amphibolit (Aktinolith) in einem zickzackartigen Muster, dazwischen relativ grobe Körner der opaken Phase sowie feinkörniger Feldspat (Albit[?]).

Feiner Aktinolith-Hornblendeschiefer: Aktinolith: ~60 %, Feldspat: ~10–20 %, opakes Mineral: ~10–15 %, akzessorisch: Quarz

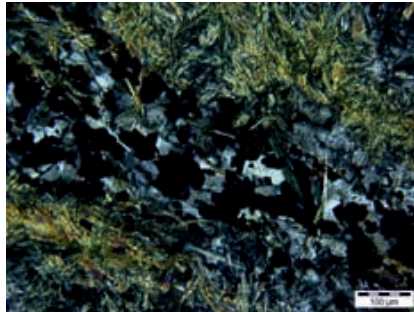
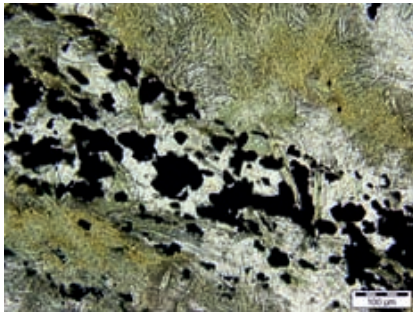
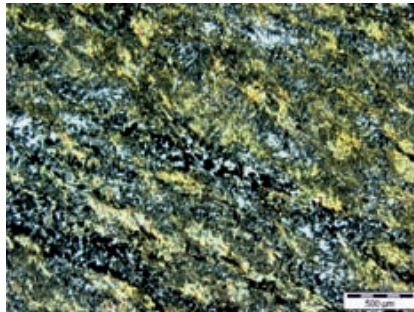
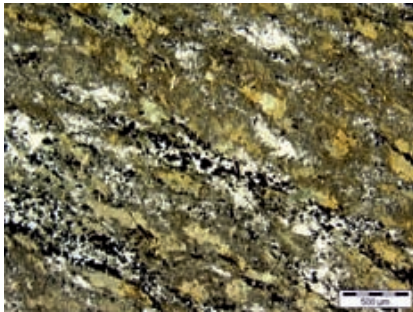


Abb. 8: Dechselklingenfragment 06 (Inv.-Nr. 1680) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 06 (Inv.-Nr.1680, Abb. 8):

Nackenfragment einer mittelhohen Dechselklinge, L: 2,1 cm, Gew.: 32 g. Im Gefüge wechseln sich dunkle und helle Minerale ab, die Oberfläche des graugrünen Gesteins ist wenig verwittert. Der Dünnschliff zeigt ein deutlich lagiges Gefüge mit Streifen von feinen Körnern der opaken Phase. Dazwischen liegen radialstrahlige Amphibole (Aktinolith) mit Ansammlungen von Quarz.

Grober Aktinolith-Hornblendeschiefer: Aktinolith: >60%, opakes Mineral: <20%, Quarz: <20%

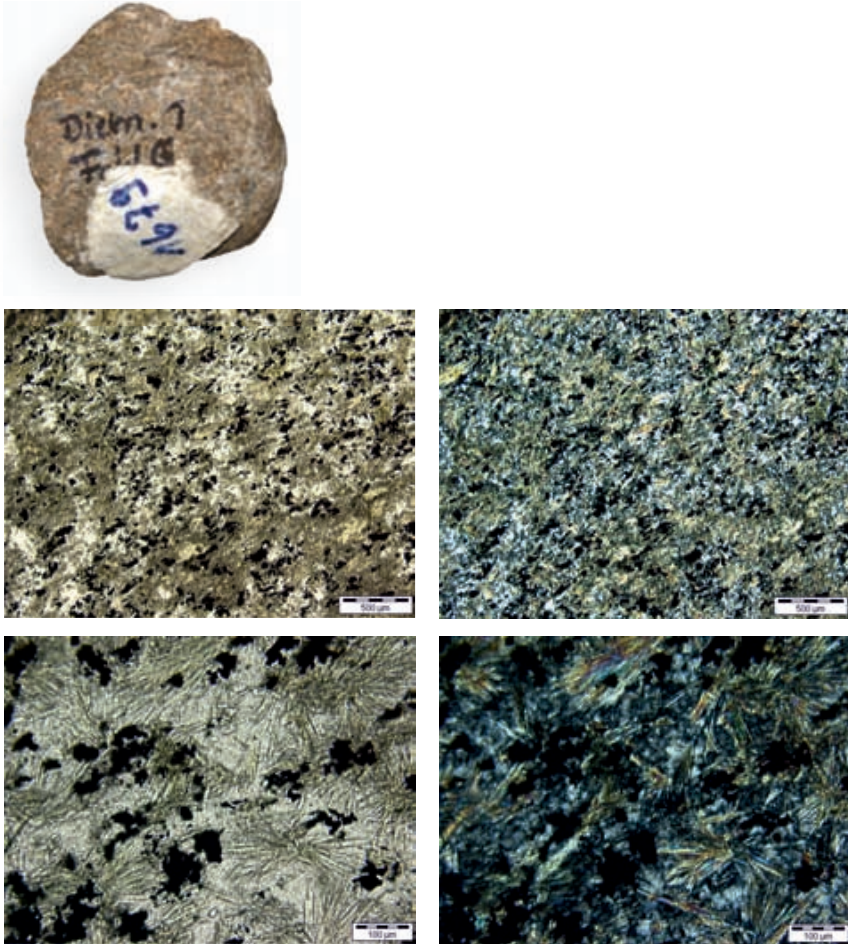


Abb. 9: Dechselklingenfragment 08 (Inv.-Nr. 1679) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 08 (Inv.-Nr. 1679, Abb. 9):

Bruchstück der oberen Nackenpartie einer Dechselklinge, L: 3,4 cm, Gew.: 22 g. Im feinkörnigen, graugrünen Gestein wechseln sich helle und dunkle Minerale ab. Der Dünnschliff zeigt ein sehr gleichmäßiges aber ungerichtetes Gefüge. Er besteht aus feinfaserigem bis filzigem, wirrstrahlendem Amphibol (grün), verwachsen mit feinkörnigen, stark undulierenden Quarzen und eventuell Feldspat. Eingestreut sind etwas größere Körner der opaken Phase.

Aktinolith-Hornblendeschiefer: Amphibol: ~70 %, opakes Mineral: ~15 %, helles Mineral (Quarz und Feldspat[?]): ~15%

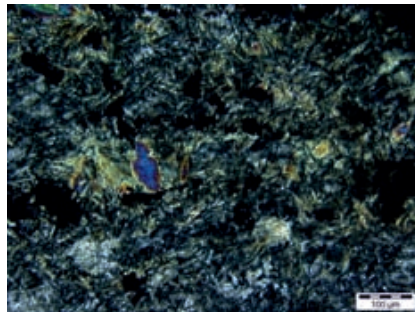
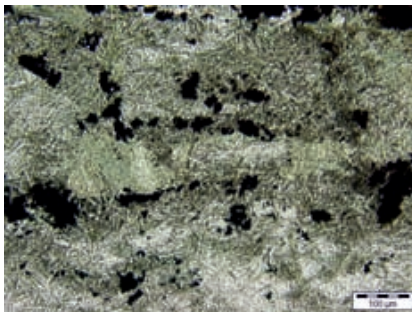
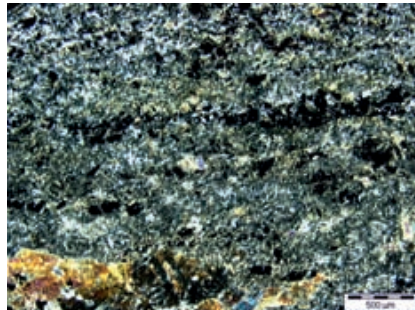
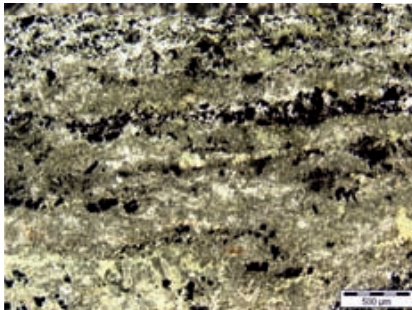


Abb. 10: Dechselklingenfragment 09 (Inv.-Nr. 2447) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 09 (Inv.-Nr. 2447, Abb. 10):

Schneidenfragment einer flachen Dechselklinge, L: 5,8 cm, Gew.: 32 g. Im feinkörnigen Gefüge des graugrünen Gesteins überwiegen dunkle Minerale. Die Oberfläche ist wenig bis mäßig verwittert. Der Dünnschliff zeigt ein deutlich lagiges Gefüge mit fest durchlaufenden Streifen aus opaken Mineralkörnern im Wechsel mit wirrstrahligem faserig bis filzigem Amphibol, verwachsen mit feinen, hellen Körnern (Quarz oder Feldspat). Dazwischen liegen gröbere Epidote.

Albit-Epidot-Aktinolithschiefer(?): Amphibol: >60 %, opakes Mineral: ~20 %, helle Phase: ~10–20 % (Albit[?] oder Quarz), Epidot: ~10 %

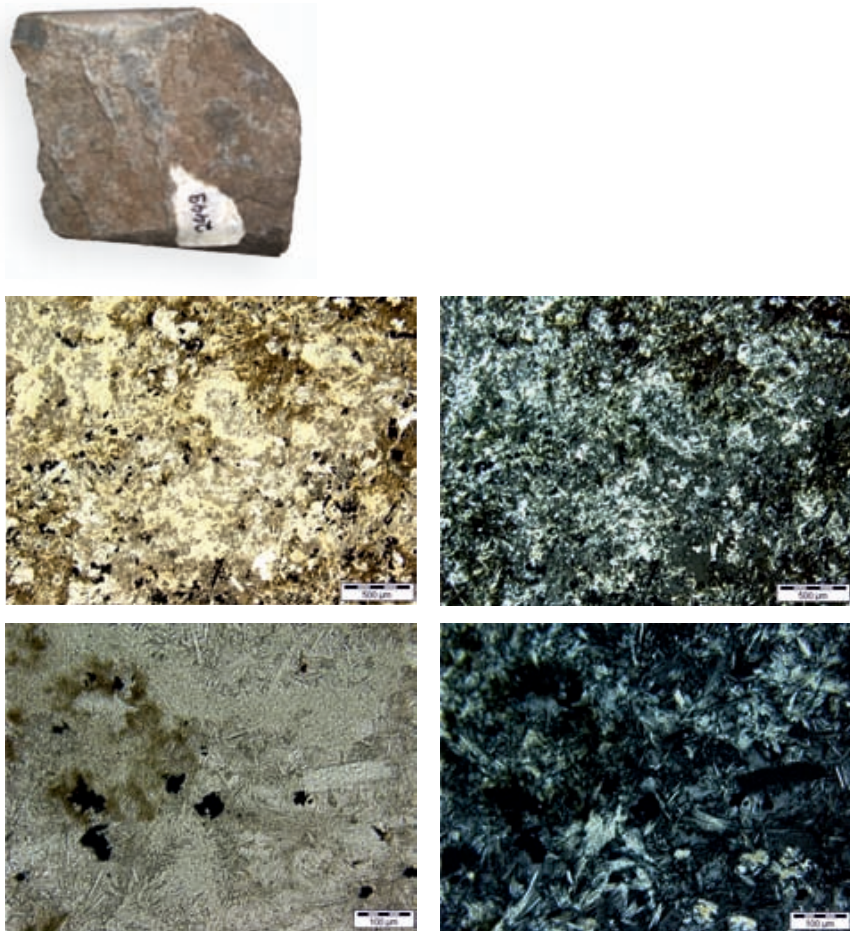


Abb. 11: Dechselklingenfragment 11 (Inv.-Nr. 2449) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 11 (Inv.-Nr. 2449, Abb. 11):

Bruchstück des Mittelteils einer flachen Dechselklinge, L: 5,4 cm, Gew.: 104 g. Die Oberfläche des graugrünen Gesteins ist stark verwittert, makroskopisch sind keine Minerale zu unterscheiden. Der Dünnschliff zeigt ein sehr unregelmäßiges Gefüge mit stark chloritisierten Abschnitten sowie solchen, in denen der ursprüngliche Amphibol vorliegt. Sowohl Chlorit als auch Amphibol sind von feinfaseriger bis filziger, wirrstrahliger Gestalt. Eingestreut zeigt sich unregelmäßig die opake Phase. Zoisit-Chlorit-Amphibolschiefer: Amphibol: ~40 %, Chlorit: ~25 %, Zoisit: ~5–15 %, opake Phase: ~10–15 %

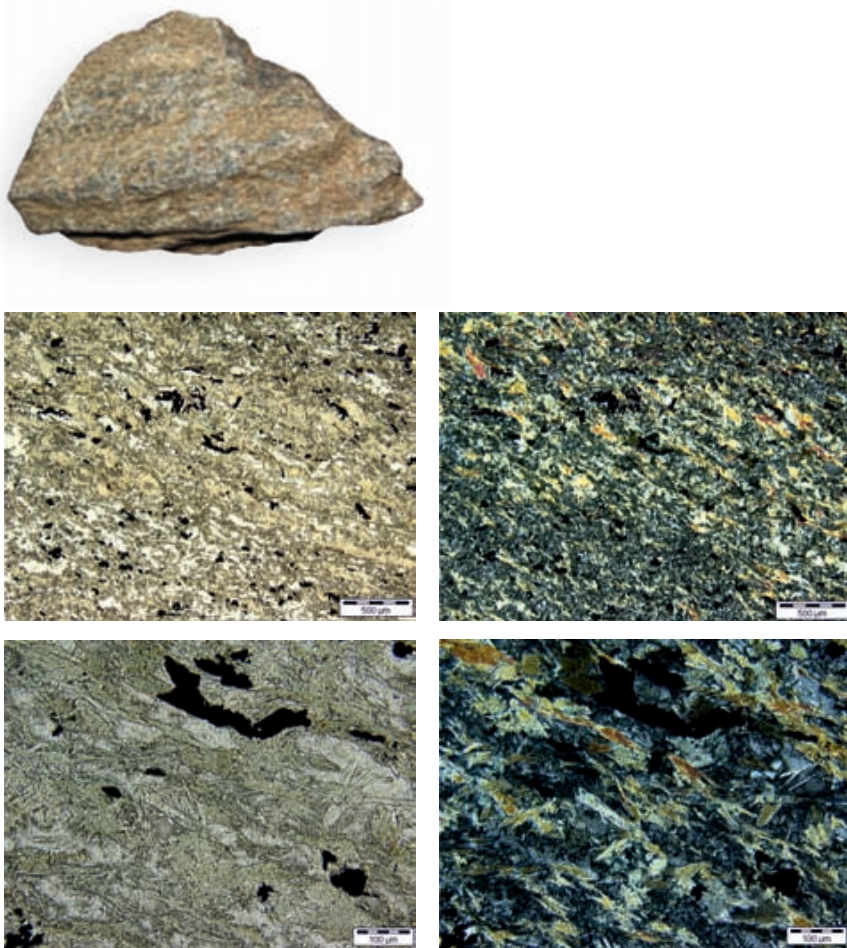


Abb. 12: Dechselklingenfragment 12 (Inv.-Nr. 2450) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 12 (Inv.-Nr. 2450, Abb. 12):

Dechselfragment, nicht weiter bestimmbar L: 4,3 cm, Gew.: 14 g. Im graugrünen feinkörnigen Gestein wechseln sich helle und dunkle Minerale ab. Der Dünnschliff zeigt ein gerichtetes Gefüge aus einer stängeligen Amphibolphase und einer Albit-Quarzphase zuzüglich relativ grober, leicht unregelmäßig eingestreuter opaker Mineralkörner. Feinkörniger Aktinolith-Hornblendeschiefer: Amphibol: ~80%; Albit-Quarzphase: ~10–15%, opake Phase: ~5–10%

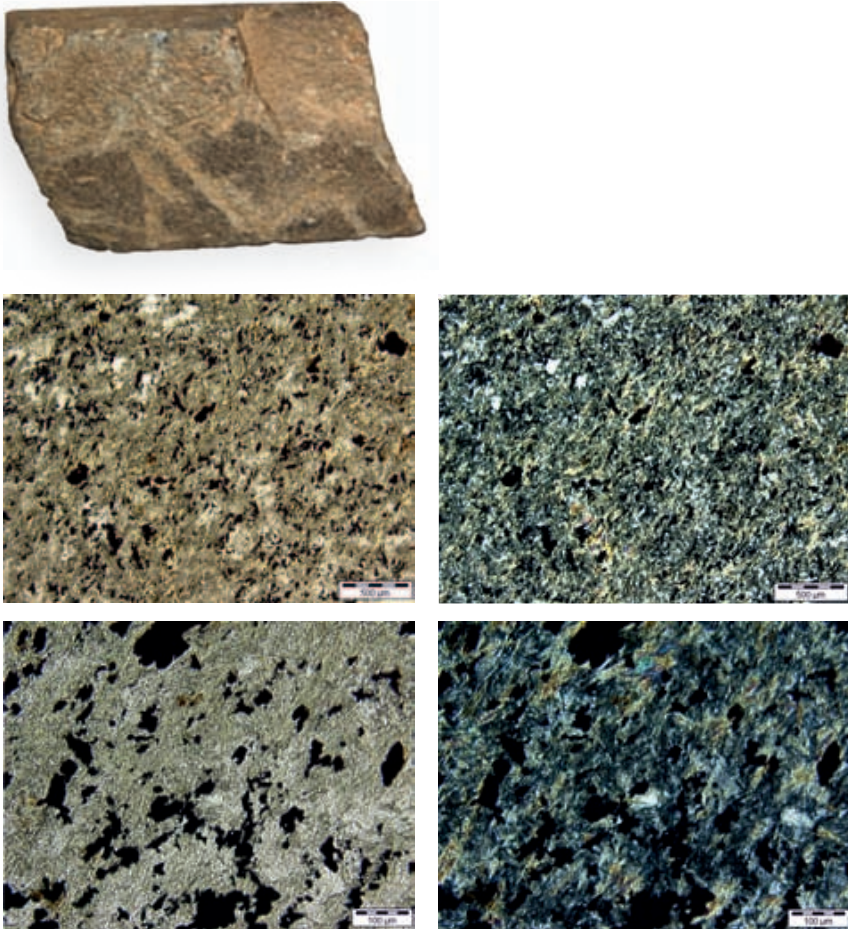


Abb. 13: Dechselklingenfragment 13 (Inv.-Nr. 10002 NO-Bereich) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 13 (Inv.-Nr.10002 NO-Bereich, Abb. 13):

Mittelteil einer mittelhohen Dechselklinge L: 5,3 cm, Gew.: 78 g. Die Oberfläche des grau-grünen Gesteins ist mäßig bis stark verwittert, einzelne Minerale sind nicht erkennbar. Der Dünnschliff zeigt ein regelmäßiges aber ungerichtetes Gefüge aus stängeligem Amphibol, dazwischen Albit, Quarz und fein verteilte opake Mineralkörner. Epidot-Albitschiefer(?): Epidot: >60 %, Albit-Quarzphase: ~20 %, opake Phase: ~10–20 %, akzessorisch: Klinozoisit(?)

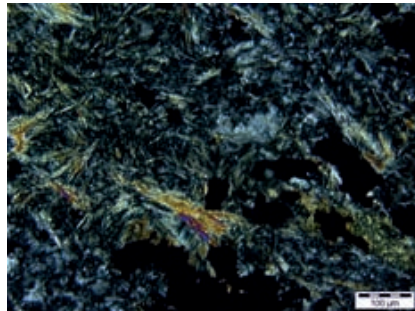
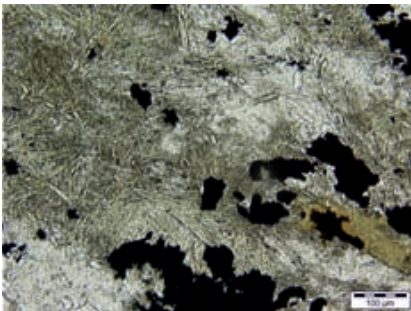
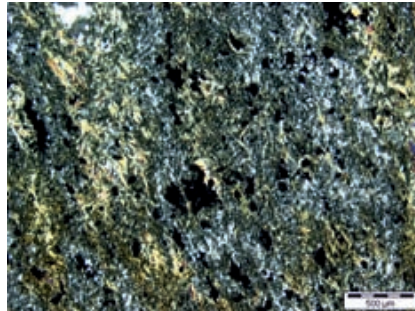
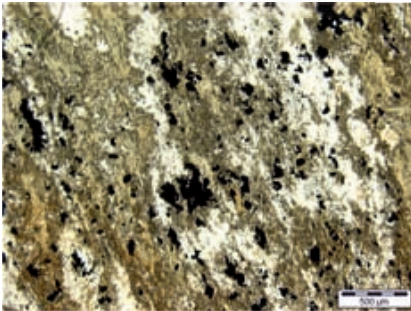


Abb. 14: Dechselklingenfragment 14 (Inv.-Nr. 10003 Feld J/G2-4) und Dünnschliff in 50- und 200-facher Vergrößerung unter linearem und gekreuztem Licht

Probe 14 (Inv.-Nr. 100003 Feld J/G2-4, Abb. 14):

Schneidenfragment nicht weiter bestimmbar, L: 6,2 cm, Gew.: 96 g. Makroskopisch lassen sich im insgesamt graugrünen Gestein grünliche von helleren Partien unterscheiden, welche ihrerseits von grünen Mineralstrahlen durchzogen sind. Der Dünnschliff zeigt ein relativ grobes, unregelmäßiges Gefüge aus nadelig-wirstrahligem Amphibol, verwachsen mit Hornblende. Vereinzelt gibt es hell dominierte Quarzphasen.

Aktinolith-Hornblendeschiefer: Amphibol: ~60 %, Albit-Quarzphase: ~15–25 %, opake Phase: ~5–15 %, akzessorisch: Epidot(?), Quarznester

4.3 Zusammenfassung der petrographischen Untersuchungen

Eine der untersuchten Proben (09) besteht aus einem olivintholeiitischen Basalt, die übrigen aus Metamorphiten, die sich im Mineralbestand und in der Gefügestruktur größtenteils sehr ähneln. Hauptminerale sind Amphibol (überwiegend strahlige Aktinolith), die 40–70 % des Mineralbestandes ausmachen und Plagioklas mit Gehalten von ca. 10–20 %. Hinzu kommen opake Minerale in etwa den gleichen Anteilen (10–20 %) und Quarz, dessen Gehalt stärker variiert. Lediglich in Probe 11 wurden anstelle der Plagioklasse Chlorite und Zoisite in höheren Anteilen vorgefunden. Die meisten Proben sind feinkörnig mit gleich- bis unregelmäßigem Gefüge, gelegentlich ist auch eine Richtung insbesondere der opaken Minerale erkennbar. Diese sind aber häufiger noch in unregelmäßig großen Körnern im Gefüge verstreut. Ein deutlich lagiges Gefüge weisen lediglich die Proben 06 und 09 auf.

Für die Durchführung der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalysen (WD-RFA) wurden Proben im Umfang von ca. 5 g Gesteinsmaterial mit einer Gesteinsmühle (Pulverisette) zermahlen. Anschließend wurden Schmelztabletten mit (kl. 63 μm) 600 mg Probensubstanz/600 mg Lithiumtriboraterborat hergestellt. Die Messungen erfolgten mit einem automatischen wellenlängendispersiven Röhrenspektrometer MagixPRO der Firma Panalytical mit Probenwechsler PW 2540 VCR, Rh-Anode.

Auf diese Weise konnten die zehn Hauptelemente SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O und P_2O_5 sowie 15 Spurenelemente V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Y, La, Ce, Pb und Co bestimmt werden (Tab. 1). Kobalt ist in dieser Studie nicht weiter berücksichtigt, da hierfür eine Kontamination des Pulvermaterials durch die Gesteinsmühle nicht ausgeschlossen werden kann. Die Nachweisgrenzen für Natrium und Magnesium liegen bei 0,01 Gew. % und für die übrigen Hauptelemente unterhalb dieses Wertes. Aus den Konzentrationen der Hauptelemente wurde Natrium ausgeschlossen, da dieses Element mit der P-ED-RFA nicht gemessen und deshalb für den Vergleich nicht verwendet werden kann. Die Gewichtsprozent (Gew. %) der übrigen 9 Hauptelemente wurden auf 100 % normiert.

Acht der untersuchten Proben weisen eine starke Homogenität in ihrer geochemischen Zusammensetzung auf und liegen entsprechend in der Matrix der Elementplots jeweils dicht beieinander (Abb. 15 u. 16). Deutlich andere Elementkonzentrationen sind erwartungsgemäß in der Basaltprobe 01 vorhanden. Höhere MnO- und Fe_2O_3 -Konzentrationen sind für die Proben 09 und 11 zu verzeichnen. Probe 11 zeichnet sich zudem durch niedrigere SiO_2 - und Al_2O_3 - sowie höhere K_2O - und P_2O_5 -Werte aus. Bei den beiden vergleichsweise quarzreichen Proben 04 und 06 sind erwartungsgemäß etwas höhere SiO_2 -Anteile gegen niedrigere CaO-Anteile (Probe 04), beziehungsweise Fe_2O_3 -Anteile (Probe 06) enthalten.

Bei den Spurenelementen liegen die Nachweisgrenzen von Ce und La bei 20 ppm, von Ba und Nd bei 10 ppm. Die restlichen Spurenelemente haben Nachweisgrenzen von weniger als 5 ppm. Die ermittelten Elementkonzentrationen der Proben liegen generell weit oberhalb der Nachweisgrenzen, sodass das gesamte Spektrum in den Vergleich einbezogen werden kann.

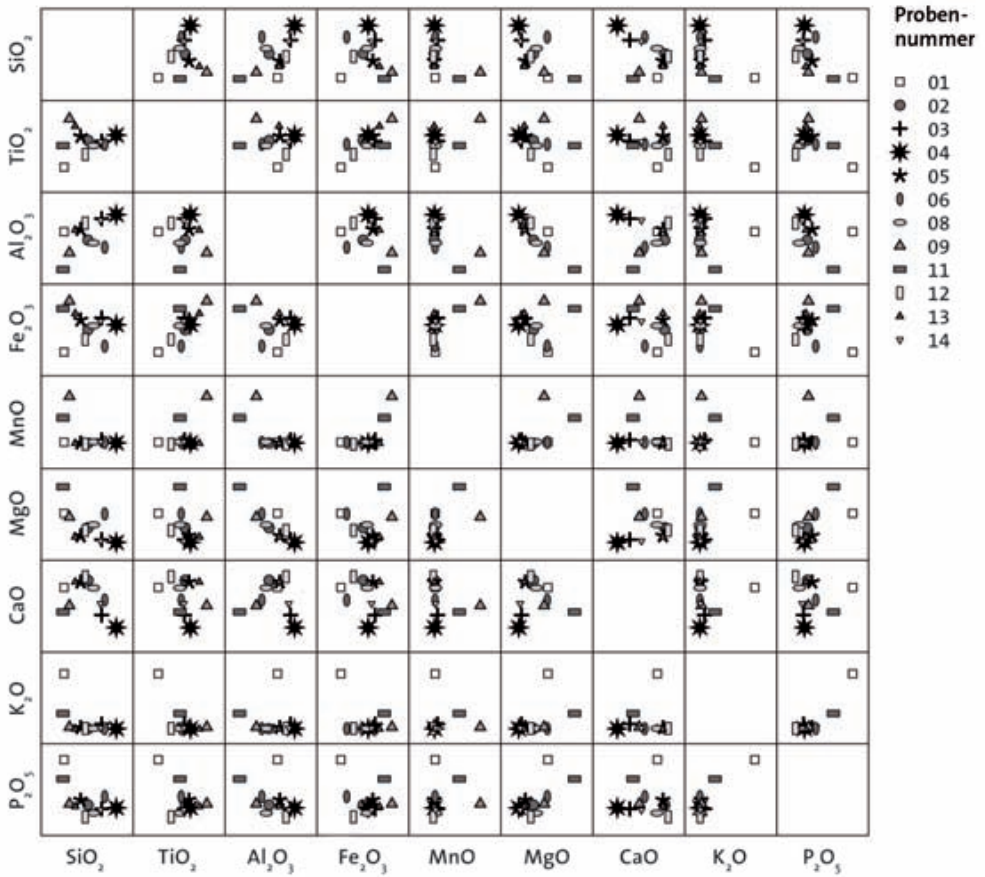


Abb. 15: wd-RFA. Matrix der Hauptelementkonzentrationen

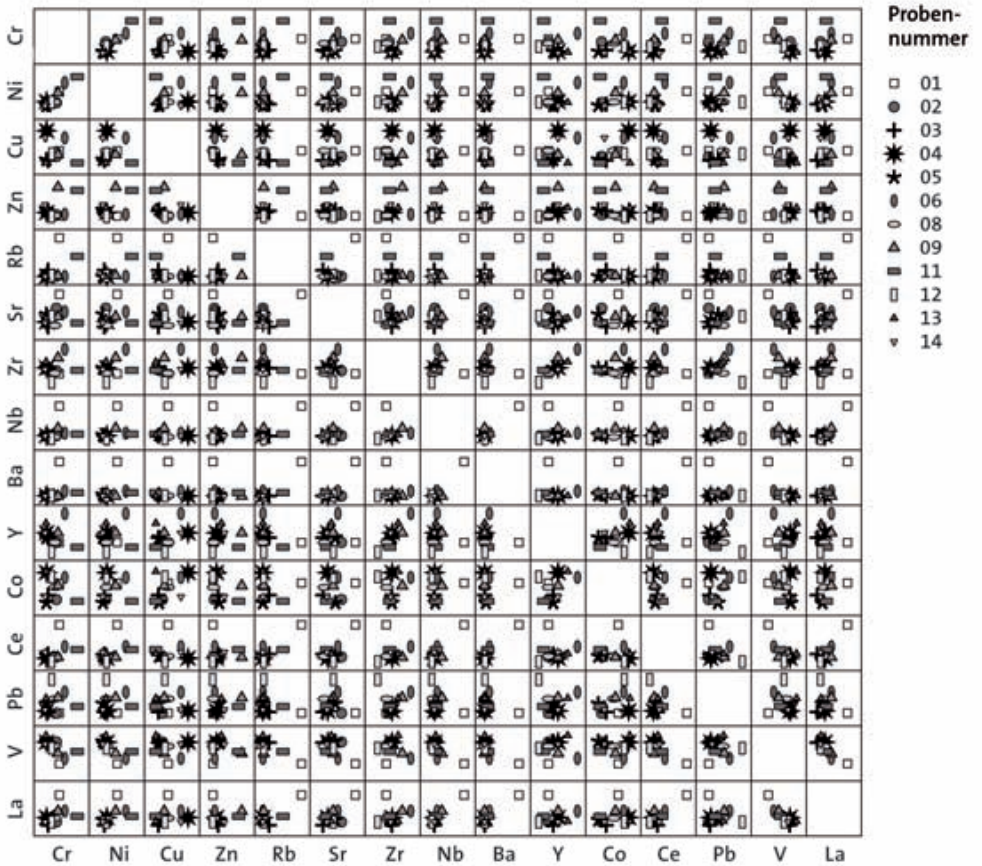


Abb. 16: WD-RFA. Matrix der Spurenelementkonzentrationen

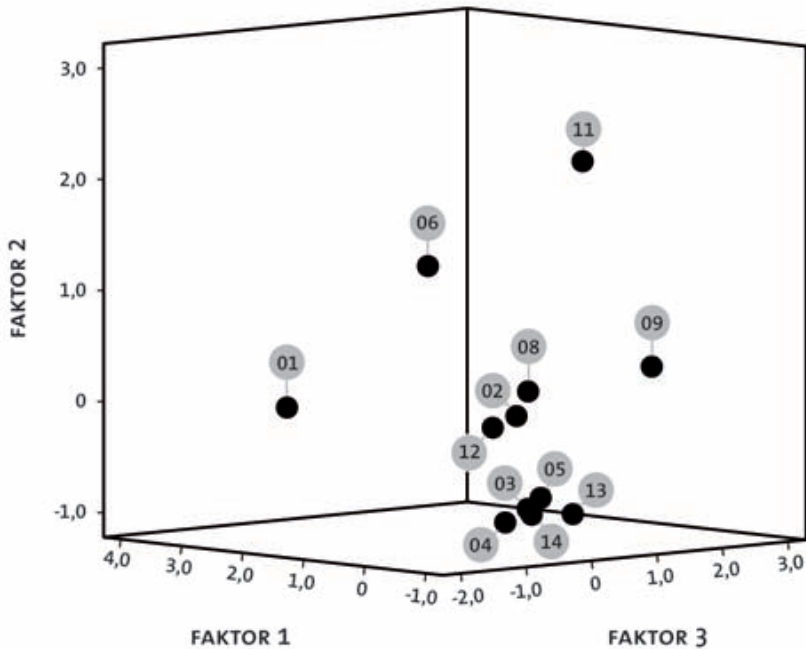


Abb. 17: WD-RFA. Darstellung der Position der 12 Proben im dreidimensionalen Raum der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse

Auch im Bereich der Spurenelemente grenzt sich die Basaltprobe 01 deutlich von den übrigen Proben ab. Die Proben 09 und 11 zeichnen sich durch höhere Zn-Konzentrationen aus, Probe 11 zudem durch einen höheren Rb-Gehalt. Leicht erhöhte Y-, Ni-, Zr-, Ce-, Cr- und Cu-Werte sind in Probe 06 vorhanden, wobei Cu, ebenso wie Pb und Y insgesamt eine vergleichsweise hohe Streuung aufweist.

In der Darstellung der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse (Abb. 17), in die – mit Ausnahme von Kobalt – sämtliche oben angegebenen Haupt- und Spurenelemente eingegangen sind, liegen diese vier Proben (01, 06, 09, 11) ebenfalls nicht bei der sonst homogenen Gruppe der Metamorphite.

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	V	Cr
01	48,84	2,44	13,60	12,63	0,23	9,13	9,95	2,19	0,98	196	265
02	51,08	3,49	12,82	14,01	0,22	7,33	10,52	0,05	0,48	309	218
03	52,36	3,46	14,82	14,75	0,28	5,85	7,80	0,24	0,44	306	89
04	53,72	3,69	15,20	14,33	0,22	5,51	6,83	0,05	0,45	308	67
05	50,39	3,64	13,81	14,62	0,22	6,32	10,37	0,09	0,54	312	64
06	52,64	3,33	12,15	12,99	0,23	9,06	8,97	0,05	0,57	224	349
08	51,59	3,28	12,55	14,26	0,24	7,70	9,92	0,06	0,40	287	195
09	49,35	4,33	11,64	15,80	1,07	8,66	8,54	0,11	0,50	250	244
11	48,75	3,28	10,07	15,32	0,68	12,44	8,05	0,64	0,77	259	543
12	50,83	2,94	14,41	13,41	0,20	7,01	10,79	0,06	0,35	277	145
13	49,89	4,04	13,75	15,02	0,21	6,20	10,38	0,04	0,47	342	58
14	52,25	3,43	14,66	14,54	0,24	5,68	8,70	0,07	0,43	298	43

Tab. 1: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen der 12 untersuchten Proben aus Die-marden (Hauptelemente in Gew. %, auf 100% normiert, Spurenelemente in ppm). Die Proben 07 und 10 sind in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt

Analysen mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Y	La	Ce	Pb
	178	34	127	50	964	234	94	914	30	61	157	8
	75	25	134	0	603	246	33	23	30	19	57	8
	62	19	154	8	123	257	32	28	31	14	66	10
	85	65	145	0	250	258	33	28	32	26	53	12
	49	20	159	0	445	257	34	59	31	22	59	25
	257	54	136	0	511	335	38	150	36	36	89	46
	82	34	130	0	159	236	30	29	30	25	59	34
	165	28	276	1	386	300	48	23	32	36	56	36
	311	15	260	26	220	248	36	109	29	28	80	20
	81	29	125	1	394	198	27	35	28	19	42	69
	77	15	170	0	343	283	35	29	34	20	67	35
	48	54	185	0	229	252	32	25	32	19	72	14

6

ANALYSEN MITTELS PORTABLER ENERGIEDISPERSIVER RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

Die P-ED-RFA wird neben der Untersuchung von Metalllegierungen und Keramik seit mehr als zehn Jahren auch im Bereich der Analyse von lithischen Gegenständen eingesetzt (vgl. z. B. Williams-Thorpe et al. 1999; Carter/Shackley 2007; Craig et al. 2007; zur Entwicklung und Forschungsgeschichte vgl. Williams-Thorpe 2008, 174 ff.). Bereits 1998 wurde das Verfahren in England an neolithischen Steinbeilen positiv evaluiert und die hohe Genauigkeit herausgestellt (Markham/Floyd 1998, 221). In den vergangenen Jahren wurden die portablen Instrumente und hierbei insbesondere die Detektoren intensiv weiterentwickelt. Detaillierte Evaluierungsstudien zur Sensitivität, Präzision und Genauigkeit dieser Geräte in der Anwendung auf Archäomaterialien sind jedoch bislang selten.

6.1 Messinstrument

Für die Evaluierung des Einsatzes der P-ED-RFA an Gesteinsmaterial wurde für die Messungen an den 12 oben beschriebenen Artefakten ein Röntgenfluoreszenzspektrometer der Firma Thermo Fischer Scientific Niton der Baureihe XL3t He 900S GOLDD (Geometrical Optimized Large Area Drift Detector) des Instituts für Archäologische Wissenschaften der Goethe-Universität Frankfurt am Main verwendet. Als Anregungsquelle dient im Instrument eine Röntgenröhre mit Ag-Anode (50 kV/2 w/100 µA maximal). Die von der Probe emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung wird mit einem Silizium-Drift-Detektor (SDD) detektiert. Dieser hat eine Fläche von 25 mm² und eine Zählrate (output) von ca. 180.000 cps (counts per second). Die Auflösung beträgt ca. 160 eV (Elektronenvolt). Für alle Messungen kam der NITON-spezifische Messmodus »Mining/Mineralien Cu/Zn« zur Anwendung. Dieser ist für silikatische Matrices unter besonderer Berücksichtigung der Elemente Kupfer und Zink vorgesehen. Die Grundkalibrierung für den Miningmodus erfolgt von Seiten des Herstellers beziehungsweise der Vertreiberfirmen über die Fundamentalparameter an Messungen von Reinelementstandards. Auf eine zusätzliche Feinkalibration des Instruments, wie diese für die Anwendung bei Keramik eingesetzt wird (Helfert et al. 2011, 6 f.), wurde hier zunächst

verzichtet. Eine solche Kalibration sollte erst basierend auf den Ergebnissen dieser Studie entwickelt werden. Mit der Konfiguration des oben genannten Instruments waren an den Steinartefakten zum Zeitpunkt der Durchführung der Messserie 9 Haupt- und 16 Spurenelemente messbar. Hierzu zählen Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P, Cl, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, La, Ce.

6.2 Sensitivität

In Tabelle 2 werden die vom Gerätehersteller für das XL3t He 900S GOLDD mit Ag-Anode und optionaler Heliumspülung bekannt gegebenen Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente in einer SiO_2 -Matrix aufgeführt. Die Nachweisgrenze ($\text{LOD} = \text{limit of detection}$) wurde dabei entsprechend der IUPAC-Konvention als 3σ -Wert errechnet. Für jeden Primärstrahlfilter wurden 60 Sekunden Messzeit zugrunde gelegt. Die Angaben sind als mg/Kg (ppm) angegeben. Zu bemerken ist, dass die analytische Bestimmungsgrenze ($\text{LOQ} = \text{limit of quantification}$, 10σ -Wert) das 3,3-fache der Nachweisgrenze beträgt. An komplexen Proben kann sich die Nachweisgrenze einzelner Elemente, besonders bei Überlagerungen von Peaks, verschlechtern. Hinzu kommt, dass die Nachweisgrenzen für die Elemente Mg, Al, Si, P und S auch stark von der Probengeometrie und der Handhabung des Instruments abhängen. Für die in dieser Studie durchgeführten Analysen sind die genannten Elemente jedoch wichtig zur Beurteilung der Matrix. Anhand der Compton-Streuung wird von der Geräte-Software ein robuster Wert für den Matrixanteil, die sog. Balance (BAL), berechnet. Dieser wird in einem Bereich mittlerer Röntgenenergie gemessen und von der Software mit den unmittelbar bei ihren niedrigen Energien gemessenen Matrix-Anteilen von Mg, Al, Si, P, S etc. korreliert.

6.3 Durchführung der Messungen

Die Messungen an den Artefakten wurden in einem geschlossenen Raum bei einer Zimmertemperatur von 20–25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40–50 % durchgeführt. Die Schnitt- und Oberflächen der bereits im Vorfeld der Studie mit Wasser gereinigten Stücke waren an der Luft getrocknet, und die Artefakte vor den Messungen in Kunststoffbeuteln aufbewahrt. Bei den unmittelbar auf der Oberfläche durchgeführten Messungen wurde

darauf geachtet, dass das im Durchmesser 8 mm große Messfenster auf gut gereinigten Stellen aufsaß und nicht etwa durch Bodenlagerung verursachte Anhaftungen mitgemessen wurden. Eine Messzeit betrug jeweils insgesamt 360 Sekunden, wobei in Abhängigkeit der vier Messfilter folgende Einstellungen getroffen wurden: Mainfilter 90 Sekunden, Highfilter 90 Sekunden, Lowfilter 60 Sekunden und Lightfilter 120 Sekunden (vgl. hierzu ausführlicher Böhme/Helfert 2010, 19).

Für die Evaluierung der P-ED-RFA wurden in einem ersten Schritt an jedem Artefakt zunächst drei Messungen an unterschiedlichen Stellen der frischen Schnittflächen, die im Labor durch die Materialentnahme entstanden sind, durchgeführt. Daraufhin erfolgten jeweils sechs Messungen an unterschiedlichen Stellen der Gesteinsoberfläche und im Anschluss eine Messung an der für die WD-RFA angefertigten Schmelztablette. Von vier Proben waren Restpulvermengen vorhanden, die ebenfalls mittels P-ED-RFA analysiert wurden. Zur Ermittlung der Wiederholpräzision erfolgten an einer Probe über Nacht 50 Messungen an derselben Messstelle unter gleichen Messbedingungen. Außerdem wurden an dieser Probe weitere 14 Messungen an unterschiedlichen Stellen der Gesteinsoberfläche durchgeführt, um zu prüfen, ob sich durch weitere Messungen die Repräsentativität der Messergebnisse für den Gesamtchemismus des Steins erhöht. Insgesamt erfolgten 204 Messungen von jeweils sechs Minuten Dauer an zwei Tagen.

6.4 Zufällige Messabweichung

Die zufällige Messabweichung wird vom Niton XL3t 900S GOLDD unmittelbar während der Messung ermittelt und im Instrument neben der gemessenen Elementkonzentration angezeigt (vgl. Tab. 3a und b Error-Werte). Sie enthält zunächst den rein zählstatistischen Beitrag zur Ergebnisunsicherheit. Dieser errechnet sich als die Quadratwurzel der gemessenen Netto-Impulszahl (der Röntgenquanten) für das jeweilige Element und wird als Standardabweichung (σ) angegeben. In einem Folgeschritt wird über die Fundamentalparameter-Kalibrierung auch eine Überlappungs- und Matrix-Korrektur (Absorptions- und Fluoreszenz-Korrektur von jedem Element auf jedes Element der Kalibrierung) durchgeführt. Das Instrument errechnet auf diese Weise für jede Probe entsprechend der »scheinbaren« Konzentrationen aller Elemente über eine Formel mit den für die Elementgehalte spezifischen Koeffizienten der Matrixkorrektur in einer Iteration die »wahren (angezeigten)

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

Element	XL3t 900S GOLDD	XL3t 900S-He GOLDD
Ba	50	50
Sb	15	15
Sn	16	16
Cd	8	8
Mo	3	3
Nb	3	3
Zr	3	3
Sr	8	8
Rb	6	6
Bi	3	3
As	5	5
Se	4	4
Au	15	15
Pb	4	4
W	50	50
Zn	6	6
Cu	12	12
Ni	22	22
Co	15	15
Fe	25	25
Mn	30	30
Cr	25	25
V	12	12
Ti	6	6
Ca	70	70
K	250	200
Cl	150	75
S	150	90
P	600	450
Si	-/-	-/-
Al	2000	750
Mg	2,50 %	0,25 %

Tab. 2: Nachweisgrenzen für einzelne Elemente beim Einsatz des Niton XL3t 900S mit und ohne Heliumspülung (nach Angaben des Herstellers); Nachweisgrenzen (LOD) 3σ , mg/Kg, (60s/Filter)

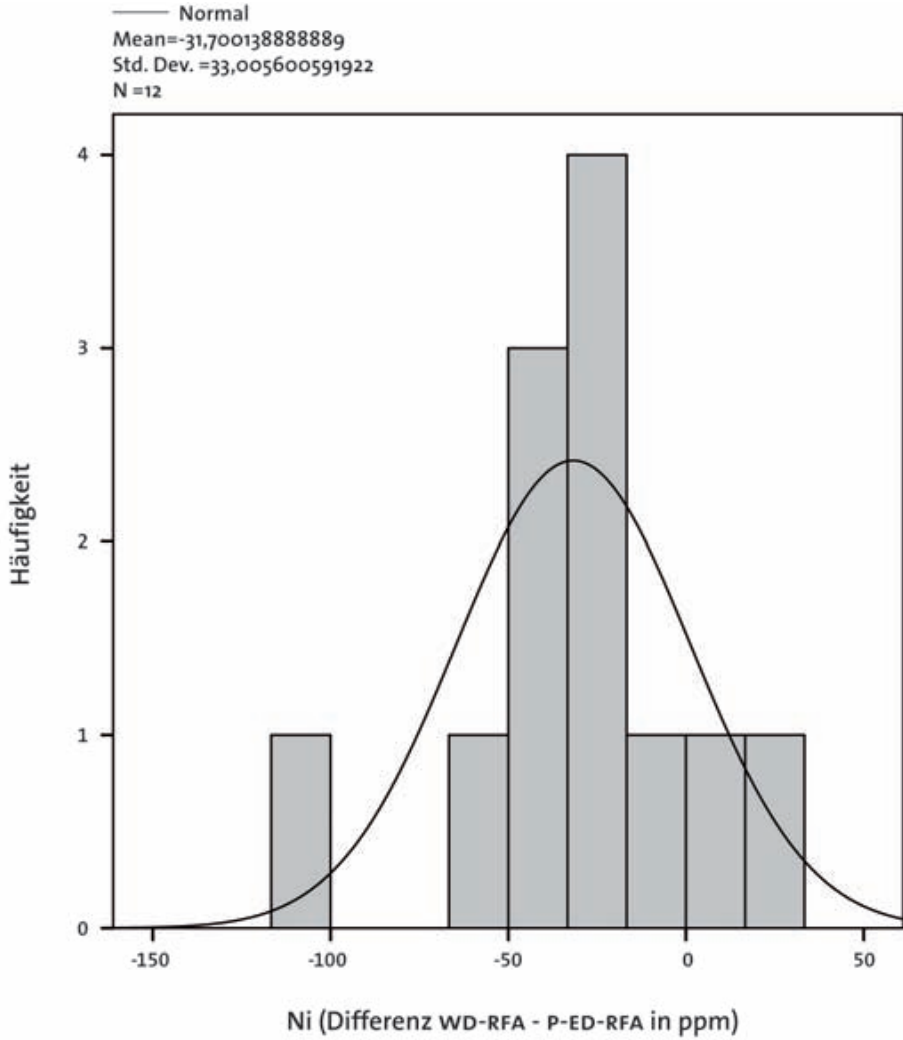


Abb. 18: Häufigkeitsverteilung der Differenzen zwischen WD-RFA und P-ED-RFA für das Element Nickel

Elementkonzentrationen«. Nach der zu Grunde gelegten Formel und mit den für diese Messung spezifischen Fundamentalparameter-Koeffizienten wird nun die oben genannte zählstatistische Abweichung (σ) für jedes Element so lange berechnet, bis der zählstatistische Fehler jedes Elements auf die Errechnung des Elementgehalts jedes anderen Elements berücksichtigt ist. Dadurch ergibt sich für jedes Element ein Resultat und ein Fehler (σ), der nicht nur von der Zählstatistik dieses Elements, sondern auch vom Einfluss der Zählstatistik aller anderen Elemente abhängt.

6.5 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision kennzeichnet ein Messverfahren durch die Betrachtung des Übereinstimmungsgrades zwischen Ergebnissen unabhängiger Messungen an demselben Messobjekt (Probe). Hierbei gilt die wichtige Bedingung, dass die Messungen (a) mit demselben Messverfahren (b) vom selben Bearbeiter (c) mit demselben Instrument (d) am selben Ort (e) unter denselben Versuchsbedingungen (f) mit Wiederholung der Messungen innerhalb kurzer Zeitintervalle geschehen.

Für die Bewertung der Wiederholpräzision des in der Studie verwendeten Analysators (s. o.) wurde Probe 14 (Feld J/G2-4) 50-mal hintereinander gemessen. Die Dechselklinge wurde dabei ohne Unterbrechungen fortwährend gemessen. Zur Evaluierung wurden für die erfassten Elemente die statistischen Kennwerte Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient berechnet (vgl. Tab. 3). Dabei dient der Variationskoeffizient (in %) als vergleichendes Maß für die Beurteilung der zufälligen Messabweichung der einzelnen Elemente.

Einen Variationskoeffizienten um und unter 4 % zeigen die Elemente Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, K, P, V, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ce, La und Cl. Die höchste Messabweichung weist neben den Elementen Cu und As, die nur vereinzelt messbar waren, Ni mit 15 % auf. Dies ist wie bei den Elementen Rb (12 %), Mg (14 %) und Pb (11 %) darauf zurückzuführen, dass sich die gemessenen Konzentrationen nahe an der verfahrensbedingten Nachweisgrenze befinden. Cr und Ba weisen einen Variationskoeffizienten von rund 7 % auf. Wie die sechs genannten Elemente als Beispiel zeigen, ist im Vorfeld einer Auswertung von Analysedaten, die mittels P-ED-RFA erhoben wurden, kritisch deren Wiederholpräzision zu prüfen, da diese zusammen mit dem zählstatistischen Fehler einen großen Einfluss auf die Überlagerung beziehungsweise Trennbarkeit von geochemischen Gruppen haben können. Bei zu

großer Messabweichung sind die entsprechenden Elemente nicht weiter für eine Auswertung verwendbar.

6.6 Systematische Messabweichungen

Neben der Präzision wird die Qualität der erhobenen Daten auch von der Genauigkeit der Messungen beeinflusst. Die Genauigkeit eines Messverfahrens wird anhand der systematischen Messabweichung geprüft, die definiert ist als Abweichung des Erwartungswertes vom wahren Wert (vgl. DIN 1319-1). Anhand des Vergleichs der Messserien, die mittels WD-RFA und P-ED-RFA an denselben 12 Proben erfolgten, werden systemisch bedingte Messabweichungen zwischen den beiden Verfahren nachweisbar. Systematische Abweichungen haben einen Betrag, sind einseitig gerichtet und können durch entsprechende Rechenverfahren korrigiert werden. Da im Mittelpunkt der Untersuchung die Qualität von Oberflächenmessungen mittels P-ED-RFA stand, wurden die Mittelwerte aus den jeweils sechs Analysen pro Dechselklinge den Ergebnissen der WD-RFA gegenübergestellt.

Zunächst galt es jeweils die Hauptelemente zu normieren, indem die Summe der Elemente SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O und P_2O_5 auf 100 % gesetzt wurde. Dies erfolgte getrennt für die Mittelwerte der drei am frischen Schnitt gemessenen und die Mittelwerte der an der Oberfläche gemessenen Stellen, sowie für die Ergebnisse der WD-RFA. Für den genauen Vergleich wurden im Anschluss von den Werten der WD-RFA-Messungen die jeweils korrespondierenden Werte der P-ED-RFA subtrahiert. Darüber wurde der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung bestimmt. Mit dem Mittelwert liegt ein Maß für die Genauigkeit und mit der Standardabweichung ein Maß für die Streuung der systematischen Messabweichungen vor (Tab. 4). Während die Werte für Mangan eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen, gibt es für die anderen Elemente stärkere systematische Abweichungen, was am Beispiel von Nickel aufgezeigt werden soll. Für die voneinander subtrahierten Werte wurde eine Häufigkeitsverteilung (Abb. 18) erstellt. In dem Fall, dass mit beiden Verfahren die gleichen Konzentrationen bestimmt werden, müsste das Maximum der Verteilung bei null liegen. Wie weit das Maximum von null abweicht, zeigt der Mittelwert an (im Beispiel für Nickel $-31,7$ ppm). Wenn für die Werte eine Normalverteilung vorliegt und sich das Maximum nicht bei null befindet, kann dies mathematisch korrigiert werden, sodass die Werte in Übereinstimmung gebracht werden können. Mit

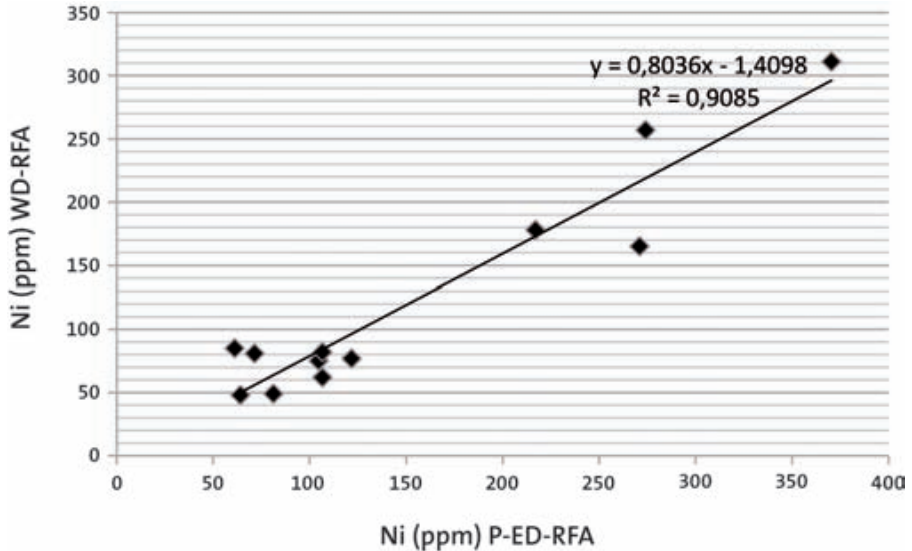


Abb. 19: Korrelation zwischen den Messwerten der WD-RFA und P-ED-RFA für das Element Nickel

der Berechnung der Korrelationsgeraden aus den gegenübergestellten Elementkonzentrationen beider Analyseverfahren kann zukünftig eine Korrektur/Kalibrierung des Analysators speziell für Messungen an Gesteinsoberflächen erfolgen (Abb. 19 als Beispiel für Nickel). Voraussetzung dafür ist eine Linearität zwischen den Referenzdaten und den Messwerten. Die Streuungen der Messwerte aus dem Vergleich der WD-RFA mit der P-ED-RFA liegen zwischen 3 % für Silicium und 32 % für Kalium. Über 40 % weisen Rubidium (48 %), Strontium (58 %), Blei (175 %) und Kupfer (226 %) auf. Als Ursache für die hohen Streuungen, hinter denen zufällige Messabweichungen stehen, kommen Kontaminationen auf den Dechseloberflächen, Verwitterung derselben, eine heterogene Mineralverteilung im Gestein und Messungen von einzelnen Elementen nahe an der Nachweisgrenze in Betracht. Im Fall des Elements Kupfer ist ein extremer Wert bei Probe 09 von 220 ppm verantwortlich. Wie die Analyse der systematischen Messabweichungen zeigt, sind bei der folgenden Auswertung der unterschiedlichen Messreihen aufgrund des großen Einflusses der zufälligen Messabweichungen besonders die Elemente Kupfer und Blei kritisch zu betrachten.

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Si	Si Error	Ti	Ti Error	Al	Al Error	Fe	Fe Error
14-WM-1	257509	645	20440	65	102688	1893	98355	204
14-WM-2	257273	631	20613	66	103354	1855	98636	206
14-WM-3	258174	628	20758	67	101841	1811	98784	207
14-WM-4	257947	640	20460	66	103916	1879	98395	208
14-WM-5	260338	642	20575	66	103146	1868	98665	210
14-WM-6	260722	650	20486	66	107257	1976	98425	204
14-WM-7	261338	660	20578	66	106504	1990	98194	209
14-WM-8	261830	653	20566	66	107979	1990	98661	207
14-WM-9	263608	640	20547	66	111168	1983	98533	208
14-WM-10	264389	631	20701	66	107518	1892	98573	208
14-WM-11	263783	672	20469	66	107787	2059	98349	206
14-WM-12	265315	624	20731	67	112597	1945	98761	208
14-WM-13	265883	625	20716	67	111730	1932	98481	208
14-WM-14	266264	625	20618	66	110031	1910	98448	206
14-WM-15	266923	642	20607	66	113501	2029	98851	208
14-WM-16	267648	639	20662	66	116727	2067	98821	208
14-WM-17	266619	640	20641	67	111709	1989	98477	208
14-WM-18	267502	641	20711	67	113943	2032	98547	207
14-WM-19	267888	641	20695	66	113548	2022	98817	206
14-WM-20	268192	643	20675	67	114265	2032	98529	209
14-WM-21	267938	632	20663	67	116587	2027	98669	209
14-WM-22	269299	643	20746	66	111075	1990	98496	208
14-WM-23	267482	644	20733	67	114269	2039	98418	210
14-WM-24	267942	649	20561	67	113696	2025	98446	217
14-WM-25	269323	649	20711	67	110666	1992	98838	213
14-WM-26	268687	642	20759	67	114378	2038	98538	206
14-WM-27	268446	645	20740	66	115315	2056	98560	211
14-WM-28	269838	646	20785	67	110431	1981	99119	212
14-WM-29	269620	629	20836	66	118719	2057	98688	207
14-WM-30	267777	659	20622	67	113067	2070	98423	212
14-WM-31	268493	611	20787	67	115880	1928	98546	209
14-WM-32	269152	642	20771	67	113324	2027	98806	207
14-WM-33	268839	660	20769	67	115005	2112	98595	209
14-WM-34	269203	647	20783	66	113335	2034	98772	211

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

	Mn	Mn Error	Mg	Mg Error	Ca	Ca Error	K	K Error	P	P Error
	1719	28	55365	6359	53261	146	5217	67	1827	42
	1626	28	69356	6340	53426	147	5185	67	1805	40
	1702	29	51392	6086	53540	149	4992	67	1732	39
	1714	29	52795	6226	53445	149	5063	67	1731	40
	1678	29	47327	6178	53465	148	5081	67	1846	41
	1663	28	65503	6528	53543	148	5283	68	1691	41
	1762	29	61183	6566	53735	149	5151	67	1771	42
	1660	28	63404	6522	53365	148	5172	67	1723	41
	1763	29	65678	6376	53417	148	5160	68	1832	41
	1692	29	55432	6144	53813	149	5196	68	1830	40
	1714	29	58072	6703	53601	148	5063	67	1785	43
	1696	29	77582	6308	53674	149	4927	67	1822	39
	1645	28	68043	6213	54042	150	5222	68	1812	39
	1701	28	63171	6166	53761	149	5194	68	1817	39
	1761	29	68409	6458	53887	148	5317	68	1880	41
	1730	29	83069	6577	53709	149	5119	67	1765	40
	1714	29	62544	6343	53875	150	5150	68	1850	41
	1770	29	71824	6481	53843	149	5154	68	1875	41
	1693	28	63004	6381	53851	148	5205	68	1818	41
	1725	29	66217	6407	53793	150	5203	68	1865	41
	1765	29	74478	6375	53920	150	5061	67	1884	40
	1753	29	59966	6356	53888	149	5128	67	1789	41
	1780	29	71551	6481	53975	150	5098	68	1780	41
	1795	30	65180	6391	53868	151	5061	67	1785	41
	1730	29	54846	6325	53871	150	5198	68	1795	41
	1687	28	65006	6415	54095	150	5137	68	1806	41
	1750	29	68233	6463	53866	148	5108	67	1909	41
	1720	29	48965	6248	54274	151	5164	68	1811	41
	1694	29	84229	6479	54270	149	5150	67	1825	40
	1727	29	61921	6535	53782	150	4981	67	1891	42
	1715	29	68657	6033	54154	150	5161	68	1892	39
	1705	28	63473	6415	54177	150	5247	68	1815	41
	1771	29	66491	6636	54012	150	5227	68	1764	42
	1667	29	60651	6404	53993	149	5114	67	1881	41

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Si	Si Error	Ti	Ti Error	Al	Al Error	Fe	Fe Error
14-WM-35	268157	642	20672	66	116981	2088	98394	205
14-WM-36	269725	629	20726	67	113780	1970	98977	211
14-WM-37	270202	636	20782	66	119461	2095	98559	206
14-WM-38	268495	638	20567	67	116892	2057	98239	208
14-WM-39	268866	645	20741	67	122568	2176	98764	208
14-WM-40	268810	645	20843	67	112452	2009	98594	211
14-WM-41	269560	640	20837	66	116714	2074	98754	207
14-WM-42	269557	657	20713	67	116506	2120	98442	212
14-WM-43	269146	656	20923	67	115488	2115	98770	206
14-WM-44	270431	649	20898	67	119918	2159	98557	205
14-WM-45	268601	644	20762	67	113804	2023	98572	211
14-WM-46	268735	643	20677	67	112334	2005	98714	210
14-WM-47	269708	643	20793	67	115108	2045	98680	210
14-WM-48	268677	645	20715	67	114157	2041	98645	209
14-WM-49	269854	642	20832	67	112296	2012	98662	207
14-WM-50	269498	630	20779	67	115417	2006	98761	208
Mittelwert	266784	642	20696	67	112617	2010	98606	208
σ	3662	11	111	0	4581	76	183	2
VarK %	1,37	1,68	0,54	0,67	4,07	3,79	0,19	1,17
VarK %*	0,24		0,32		1,79		0,21	

Tab. 3a: Wiederholungsmessung an Probe 14 aus Diemarden (Niedersachsen), Messwerte und statistische Kennzahlen. Messwerte in parts per million (ppm)

* Durchschnittliche zählstatistische Messabweichung

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

	Mn	Mn Error	Mg	Mg Error	Ca	Ca Error	K	K Error	P	P Error
	1699	28	80412	6610	53793	149	5072	68	1937	42
	1725	29	66998	6242	53948	150	5116	68	1837	40
	1732	29	76259	6490	54053	148	5103	67	1910	41
	1740	29	76906	6478	54176	150	5141	68	1845	41
	1732	29	89445	6743	54236	150	5172	68	1883	42
	1723	29	57442	6329	53969	149	5074	67	1796	41
	1738	29	79285	6569	54388	149	5089	67	1744	40
	1725	29	76142	6688	53825	151	5232	68	1851	42
	1734	29	67184	6638	54289	150	5184	68	1818	42
	1680	28	82198	6734	54240	150	5220	68	1858	42
	1726	29	61913	6356	53988	150	5130	68	1890	41
	1730	29	61173	6358	54105	150	5222	68	1825	41
	1752	29	63840	6394	54343	151	5129	68	1818	41
	1776	29	64023	6423	54387	151	5178	68	1836	41
	1718	29	67922	6458	54231	150	5098	68	1925	42
	1703	29	69186	6309	54265	149	5161	68	1802	40
	1720	29	66467	6415	53908	149	5144	68	1826	41
	36	0	9221	162	287	1	74	1	54	1
	2,08	1,49	13,87	2,53	0,53	0,68	1,45	0,79	2,97	2,10
	1,68		9,65		0,28		1,31		2,24	

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Cl	Cl Error	V	V Error	Cr	Cr Error	Ni	Ni Error
14-WM-1	150	3	159	6	224	14	52	10
14-WM-2	153	3	160	6	221	15	63	10
14-WM-3	153	3	151	6	218	15	54	10
14-WM-4	153	3	167	6	214	15	54	10
14-WM-5	156	3	162	6	205	15	62	10
14-WM-6	148	3	162	6	225	15	65	10
14-WM-7	154	3	169	6	221	15	58	10
14-WM-8	159	3	156	6	214	15	76	10
14-WM-9	151	3	164	6	224	14	65	10
14-WM-10	156	3	156	6	229	15	63	10
14-WM-11	157	3	155	6	223	15	62	10
14-WM-12	153	3	152	6	199	15	63	10
14-WM-13	154	3	159	6	217	15	57	10
14-WM-14	163	3	159	6	209	15	70	10
14-WM-15	162	3	166	6	199	15	61	10
14-WM-16	160	3	174	6	251	15	69	10
14-WM-17	156	3	156	6	216	15	66	10
14-WM-18	158	3	148	6	219	15	80	10
14-WM-19	158	3	169	6	207	15	52	10
14-WM-20	159	3	163	6	227	15	61	10
14-WM-21	160	3	161	6	201	15	58	10
14-WM-22	155	3	162	6	240	14	77	10
14-WM-23	155	3	151	6	200	15	62	10
14-WM-24	160	3	160	6	227	15	42	10
14-WM-25	158	3	159	6	207	15	75	10
14-WM-26	159	3	160	6	193	15	76	10
14-WM-27	155	3	158	6	200	15	80	10
14-WM-28	155	3	161	6	221	15	62	10
14-WM-29	159	3	165	6	235	15	48	10
14-WM-30	159	3	164	6	221	15	48	10
14-WM-31	157	3	153	6	185	15	58	10
14-WM-32	157	3	158	6	197	15	54	10
14-WM-33	154	3	154	6	193	15	55	10
14-WM-34	158	3	158	6	196	15	62	10

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

	Cu	Cu Error	Zn	Zn Error	As	As Error	Rb	Rb Error	Sr	Sr Error
	17	5	192	4	0	3	4	1	195	2
	13	5	192	4	5	2	5	1	197	2
	14	5	180	4	5	2	5	1	195	2
	0	9	179	4	9	2	4	1	195	2
	10	5	186	4	8	2	3	1	193	2
	0	9	181	4	7	2	4	1	194	2
	0	9	180	4	7	2	4	1	197	2
	0	9	180	4	6	2	4	1	198	2
	0	9	179	4	0	4	4	1	195	2
	13	5	178	4	6	2	4	1	195	2
	0	9	188	4	6	2	4	1	196	2
	12	5	179	4	5	2	5	1	195	2
	10	5	177	4	7	2	5	1	196	2
	0	9	191	4	10	2	5	1	197	2
	0	9	184	4	8	2	4	1	197	2
	14	5	177	4	5	2	5	1	196	2
	0	9	187	4	7	2	4	1	194	2
	0	9	178	4	7	2	4	1	196	2
	0	9	177	4	6	2	3	1	196	2
	0	9	183	4	5	2	5	1	198	2
	0	9	186	4	5	2	5	1	197	2
	0	9	184	4	6	2	4	1	195	2
	0	9	181	4	0	4	4	1	194	2
	0	9	184	4	5	2	4	1	196	2
	0	9	180	4	7	2	4	1	199	2
	0	9	176	4	7	2	4	1	195	2
	0	9	186	4	5	2	5	1	193	2
	0	9	180	4	0	4	5	1	197	2
	12	5	187	4	7	2	5	1	193	2
	13	5	180	4	5	2	4	1	196	2
	0	9	176	4	6	2	4	1	196	2
	17	5	181	4	6	2	5	1	197	2
	0	9	176	4	6	2	5	1	197	2
	0	9	181	4	5	2	4	1	195	2

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Cl	Cl Error	V	V Error	Cr	Cr Error	Ni	Ni Error
14-WM-35	153	3	153	6	219	15	43	10
14-WM-36	162	3	161	6	199	15	52	10
14-WM-37	158	3	158	6	228	15	74	10
14-WM-38	158	3	156	6	208	15	67	10
14-WM-39	152	3	161	6	227	15	60	10
14-WM-40	158	3	149	6	210	15	54	10
14-WM-41	156	3	161	6	238	15	61	10
14-WM-42	160	3	152	6	214	15	67	10
14-WM-43	159	3	149	6	214	15	55	10
14-WM-44	157	3	157	6	235	15	68	10
14-WM-45	160	3	159	6	207	15	54	10
14-WM-46	160	3	167	6	216	15	65	10
14-WM-47	160	3	160	6	236	15	55	10
14-WM-48	157	3	152	6	203	15	72	10
14-WM-49	156	3	156	6	208	15	43	10
14-WM-50	159	3	160	6	200	15	57	10
Mittelwert	157	3	159	6	215	15	61	10
σ	3	0	6	0	14	0	9	0
VarK %	2,03	2,07	3,55	0,64	6,56	1,19	15,17	1,20
VarK %*	1,87		3,53		6,87		16,02	

Fortsetzung Tabelle 3b:

Proben-Nr.	Y	Y Error	Zr	Zr Error	Nb	Nb Error	Ba	Ba Error
14-WM-1	31	1	268	2	33	1	274	19
14-WM-2	31	1	267	2	34	1	287	18
14-WM-3	30	1	271	2	34	1	279	18
14-WM-4	31	1	265	2	34	1	275	18
14-WM-5	31	1	266	2	34	1	300	18
14-WM-6	31	1	267	2	34	1	278	18
14-WM-7	32	1	265	2	32	1	259	18

*Durchschnittliche zählstatistische Messabweichung

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

	Cu	Cu Error	Zn	Zn Error	As	As Error	Rb	Rb Error	Sr	Sr Error
	0	9	184	4	5	2	4	1	196	2
	15	5	189	4	7	2	4	1	197	2
	0	9	179	4	0	4	4	1	194	2
	0	9	186	4	5	2	4	1	194	2
	15	5	190	4	6	2	5	1	196	2
	0	9	180	4	5	2	4	1	194	2
	15	5	177	4	6	2	4	1	196	2
	0	9	180	4	6	2	5	1	196	2
	0	9	183	4	4	2	4	1	194	2
	0	9	174	4	7	2	5	1	194	2
	0	9	187	4	6	2	4	1	197	2
	0	9	181	4	0	4	5	1	196	2
	0	9	182	4	5	2	4	1	195	2
	0	9	183	4	5	2	5	1	194	2
	14	5	180	4	0	3	4	1	196	2
	0	9	171	4	8	2	4	1	195	2
	4	8	182	4	5	2	4	1	196	2
	6	2	5	0	2	1	1	0	1	0
	156,54	26,77	2,55	1,41	45,81	30,49	12,13	2,37	0,66	1,22
	188,34		2,29		38,20		14,52		0,78	

La	La Error	Ce	Ce Error	Pb	Pb Error	Bal	Bal Error
330	13	539	16	21	2	400743	8086
375	13	566	16	16	1	385761	8019
341	13	556	16	18	2	404188	7747
355	13	576	16	15	1	401571	7949
351	13	561	16	17	2	404950	7900
349	13	570	16	14	1	382507	8330
358	13	552	16	17	2	386866	8386

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Y	Y Error	Zr	Zr Error	Nb	Nb Error	Ba	Ba Error
14-WM-8	31	1	270	2	33	1	296	18
14-WM-9	32	1	267	2	32	1	279	18
14-WM-10	30	1	267	2	32	1	285	18
14-WM-11	32	1	264	2	32	1	266	18
14-WM-12	30	1	270	2	33	1	257	18
14-WM-13	30	1	264	2	33	1	284	18
14-WM-14	31	1	267	2	33	1	273	18
14-WM-15	30	1	269	2	34	1	235	18
14-WM-16	31	1	271	2	34	1	221	18
14-WM-17	32	1	264	2	32	1	271	18
14-WM-18	31	1	268	2	33	1	268	18
14-WM-19	32	1	266	2	34	1	285	18
14-WM-20	30	1	269	2	33	1	294	18
14-WM-21	30	1	271	2	34	1	272	18
14-WM-22	31	1	269	2	32	1	288	18
14-WM-23	31	1	266	2	33	1	277	18
14-WM-24	31	1	266	2	33	1	244	18
14-WM-25	31	1	269	2	34	1	282	18
14-WM-26	30	1	267	2	32	1	273	18
14-WM-27	31	1	269	2	32	1	261	18
14-WM-28	32	1	267	2	33	1	241	18
14-WM-29	31	1	266	2	33	1	271	18
14-WM-30	31	1	264	2	33	1	257	18
14-WM-31	31	1	267	2	32	1	217	18
14-WM-32	31	1	266	2	33	1	273	18
14-WM-33	31	1	267	2	31	1	276	18
14-WM-34	32	1	268	2	32	1	258	18
14-WM-35	31	1	266	2	32	1	254	18
14-WM-36	31	1	268	2	33	1	242	18
14-WM-37	30	1	266	2	36	1	284	18
14-WM-38	31	1	267	2	33	1	268	18
14-WM-39	31	1	268	2	34	1	252	18
14-WM-40	30	1	268	2	33	1	259	18
14-WM-41	31	1	268	2	35	1	259	19

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

La	La Error	Ce	Ce Error	Pb	Pb Error	Bal	Bal Error
363	13	568	16	17	2	382689	8342
348	13	569	16	23	2	375390	8198
366	13	520	15	16	1	387940	7892
352	13	516	16	16	1	386527	8592
355	13	540	16	17	2	360063	8088
383	13	564	16	16	1	369459	7992
343	13	563	16	14	1	376081	7927
361	13	511	16	17	2	366036	8327
329	13	529	16	18	2	347887	8465
359	13	534	16	18	2	374540	8179
336	13	536	16	15	1	361934	8349
360	13	550	16	17	1	370591	8251
358	13	526	16	19	2	366616	8282
356	13	547	16	17	2	356119	8242
355	13	552	16	18	2	374914	8198
362	13	518	16	17	2	362052	8358
329	13	508	15	16	2	368856	8266
335	13	534	16	16	2	380139	8172
347	13	529	16	15	1	367021	8299
342	13	531	16	16	2	363180	8363
343	13	517	16	20	2	385051	8094
344	13	520	16	19	2	342117	8367
336	13	488	15	20	2	372969	8449
360	13	524	16	16	2	361959	7822
361	13	532	16	18	2	368666	8289
343	13	544	16	17	2	364677	8586
347	13	535	16	16	2	371755	8290
323	13	513	16	20	2	350097	8523
333	13	510	16	16	2	364373	8065
350	13	517	16	21	2	349057	8422
346	13	542	16	18	2	353145	8371
358	13	556	16	19	2	333676	8737
363	13	528	16	18	2	376438	8195
350	13	523	16	16	1	349007	8469

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Y	Y Error	Zr	Zr Error	Nb	Nb Error	Ba	Ba Error
14-WM-42	31	1	265	2	32	1	246	18
14-WM-43	32	1	270	2	32	1	261	18
14-WM-44	30	1	265	2	34	1	295	18
14-WM-45	30	1	267	2	34	1	276	18
14-WM-46	31	1	271	2	33	1	284	18
14-WM-47	31	1	267	2	33	1	247	18
14-WM-48	31	1	268	2	33	1	247	18
14-WM-49	30	1	267	2	34	1	288	18
14-WM-50	31	1	266	2	33	1	226	18
Mittelwert	31	1	267	2	33	1	267	18
σ	1	0	2	0	1	0	20	0
VarK %	1,94	1,45	0,72	1,36	2,58	1,20	7,37	0,41
VarK %*	2,25		0,77		2,45		6,88	

Tab. 3b: Wiederholungsmessung der Spurenelemente an Probe 14 aus Diemarden (Niedersachsen), Messwerte und statistische Kennzahlen. Messwerte in parts per million (ppm)

* Durchschnittliche zählstatistische Messabweichung

Analysen mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

La	La Error	Ce	Ce Error	Pb	Pb Error	Bal	Bal Error
335	13	533	16	18	2	353171	8638
347	13	540	16	18	2	362612	8590
333	13	522	16	16	1	342105	8717
345	13	559	16	18	2	370725	8232
338	13	512	15	19	2	372569	8214
353	13	490	15	18	2	365987	8289
336	13	507	16	17	2	367805	8309
352	13	561	16	18	2	364554	8312
349	13	511	16	15	1	360670	8164
349	13	535	16	17	2	369356	8267
12	0	22	0	2	0	15835	223
3,51	0,59	4,02	0,77	10,53	2,05	4,29	2,70
3,66		2,92		8,73		2,24	

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probe	Mittelwert	Median	σ	% Stabw. vom mittleren Gehalt
SiO ₂	3,52	3,20	1,48	3,12
TiO ₂	-0,21	-0,15	0,36	9,75
Al ₂ O ₃	-0,85	-0,39	1,56	11,05
Fe ₂ O ₃	-2,30	-2,07	0,96	5,75
MnO	-0,03	-0,04	0,05	13,81
MgO	-1,84	-1,78	1,47	15,65
CaO	2,37	2,18	1,24	18,12
K ₂ O	-0,77	-0,66	0,34	32,08
P ₂ O ₅	0,10	0,11	0,10	23,35
V	116,13	131,98	42,88	26,06
Cr	-192,90	-197,18	59,07	15,43
Ni	-31,70	-30,99	33,01	21,40
Cu	3,79	15,29	65,23	225,88
Zn	-19,47	-14,29	34,14	18,33
Rb	-6,75	-4,97	6,80	48,87
Sr	148,46	102,85	137,21	57,86
Y	1,21	1,43	3,00	9,98
Z	-38,05	-36,85	28,83	9,72
Nb	-2,49	-1,10	6,73	16,09
Ba	-251,66	-255,64	76,80	20,61
Pb	15,83	10,51	18,49	174,60
Ce	-449,41	-454,15	38,61	7,41
La	-319,91	-329,71	24,88	7,17

Tab. 4: Differenzen zwischen den WD-RFA-Messungen und den P-ED-RFA-Messungen, statistische Masszahlen

7 AUSWERTUNG DER MESSERIEN

Ein direkter Vergleich der P-ED-RFA-Messungen mit denen der WD-RFA an im Labor angefertigten Schmelztabletten war nicht möglich. Die Messungen mit der P-ED-RFA an diesen Gläsern erbrachten keine verwendbaren Ergebnisse. Der Grund hierfür liegt zum einen an der geringen Dicke der Schmelztabletten und zum anderen an der starken Verdünnung des Probenmaterials mit Lithiumtetraborat.

An jedem bei der Anfertigung der Dünnschliffe entstandenen frischen Schnitt der 12 Proben wurden Messungen an jeweils drei unterschiedlichen Stellen durchgeführt. Von den analysierten Elementkonzentrationen wurden jeweils Mittelwert und Standardabweichung als statistische Maßzahlen für Lage und Streuung sowie die Variationskoeffizienten in % als relatives Streuungsmaß ermittelt (Tab. 5a und b). Auf diese Weise kann das Maß der Streuung um den Mittelwert angegeben werden. Der Variationskoeffizient ist für den Vergleich der Standardabweichungen verschiedener Stichproben notwendig, da hierbei jeweils der Mittelwert mitberücksichtigt wird. Hohe Mittelwerte sind häufig mit hohen Standardabweichungen assoziiert, ohne dass daraus bereits auf einen geringeren Standardisierungsgrad zu schließen ist.

7.1 Messungen am frischen Schnitt

Die Variationskoeffizienten der meisten Hauptelemente liegen in einem so niedrigen Bereich, dass von einer guten Repräsentativität des Mittelwertes für jeweils die gesamte Schnittfläche auszugehen ist (Abb. 20). Lediglich die MgO- und K₂O-Konzentrationen einiger Proben weisen höhere Streubereiche auf. Bei den beiden Proben 01 und 04 mit hohen Variationskoeffizienten von MgO wurde dieses Element bei jeweils einer der drei Messungen am frischen Schnitt nicht erfasst. Werden diese fehlenden (durch das Gerät automatisch mit Nullen versehenen) Werte aus der Berechnung eliminiert, so sind auch die MgO-Gehalte dieser Proben für die Auswertung nutzbar. Für dieses Element bleibt jedoch insgesamt eine vergleichsweise hohe Varianz der am frischen Schnitt gemessenen Konzentrationen zu verzeichnen, ebenso wie für die K₂O-Werte. Diese liegen bei den gemessenen Proben

teilweise dicht an der Nachweisgrenze, weshalb hier größere Streuungen vorhanden sind. Kalium ist somit ein Element, das bei der Auswertung der Schnittflächenmessungen entsprechend mit Vorsicht zu betrachten ist.

Für die am frischen Schnitt gemessenen Hauptelementkonzentrationen ist das Muster der Elementmatrix (Abb. 21) in der Mehrzahl der Kombinationsfelder nahezu identisch mit denen der WD-RFA-Daten. Die drei Proben 01, 09 und 11 sind wiederum gut von den übrigen Proben zu unterscheiden. Der SiO_2 -Gehalt der Basaltprobe ist in diesen Messungen allerdings deutlich höher als in der WD-RFA-Messung, wogegen MgO und CaO etwas niedriger sind. Für die Proben 09 und 11 sind ebenso wie bei den WD-RFA-gemessenen Daten erhöhte MnO- und MgO-Konzentrationen erkennbar. Probe 11 zeichnet sich wiederum durch leicht erhöhte P_2O_5 - und K_2O -Werte sowie niedrigere SiO_2 - und Al_2O_3 -Werte aus. Ebenfalls nachweisbar sind die höheren SiO_2 -Anteile der Proben 04 und 06 gegenüber niedrigeren CaO- (Probe 4) beziehungsweise Fe_2O_3 - und Al_2O_3 -Werten (Probe 06). Somit sind die gleichen Abweichungen einzelner Proben aus der Gesteinsgruppe auch mit diesen Messungen nachvollziehbar.

Bei den Spurenelementen streuen insbesondere die Cu- und As-Konzentrationen der am frischen Schnitt gemessenen Werte aller Proben (Abb. 22). Außerdem sind für einige Fälle große Varianzen der Rb- und Pb-Konzentrationen zu verzeichnen. Die Konzentrationen der gemessenen Proben liegen für diese Elemente sehr dicht an der Nachweisgrenze. As wurde mit der WD-RFA nicht analysiert und wird in der weiteren Auswertung ebenso wie Cu und Pb nicht weiter berücksichtigt.

In der Matrix der Spurenelemente fallen die drei bereits bekannten Proben wiederum auf (Abb. 23). Für die Proben 09 und 11 sind wie bei der WD-RFA auch bei diesen Messungen höhere Zn-Konzentrationen als in den übrigen vorhanden. Probe 11 zeichnet sich zudem durch einen höheren Rb- und Cr-Gehalt (bei niedriger Varianz der Einzelwerte) aus, wogegen Probe 09 eine niedrigere Ce-Konzentration aufweist als die übrigen Stücke. Durch das neu hinzugekommene Element Cl lässt sich Probe 02 von den übrigen diskriminieren. Die hohe Varianz der Messwerte dieser Probe ist durch die akzessorisch auftretenden Chlorite erklärbar (siehe Dünnschliff). Einen etwas höheren Cl-Wert als die übrigen Stücke weist auch Probe 05 auf. Leicht erhöhte Cr-, Ni-, Ce- und Zr-Konzentrationen sind wiederum für Probe 06 zu verzeichnen.

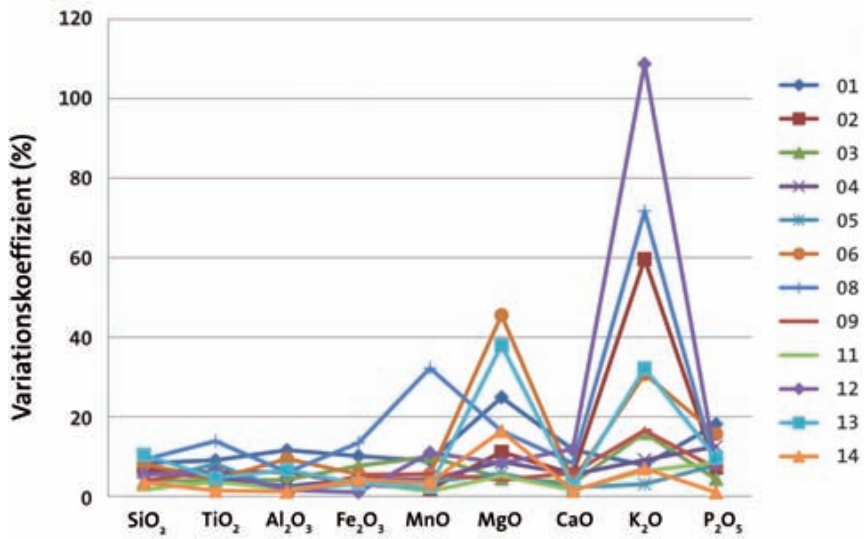


Abb. 20: Variationskoeffizienten der am frischen Schnitt gemessenen Hauptelementkonzentrationen mit korrigierten MgO-Werten für die Proben 01 und 04

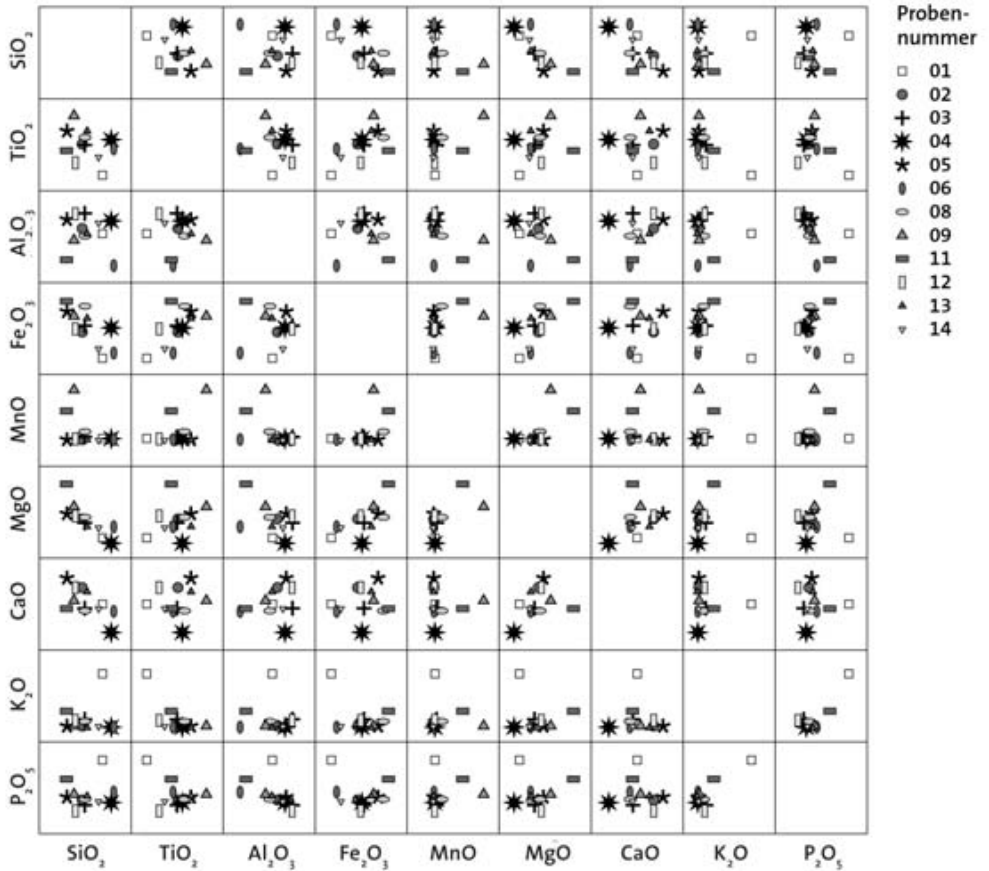


Abb. 21: Matrix der Hauptelementkonzentrationen. Dargestellt sind die Mittelwerte der drei am frischen Schnitt gemessenen Stellen (korrigierte MgO-Mittelwerte der Proben 01 und 04)

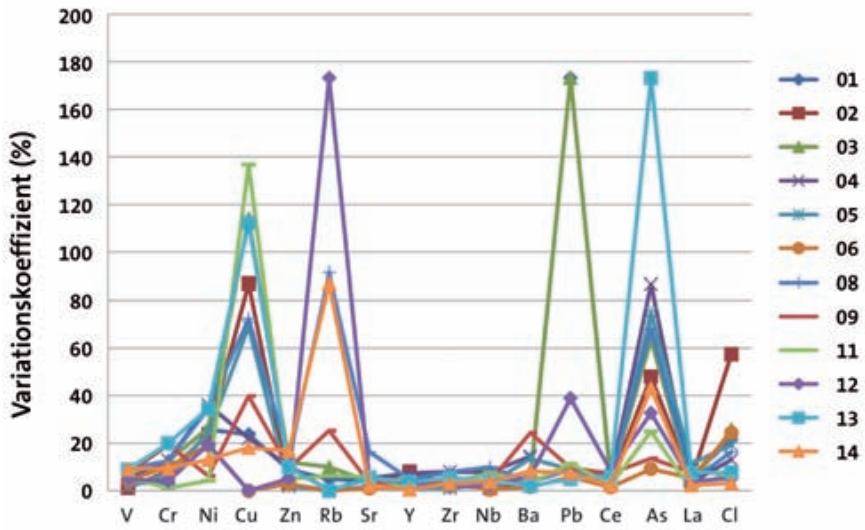


Abb. 22: Variationskoeffizienten der am frischen Schnitt gemessenen Spurenelementkonzentrationen

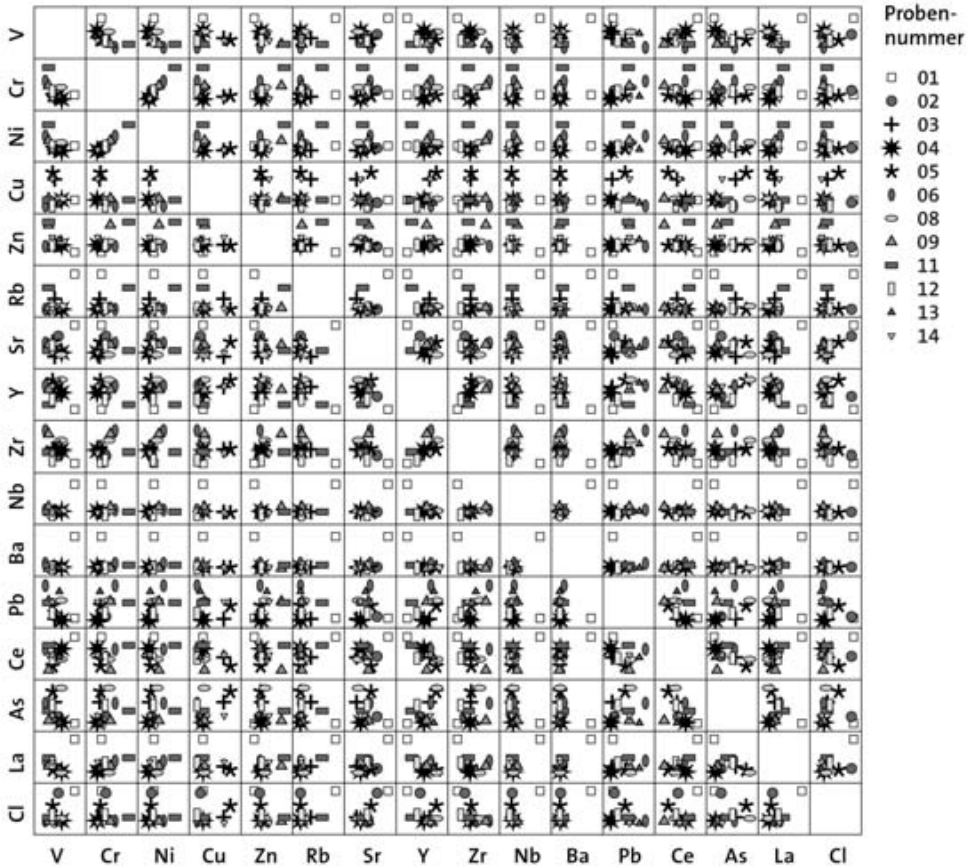


Abb. 23: Matrix der am frischen Schnitt gemessenen Spurelementkonzentrationen. Dargestellt sind die Mittelwerte der drei Messungen

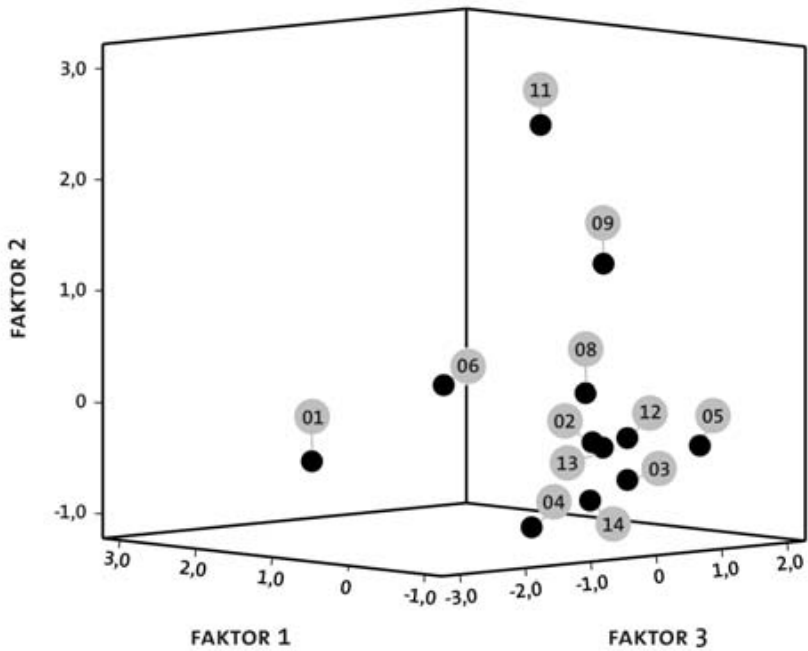


Abb. 24: Darstellung der Position der am frischen Schnitt gemessenen Durchschnittswerte der 12 Proben im dreidimensionalen Raum der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse

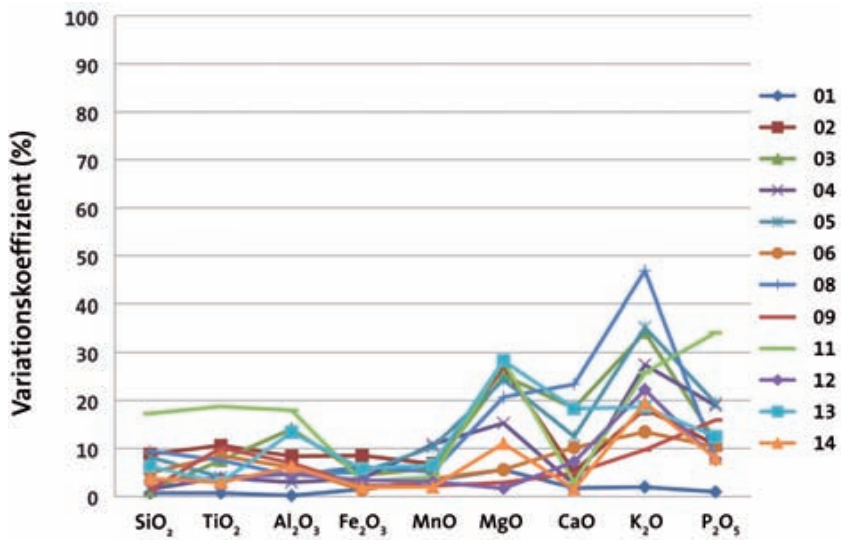


Abb. 25: Variationskoeffizienten von jeweils drei an der Oberfläche gemessenen Hauptelementkonzentrationen (Gew.%)

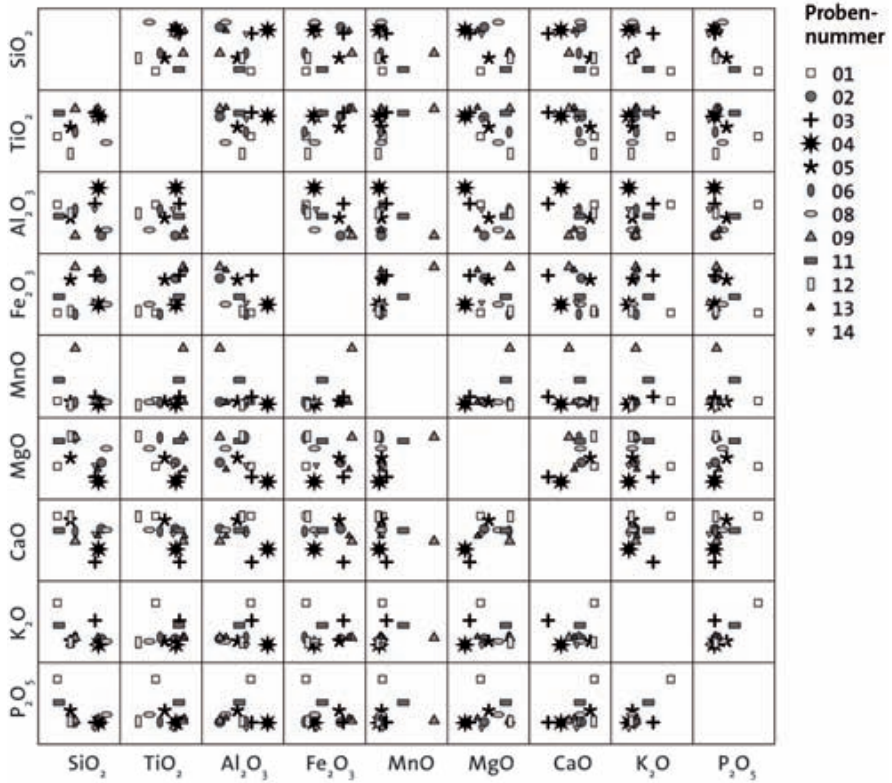


Abb. 26: Matrix der Hauptelementkonzentrationen. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils drei an der Oberfläche gemessenen Stellen

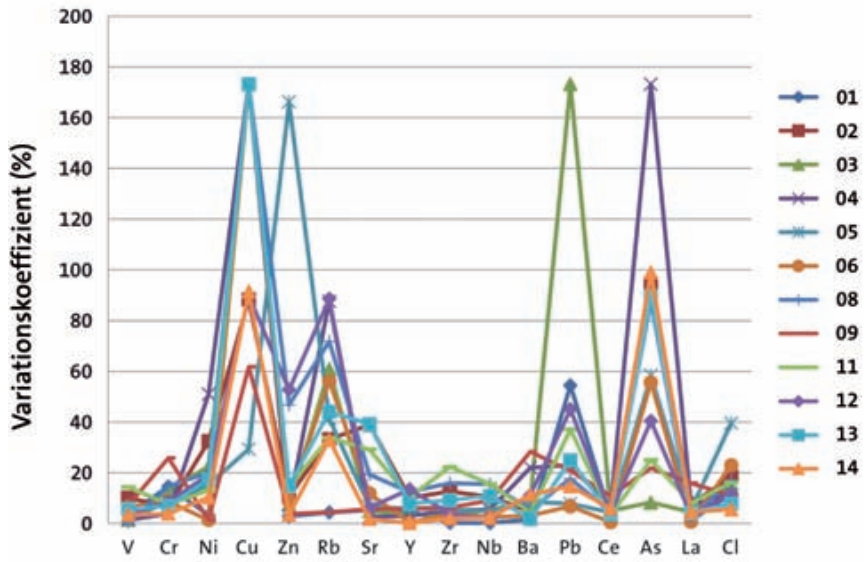


Abb. 27: Variationskoeffizienten der an drei Stellen der Oberfläche ermittelten Spurenelemente

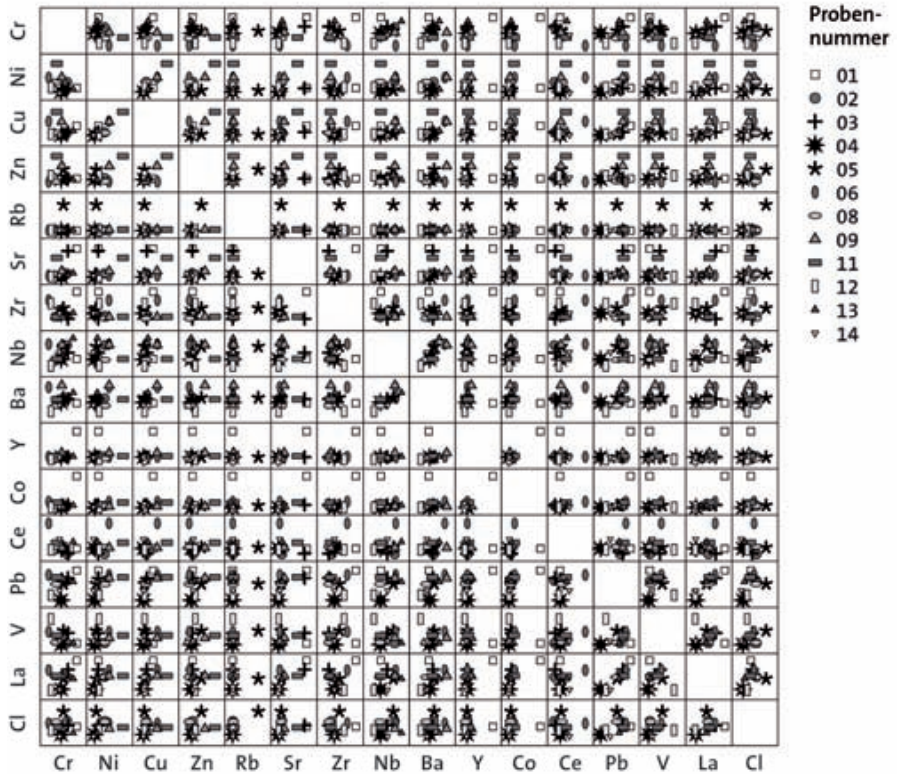


Abb. 28: Kombinationsmatrix der an der Oberfläche gemessenen Stellen. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils drei Messungen

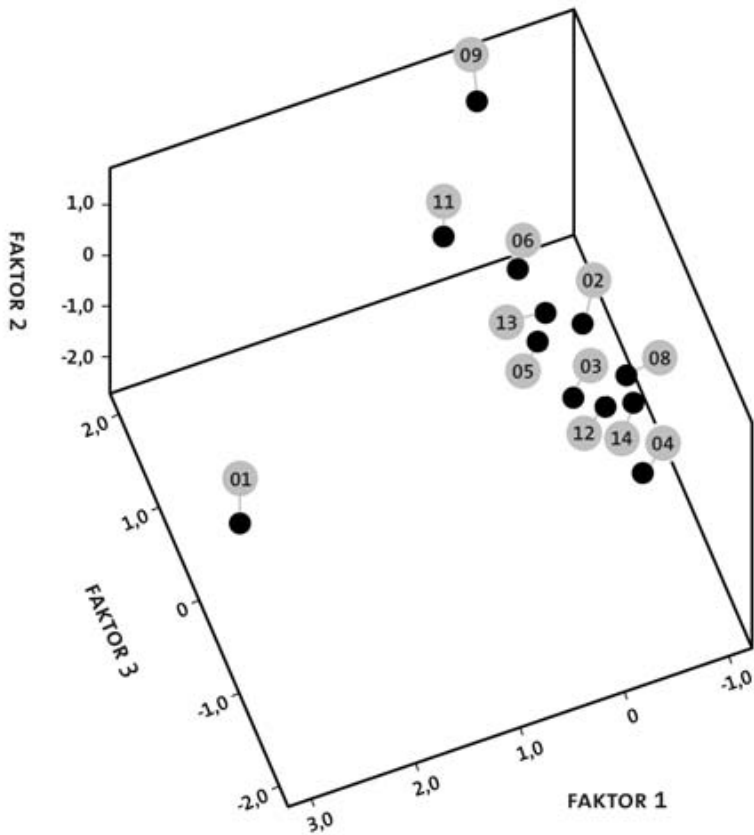


Abb. 29: Darstellung der Position der an der Oberfläche an jeweils drei Stellen gemessenen Durchschnittswerte der 12 Proben im dreidimensionalen Raum der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse

Im dreidimensionalen Raum der drei ersten Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse (Abb. 24), in der die Mittelwerte der am frischen Schnitt gemessenen Daten der Haupt- und Spurenelemente (mit Ausnahme von Cu, As und Pb) berücksichtigt sind, liegen die meisten Proben wiederum dicht beieinander. Deutlich lässt sich die Basaltprobe 01 abgrenzen, ebenso wie Probe 11. Probe 09 hingegen liegt etwas dichter an der homogenen Gruppe als im vergleichbaren Diagramm der WD-RFA Ergebnisse. Dafür separiert sich Probe 06 deutlicher von der Mehrzahl der Fälle.

7.2 Messungen an der Gesteinsoberfläche

An den Gesteinsoberflächen erfolgten jeweils 6 Messungen an unterschiedlichen Positionen, wobei beschriftete Bereiche ausgelassen wurden. In der Auswertung werden hier zunächst ausschließlich die Ergebnisse der ersten drei Messungen betrachtet und anschließend mit den Ergebnissen aus allen sechs Messungen verglichen, um für die Zukunft Anhaltspunkte für die minimal benötigten Messfrequenzen zu erhalten.

Die Variationskoeffizienten der Hauptelemente der jeweils ersten drei Oberflächenmessungen liegen im Mittel unter denen der am frischen Schnitt gemessenen Werte (Abb. 25). Das heißt es liegen geringere Unterschiede der Messwerte vor. Die größten Abweichungen der Einzelmessergebnisse sind wiederum für MgO und K₂O zu verzeichnen. CaO streut insgesamt etwas weiter als bei den Messungen am frischen Schnitt, die übrigen Elemente dagegen tendenziell weniger. Lediglich Probe 11 zeigt größere Schwankungen nahezu sämtlicher Elemente. Hierfür könnte unterschiedlich starke Verwitterung verantwortlich sein. Diese Probe weist an einer Schmalseite eine relativ frische graugrüne Gesteinsfarbe auf, an der gegenüberliegenden Schmalseite ist die Oberfläche rauer und stärker hell verfärbt; auf der Oberseite befinden sich rötlichbraun verwitterte Partien. An der augenscheinlich stark verwitterten Basaltprobe 01 sind dagegen überraschend die geringsten Streuungen der Messwerte zu verzeichnen.

In der Matrix der Hauptelementkonzentrationen der Mittelwerte der ersten drei Oberflächenmessungen sind ebenfalls die Proben 01, 09 und 11 von den übrigen gut abzugrenzen (Abb. 26). Probe 01 weist ebenso wie bei den mittels WD-RFA-Analyse gewonnenen Daten einen niedrigeren SiO₂-Anteil auf, sodass der hohe SiO₂-Gehalt der am frischen Schnitt gemessenen Stellen durch einen Ausreißer zu erklären sein dürfte. Die erheblich höheren

K_2O - und P_2O_5 -Konzentrationen sind jedoch auch bei diesen Messungen vorhanden. Für TiO_2 zeigt sich ein etwas anderes Muster als in den vorhergehenden Kombinationsfeldern. Die 9 zu einer Gruppe definierten Proben streuen hier sehr viel stärker. Entsprechendes gilt auch für die MgO -Werte. Auch bei den an der Oberfläche gemessenen Spurenelementen streuen insbesondere die Cu -, As -, sowie Rb - und Pb -Konzentrationen innerhalb der einzelnen Proben, weshalb sie in der weiteren Auswertung unberücksichtigt bleiben. Die insgesamt niedrigen Gehalte dieser Elemente liegen zu dicht an der jeweiligen Nachweisgrenze (Abb. 27).

In der Kombinationsmatrix der Spurenelemente zeigt sich, dass Zn offensichtlich in den Oberflächenbereichen nahezu vollständig herausgewittert ist (Abb. 28). Die Elementkonzentrationen liegen für sämtliche Proben im unteren Bereich. Einzige Ausnahme stellt Probe 05 dar, für die, wie bereits bei den Messungen am frischen Schnitt, außerdem eine höhere Cl -Konzentration zu verzeichnen ist. Die hohe Zn -Konzentration ist wahrscheinlich einem Messausreißer zuzuschreiben. Probe 11 grenzt sich, wie bei den anderen Messungen auch, durch höhere Cr -, Ni -Konzentrationen ab. Probe 09 liegt in nahezu allen Kombinationsfeldern im Streubereich der übrigen Proben. Es ist lediglich, ebenso wie bei Probe 06, eine etwas höhere Zr -Konzentration erkennbar.

Im dreidimensionalen Raum der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse lassen sich die abweichenden Proben 01, 06, 09 und 11 wiederum deutlich herausstellen, wenngleich die Konzentrationen einzelner Elemente in einigen Proben von den vorhergehenden Ergebnissen abweichen (Abb. 29).

Um zu testen, ob sich die Repräsentativität der Mittelwerte durch eine höhere Messfrequenz verbessern lässt, wurden drei weitere Messungen an den Oberflächen jedes Artefaktes durchgeführt.

Mit der Erhöhung von drei auf sechs Messungen verändern sich die Spannweiten der Einzelmessungen pro Element und Probe leicht. Größere Messabweichungen sind wie in den vergleichenden Darstellungen zuvor für die Elemente MgO und K_2O vorhanden (Abb. 30).

Für die meisten Proben ergeben sich keine nennenswerten Veränderungen der Elementkombinationsmuster im Vergleich zu den vorhergehenden Matrizen (Abb. 31). Lediglich für die an der Oberfläche unterschiedlich verwitterte Probe 11 sind leichte Verschiebungen nahezu sämtlicher Hauptelemente zu verzeichnen. Der SiO_2 -Anteil liegt hier etwas höher als in den übrigen drei Kombinationsmatrizen, wodurch sich die Gewichtsanteile der

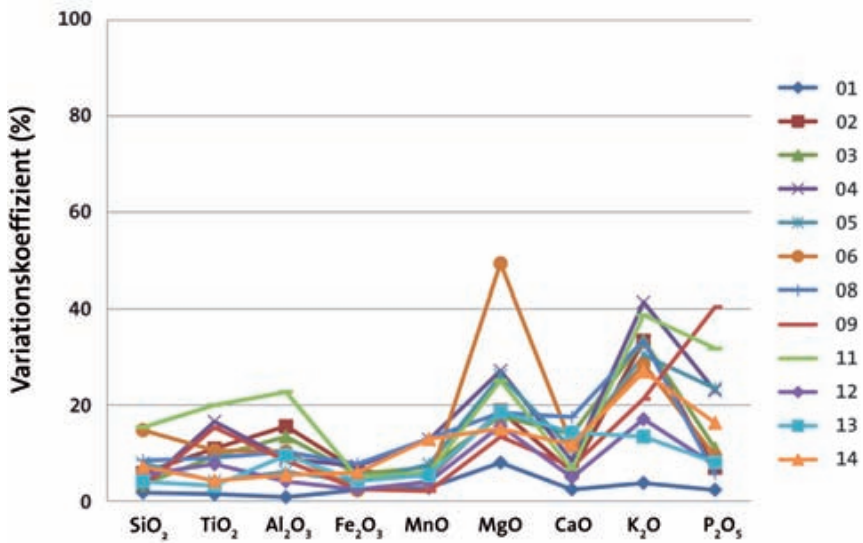


Abb. 30: Variationskoeffizienten der Hauptelementkonzentrationen von sechs an der Oberfläche gemessenen Stellen

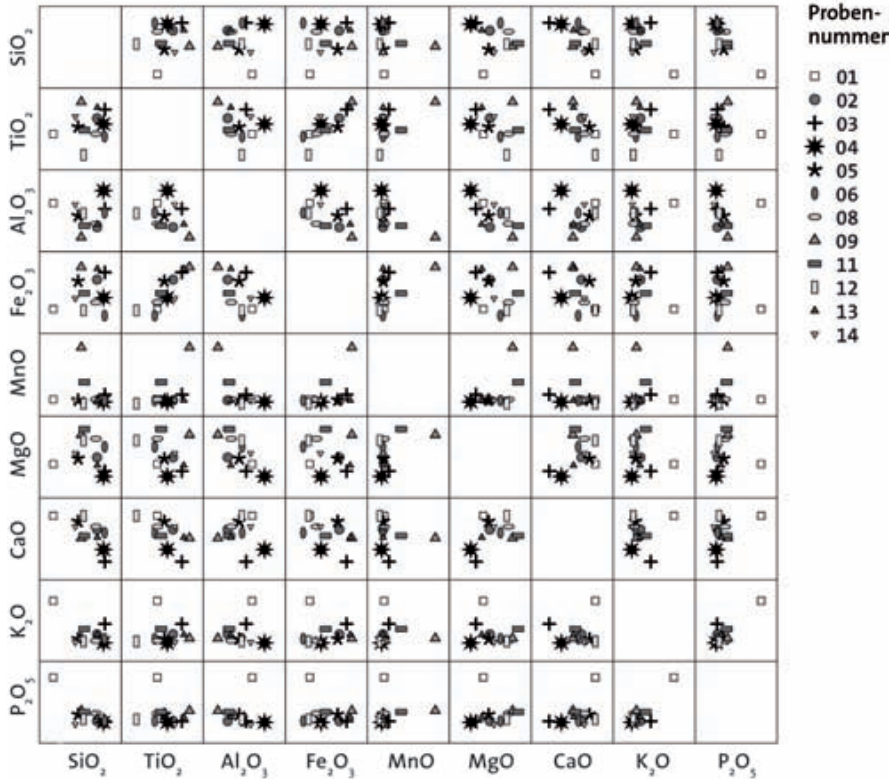


Abb. 31: Matrix der Hauptelementkonzentrationen. Dargestellt sind die Mittelwerte von sechs an der Oberfläche gemessenen Stellen

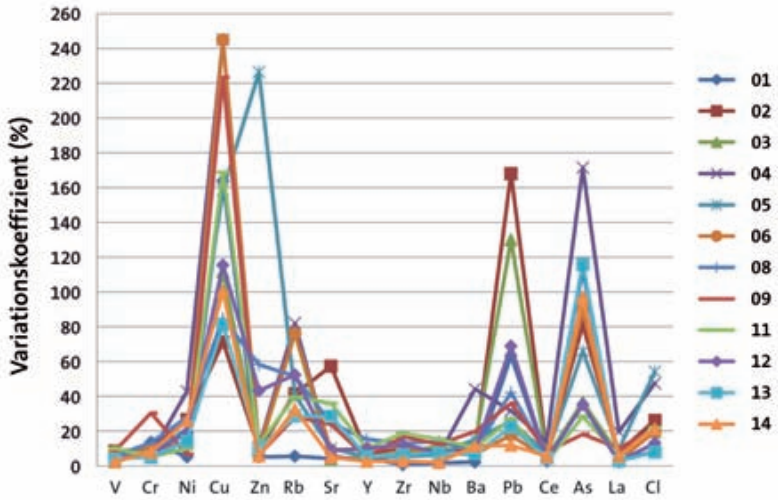


Abb. 32: Variationskoeffizienten der Spurenelementkonzentrationen von sechs an der Oberfläche gemessenen Stellen

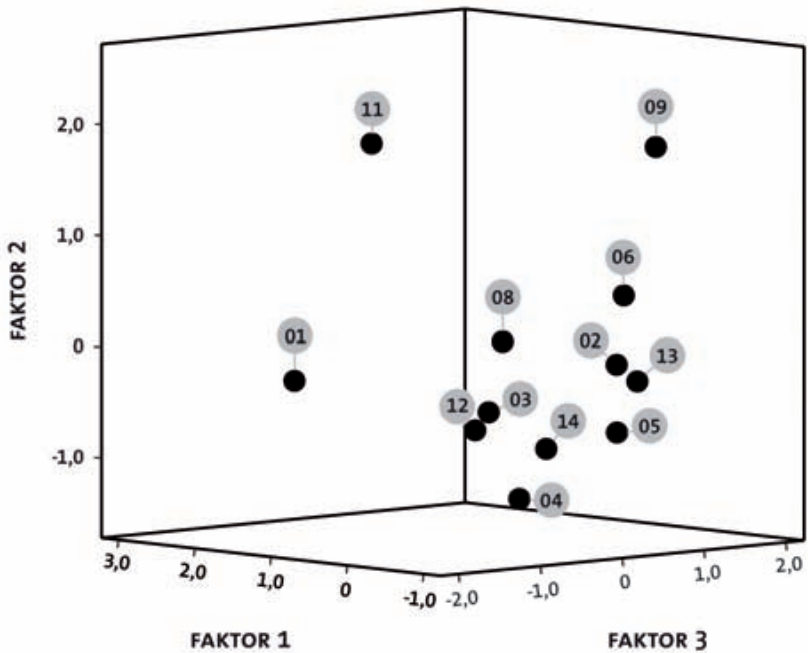


Abb. 34: Darstellung der Position der Proben im dreidimensionalen Raum der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse. In die Berechnung eingegangen sind die Mittelwerte der Haupt- und Spurenelemente (außer As, Cu, Pb) von sechs an der Oberfläche gemessenen Stellen

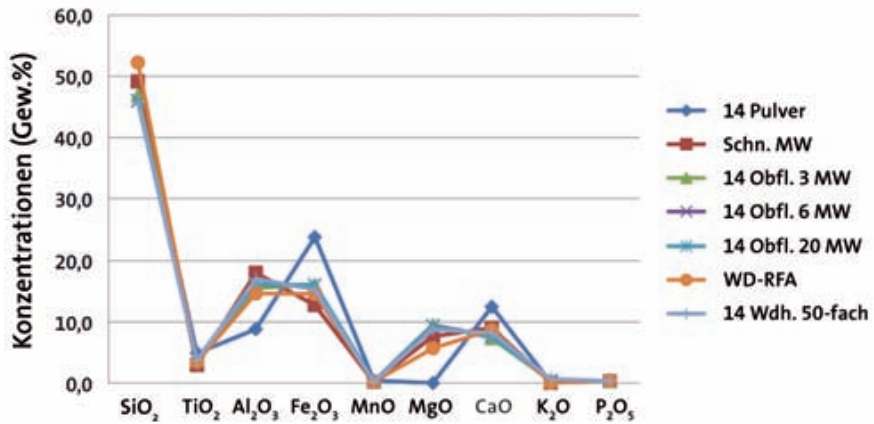


Abb. 35: Hauptelementkonzentrationen (Gew. %) von Probe 14 für unterschiedliche Messarten

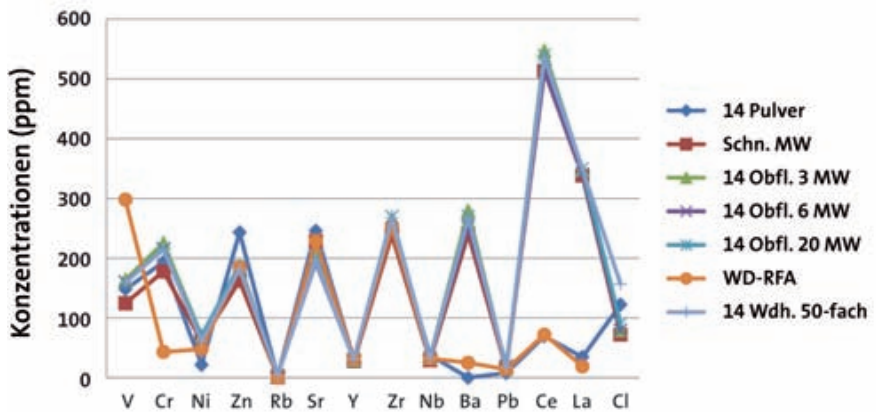


Abb. 36: Spurenelementkonzentrationen (ppm) von Probe 14 für verschiedene Messarten

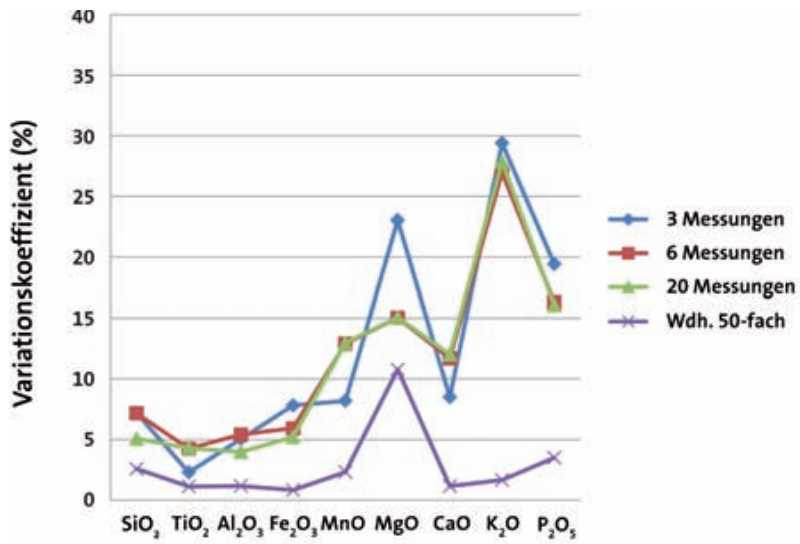


Abb. 37: Variationskoeffizienten der Hauptelementkonzentrationen von Probe 14 für verschiedene Messarten

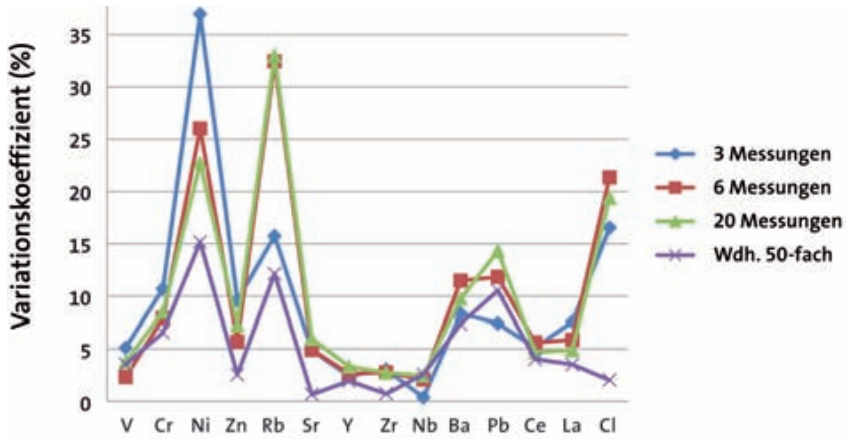


Abb. 38: Variationskoeffizienten der Spurenelementkonzentrationen von Probe 14 für verschiedene Messarten

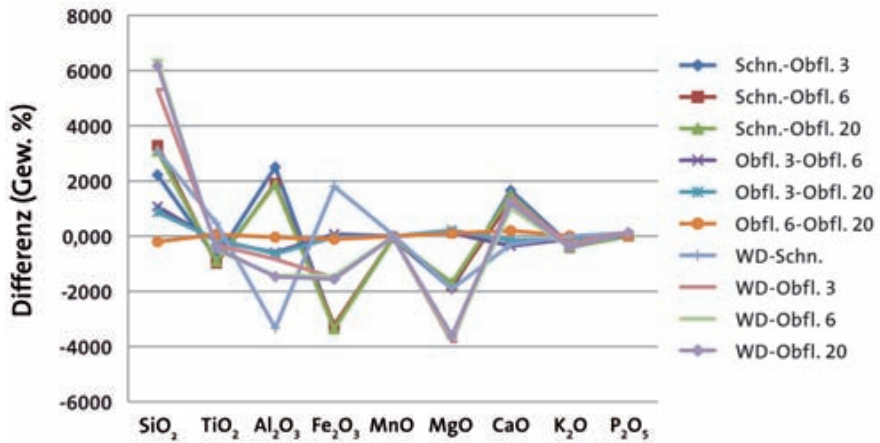


Abb. 39: Differenzen der auf unterschiedliche Weise ermittelten Hauptelementkonzentrationen (Gew. %) von Probe 14

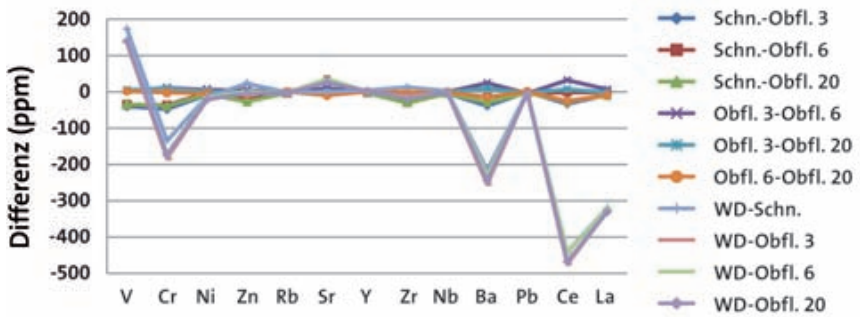


Abb. 40: Probe 14: Differenzen der Mittelwerte der Spurenelemente an der Oberfläche gemessener Stellen bei 6 und 20 Messungen (ppm)

übrigen Elemente ebenfalls teilweise verschieben. Die deutliche Abgrenzung im Bereich der CaO/MnO- und MgO/MnO-Verhältnisse bleibt bestehen, ebenso wie der etwas höhere K_2O -Anteil, wogegen der P_2O_5 -Gehalt eher dem der übrigen Proben entspricht. Probe 09 fällt wiederum durch höhere MnO- und MgO-Anteile auf und auch die Basaltprobe 01 grenzt sich wie in den übrigen Diagrammen vom Rest der Gruppe ab.

Die Konzentrationen der Elemente Cu, Rb, Pb und As variieren innerhalb der einzelnen Proben durch die häufigeren Messungen stärker als zuvor. Es ergeben sich größere Streuungen der Messwerte für die ohnehin dicht an der Nachweisgrenze gemessenen Elemente, wogegen für die übrigen in etwa vergleichbare Streubereiche vorhanden sind (Abb. 32).

Die Kombinationsmatrix der Spurenelemente zeigt entsprechend stärker streuende Muster in einigen Kombinationsfeldern (Abb. 33). So lässt sich etwa die Basaltprobe 01 im Verhältnis V-Cl nicht mehr deutlich von den übrigen hier nicht mehr als Gruppe erkennbaren Proben trennen. Die höheren Ba-, Rb-, Nb- und La-Konzentrationen sind wiederum erkennbar. Die Cl-Konzentrationen der Proben sind generell höher als die an der frischen Schnittstelle gemessenen. Entsprechendes gilt auch für La. Die Zn-Gehalte sämtlicher Proben mit Ausnahme von Probe 05 sind verwitterungsbedingt an der Oberfläche reduziert.

Der Variationskoeffizient für Zn liegt bei Probe 05 um ein Vielfaches höher als bei den übrigen, weshalb es sich hier um einen Messausreißer handeln dürfte. Probe 11 zeichnet sich auch in diesem Diagramm durch höhere Rb- und Ni-Konzentrationen aus, Probe 09 durch eine etwas höhere Zr-Konzentration. In der multivariaten Statistik sind die drei Proben 01, 09 und 11 wiederum gut von den übrigen zu differenzieren, wogegen Probe 06 im Streubereich der homogenen Gruppe liegt (Abb. 34).

Zum besseren Vergleich sei hier nochmals auf das entsprechende Diagramm der WD-RFA-Messdaten verwiesen, das eine nahezu identische Verteilung der einzelnen Proben zeigt, wogegen in den beiden anderen Diagrammen der Durchschnittswerte von jeweils drei Messungen am frischen Schnitt und an der Oberfläche, stärkere Abweichungen vorhanden sind (Abb. 24 und 29).

Zur Prüfung, ob sich durch eine weitere Erhöhung der Messstellenanzahl an der Oberfläche die Ergebnisse noch weiter präzisieren lassen, wurden an der vergleichsweise grobkörnigen Probe 14 weitere Messungen durchgeführt. Dieses Artefakt diente bereits zur Evaluierung der Messpräzision. Für diese Probe wurde die Anzahl der Messungen an verschiedenen Stellen der Oberfläche auf 20 erhöht. An einer dieser Stellen erfolgten zusätzlich

die 50 Wiederholmessungen. Außerdem ist von dieser Probe noch Restpulver von der Aufbereitung der Schmelztablette vorhanden, das ebenfalls gemessen wurde.

Im Diagramm der Hauptelementkonzentration von Probe 14 zeigen sich prinzipiell die gleichen Kurvenverläufe für die mit der WD-RFA ermittelten Daten wie für die mit der P-ED-RFA gemessenen (Abb. 35). Nahezu identisch sind die Kurven der Oberflächenmessungen, insbesondere die an einer Stelle gemessenen Wiederholmessungen entsprechen den Mittelwerten der an 20 unterschiedlichen Oberflächenstellen gemessenen Konzentrationen. Minimale Abweichungen sind auch für die Mittelwerte von 6 Oberflächenstellen zu verzeichnen, wogegen die Kurven der Mittelwerte von lediglich 3 Oberflächenmessungen jeweils etwas stärker abweichen. Starke Differenzen sind für die am Pulver gemessenen Werte erkennbar.

Sehr ähnliche Kurvenverläufe sind auch bei den meisten Spurenelementen vorhanden, wobei sich wiederum nur minimale Abweichungen zwischen den 50 Wiederholmessungen an einer Stelle und den Durchschnittswerten von jeweils 6 und 20 unterschiedlichen Oberflächenpositionen ergeben (Abb. 36). Etwas größere Abweichungen sind für die Messergebnisse vom frischen Schnitt und die Mittelwerte der drei Oberflächenmessungen erkennbar. Die Messungen am Pulver erbrachten für einen Großteil der Spurenelemente ähnliche Konzentrationen wie die am Artefakt gemessenen. Für Ba, Ce und La scheint allerdings durch die Aufbereitung der Gesteinsproben ein Verlust zu erfolgen. Die wesentlich geringeren Konzentrationen dieser Elemente sowohl im Pulver als auch bei den WD-RFA-gemessenen Daten sind nur so plausibel zu erklären, wohingegen die enorm abweichenden Konzentrationen der WD-RFA-gemessenen V- und Cr-Konzentrationen bislang nicht plausibel zu begründen sind.

In der Darstellung der Variationskoeffizienten der Haupt- und Spurenelemente zeigt sich ebenfalls ein nahezu identischer Verlauf der Kurven von jeweils 6 und 20 Oberflächenmessungen (Abb. 37 und 38). Eine Erhöhung der Messstellenanzahl über den Wert 6 hinaus, scheint deshalb auch zukünftig nicht erforderlich, da sich hierdurch keine erhebliche Verbesserung der Repräsentativität des Mittelwertes erwarten lässt.

Anhand der 50 Wiederholmessungen an derselben Position eines Artefaktes wird deutlich, welche Elemente aufgrund der zufälligen Messabweichungen als problematisch einzustufen sind; die größeren Streuungen dieser Messungen sind demnach nicht durch heterogene Mineralverteilung im Gestein bedingt, sondern vielmehr durch niedrige Konzentrationen, die dicht an der gerätebedingten Nachweisgrenze liegen.

Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen Messvarianten besser zu verdeutlichen, wurden die Differenzen zwischen den Mittelwerten von den Messungen am Schnitt, den 3-fach-, 6-fach- und 20-fach-Messungen sowie den Messungen mittels WD-RFA gebildet. Die Differenzen der 6 und 20 Oberflächenmessungen sind hierbei nahezu identisch und auch die der 3 Oberflächenmessungen differieren bei SiO_2 um ca. 1 Gew. %, bei Al_2O_3 um 0,5 Gew. % und bei den übrigen Hauptelementen um maximal 0,1 Gew. % (Abb. 39). Die höchsten Abweichungen sind zwischen WD-RFA-gemessenen SiO_2 -Konzentrationen und denen an der Artefaktoberfläche ermittelten Konzentrationen vorhanden. Diese Werte differieren bis zu ca. 6 Gew. %. Für MgO und Fe_2O_3 sind Abweichungen von bis zu 4 Gew. % zu verzeichnen. Die Messungen am frischen Schnitt liegen für die Elemente SiO_2 , MgO und CaO dichter an den Ergebnissen der WD-RFA-Messungen. Fe_2O_3 ist bei den Schnittmessungen etwas niedriger als das WD-RFA-Ergebnis und an der Oberfläche etwas höher. Wie aufgrund der Darstellung der Spurenelementkonzentrationskurven von Probe 14 zu erwarten, sind starke Abweichungen zwischen WD-RFA- und P-ED-RFA-Messergebnissen für die Elemente V, Cr, Ba, Ce und La zu verzeichnen (Abb. 40).

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probennummer	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
01-1	01	49,37	2,39	17,69
01-2	01	46,79	2,26	18,22
01-3	01	54,95	2,70	14,61
	01 Schn. MW	50,37	2,45	16,84
	01 Schn. σ	4,17	0,22	1,95
	01 Schn. VarK	8,27	9,07	11,59
01-4	01	43,31	3,31	16,44
01-5	01	42,75	3,28	16,37
01-6	01	42,81	3,33	16,40
01-7	01	43,94	3,26	16,50
01-8	01	44,13	3,35	16,16
01-9	01	42,19	3,39	16,21
	01 Obfl. MW	43,19	3,32	16,35
	01 Obfl. σ	0,75	0,05	0,13
	01 Obfl. VarK	1,74	1,44	0,81
02-1	02	43,41	3,30	17,06
02-2	02	41,47	3,53	18,59
02-3	02	47,36	3,13	16,53
	02 Schn. MW	44,08	3,32	17,39
	02 Schn. σ	3,00	0,20	1,07
	02 Schn. VarK	6,81	5,96	6,14
02-4	02	44,71	4,49	11,82
02-5	02	49,30	3,71	11,14
02-6	02	53,34	3,80	10,00
02-7	02	47,99	4,20	10,99
02-8	02	48,25	3,77	13,62
02-9	02	47,50	3,27	15,07
	02 Obfl. MW	48,51	3,87	12,11
	02 Obfl. σ	2,82	0,42	1,89
	02 Obfl. VarK	5,81	10,90	15,58
03-1	03	43,32	3,28	19,74
03-2	03	44,46	3,17	19,17
03-3	03	46,74	3,43	18,19
	03 Schn. MW	44,84	3,30	19,03

	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
	11,61	0,22	6,70	8,94	2,46	0,62
	11,29	0,20	9,56	8,77	2,39	0,52
	13,56	0,24	0,00	10,77	2,76	0,43
	12,15	0,22	5,42	9,49	2,54	0,53
	1,23	0,02	4,91	1,11	0,20	0,10
	10,10	8,91	90,53	11,66	7,79	18,11
	14,75	0,27	8,04	9,53	3,39	0,95
	14,74	0,28	8,98	9,37	3,30	0,93
	15,13	0,29	8,63	9,20	3,27	0,94
	14,80	0,27	7,88	9,17	3,25	0,93
	15,43	0,28	7,25	8,88	3,53	0,99
	15,48	0,28	8,81	9,16	3,53	0,95
	15,06	0,28	8,26	9,22	3,38	0,95
	0,34	0,01	0,66	0,22	0,13	0,02
	2,27	2,74	7,99	2,39	3,74	2,29
	14,19	0,20	10,16	11,33	0,06	0,30
	13,82	0,20	10,12	11,92	0,06	0,30
	13,33	0,20	8,30	10,66	0,16	0,33
	13,78	0,20	9,53	11,30	0,09	0,31
	0,43	0,00	1,06	0,63	0,06	0,02
	3,12	1,76	11,16	5,58	59,66	7,11
	19,54	0,28	10,70	7,19	0,97	0,30
	16,51	0,25	10,10	7,97	0,67	0,36
	17,65	0,26	6,23	7,57	0,79	0,36
	17,97	0,27	10,16	7,20	0,88	0,34
	17,51	0,25	8,17	6,65	1,44	0,33
	16,56	0,26	8,36	7,15	1,50	0,34
	17,62	0,26	8,95	7,29	1,04	0,34
	1,11	0,01	1,69	0,44	0,35	0,02
	6,30	4,97	18,82	6,09	33,37	6,86
	15,28	0,27	8,23	9,19	0,42	0,27
	14,14	0,24	8,95	9,25	0,34	0,28
	13,11	0,22	8,85	8,69	0,47	0,29
	14,18	0,24	8,68	9,04	0,41	0,28

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probennummer	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
	03 Schn. σ	1,74	0,13	0,78
	03 Schn. VarK	3,88	3,94	4,12
03-4	03	48,83	4,13	18,45
03-5	03	48,16	4,47	13,96
03-6	03	47,67	3,85	17,25
03-7	03	52,28	4,20	14,96
03-8	03	49,43	3,69	13,64
03-9	03	50,57	4,74	13,68
	03 Obfl. MW	49,49	4,18	15,32
	03 Obfl. σ	1,70	0,39	2,05
	03 Obfl. VarK	3,44	9,27	13,39
04-1	04	52,16	3,27	18,53
04-2	04	56,63	3,59	17,71
04-3	04	50,45	3,47	18,43
	04 Schn. MW	53,08	3,44	18,22
	04 Schn. σ	3,19	0,16	0,45
	04 Schn. VarK	6,02	4,70	2,46
04-4	04	47,94	4,15	19,99
04-5	04	49,38	4,06	19,09
04-6	04	48,77	3,85	18,93
04-7	04	48,36	2,49	16,24
04-8	04	52,16	3,84	16,76
04-9	04	49,29	3,62	20,06
	04 Obfl. MW	49,32	3,67	18,51
	04 Obfl. σ	1,50	0,61	1,63
	04 Obfl. VarK	3,04	16,51	8,81
05-1	05	38,01	3,96	18,10
05-2	05	39,17	3,73	18,39
05-3	05	40,81	3,36	18,58
	05 Schn. MW	39,33	3,68	18,36
	05 Schn. σ	1,41	0,30	0,24
	05 Schn. VarK	3,58	8,13	1,32
05-4	05	40,54	3,49	14,76
05-5	05	46,52	3,62	13,94

	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
	1,09	0,02	0,39	0,30	0,07	0,01
	7,67	10,00	4,50	3,37	15,94	4,31
	17,29	0,33	5,60	2,31	2,77	0,30
	18,88	0,37	9,20	3,30	1,34	0,33
	18,27	0,35	6,91	3,17	2,15	0,38
	17,06	0,34	6,70	2,55	1,61	0,29
	19,84	0,38	8,41	2,86	1,40	0,34
	18,22	0,40	8,20	2,55	1,28	0,38
	18,26	0,36	7,50	2,79	1,76	0,34
	1,03	0,03	1,33	0,39	0,59	0,04
	5,62	7,02	17,70	13,95	33,47	10,95
	13,50	0,21	5,98	6,06	0,04	0,27
	14,70	0,23	0,00	6,76	0,05	0,34
	13,94	0,21	6,76	6,42	0,04	0,28
	14,05	0,22	4,25	6,41	0,04	0,29
	0,61	0,01	3,70	0,35	0,00	0,04
	4,34	4,20	87,09	5,49	9,15	12,50
	16,19	0,25	5,92	4,79	0,48	0,29
	15,57	0,20	6,26	4,60	0,43	0,40
	15,02	0,23	7,82	4,81	0,27	0,29
	17,95	0,28	10,39	3,80	0,27	0,20
	16,69	0,25	5,16	4,37	0,42	0,35
	14,83	0,20	6,25	4,59	0,77	0,39
	16,04	0,23	6,97	4,49	0,44	0,32
	1,17	0,03	1,89	0,38	0,18	0,07
	7,27	12,76	27,14	8,36	41,40	22,99
	15,49	0,20	11,25	12,60	0,09	0,30
	15,15	0,20	10,66	12,29	0,09	0,33
	14,52	0,19	10,04	12,07	0,09	0,35
	15,05	0,20	10,65	12,32	0,09	0,32
	0,49	0,01	0,61	0,27	0,00	0,03
	3,27	3,62	5,69	2,18	3,07	7,83
	17,97	0,25	11,97	10,06	0,55	0,41
	18,54	0,30	7,33	8,38	0,90	0,48

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probennummer	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
05-6	05	47,26	3,78	13,44
05-7	05	44,41	3,48	15,50
05-8	05	51,58	3,65	13,68
05-9	05	46,97	3,37	13,27
	05 Obfl. MW	46,21	3,57	14,10
	05 Obfl. σ	3,64	0,15	0,86
	05 Obfl. VarK	7,87	4,08	6,12
06-1	06	48,81	3,14	14,77
06-2	06	56,14	3,34	12,44
06-3	06	56,65	3,08	12,80
	06 Schn. MW	53,86	3,19	13,34
	06 Schn. σ	4,39	0,14	1,26
	06 Schn. VarK	8,15	4,30	9,42
06-4	06	44,63	3,52	15,38
06-5	06	48,00	3,15	14,71
06-6	06	43,71	3,73	16,58
06-7	06	47,43	2,91	14,34
06-8	06	49,18	3,23	14,71
06-9	06	63,71	2,86	12,01
	06 Obfl. MW	49,44	3,23	14,62
	06 Obfl. σ	7,29	0,34	1,51
	06 Obfl. VarK	14,75	10,52	10,30
08-1	08	40,53	4,06	16,46
08-2	08	45,52	3,28	17,62
08-3	08	48,72	3,17	15,63
	08 Schn. MW	44,93	3,50	16,57
	08 Schn. σ	4,13	0,49	1,00
	08 Schn. VarK	9,19	13,87	6,02
08-4	08	44,38	3,34	11,91
08-5	08	52,14	2,87	11,48
08-6	08	52,89	3,08	12,54
08-7	08	42,83	3,48	12,42
08-8	08	48,50	3,56	15,20
08-9	08	49,59	3,65	12,80

	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
	16,80	0,25	9,40	7,98	0,48	0,61
	17,67	0,28	9,33	8,06	0,92	0,34
	16,97	0,26	5,21	7,41	0,88	0,36
	16,95	0,25	9,71	8,60	0,51	0,37
	17,49	0,26	8,83	8,41	0,70	0,43
	0,69	0,02	2,31	0,90	0,21	0,10
	3,96	7,58	26,13	10,72	30,41	23,47
	12,16	0,19	11,89	8,63	0,03	0,38
	13,27	0,21	5,20	9,07	0,04	0,29
	12,00	0,20	6,41	8,42	0,06	0,39
	12,47	0,20	7,83	8,71	0,04	0,35
	0,69	0,01	3,57	0,33	0,01	0,06
	5,54	5,53	45,55	3,81	30,77	15,71
	14,91	0,26	12,65	7,46	0,85	0,35
	14,82	0,24	11,32	6,41	1,04	0,30
	14,53	0,25	12,19	7,84	0,81	0,37
	14,19	0,25	12,75	7,29	0,49	0,35
	14,19	0,27	11,49	6,05	0,59	0,30
	14,24	0,27	0,00	5,97	0,59	0,36
	14,48	0,26	10,07	6,84	0,73	0,34
	0,33	0,01	4,97	0,79	0,21	0,03
	2,25	3,92	49,33	11,59	28,48	9,33
	17,72	0,44	11,65	8,42	0,38	0,33
	13,79	0,24	9,60	9,60	0,06	0,29
	14,64	0,29	8,45	8,28	0,49	0,32
	15,39	0,32	9,90	8,76	0,31	0,31
	2,07	0,10	1,62	0,72	0,22	0,02
	13,42	32,21	16,39	8,27	71,69	6,98
	16,73	0,25	13,19	9,40	0,35	0,47
	15,22	0,26	10,14	6,81	0,61	0,46
	14,93	0,27	8,86	6,10	0,94	0,40
	17,41	0,27	13,61	9,05	0,50	0,43
	14,18	0,27	9,27	8,01	0,55	0,47
	15,39	0,35	10,44	6,78	0,56	0,45

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probennummer	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
	08 Obfl. MW	48,39	3,33	12,73
	08 Obfl. σ	4,07	0,30	1,30
	08 Obfl. VarK	8,41	9,04	10,23
09-1	09	39,68	4,00	16,01
09-2	09	42,20	4,42	16,25
09-3	09	42,67	3,92	16,06
	09 Schn. MW	41,52	4,12	16,11
	09 Schn. σ	1,61	0,26	0,13
	09 Schn. VarK	3,88	6,44	0,79
09-4	09	46,14	4,55	10,11
09-5	09	44,84	3,77	11,49
09-6	09	45,38	4,50	11,37
09-7	09	47,94	5,68	10,28
09-8	09	47,81	3,91	9,46
09-9	09	47,48	4,25	9,57
	09 Obfl. MW	46,60	4,44	10,38
	09 Obfl. σ	1,33	0,68	0,87
	09 Obfl. VarK	2,85	15,29	8,42
11-1	11	39,91	3,21	14,21
11-2	11	38,90	3,19	14,00
11-3	11	38,71	3,01	13,72
	11 Schn. MW	39,17	3,14	13,98
	11 Schn. σ	0,64	0,11	0,25
	11 Schn. VarK	1,64	3,64	1,75
11-4	11	37,19	4,73	16,95
11-5	11	40,78	4,39	14,43
11-6	11	51,55	3,25	11,79
11-7	11	54,68	2,72	8,42
11-8	11	46,68	3,79	13,02
11-9	11	40,25	4,39	15,60
	11 Obfl. MW	45,19	3,88	13,37
	11 Obfl. σ	6,94	0,77	3,04
	11 Obfl. VarK	15,35	19,98	22,72
12-1	12	44,59	2,61	18,67

	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
	15,64	0,28	10,92	7,69	0,58	0,45
	1,20	0,04	2,01	1,34	0,20	0,03
	7,68	13,02	18,39	17,47	33,50	5,66
	15,54	1,02	12,73	10,54	0,11	0,36
	14,03	0,91	12,16	9,61	0,08	0,34
	14,73	0,98	11,73	9,47	0,11	0,32
	14,77	0,97	12,21	9,87	0,10	0,34
	0,76	0,06	0,50	0,58	0,02	0,02
	5,13	5,67	4,10	5,88	16,55	7,00
	18,95	1,15	11,77	6,18	0,78	0,36
	19,27	1,21	12,48	5,70	0,94	0,30
	18,43	1,19	12,13	5,67	0,91	0,42
	18,81	1,16	8,31	6,29	0,80	0,73
	17,98	1,14	11,53	6,83	0,61	0,73
	18,90	1,18	11,81	5,93	0,53	0,36
	18,72	1,17	11,34	6,10	0,76	0,48
	0,45	0,02	1,52	0,43	0,16	0,20
	2,41	2,06	13,39	7,13	21,29	40,40
	15,45	0,65	16,16	9,16	0,78	0,46
	15,29	0,64	17,86	8,89	0,84	0,39
	16,35	0,65	17,43	8,96	0,74	0,42
	15,70	0,65	17,15	9,01	0,79	0,42
	0,57	0,01	0,88	0,14	0,05	0,04
	3,63	1,24	5,16	1,58	6,38	8,44
	16,51	0,67	13,66	7,51	2,20	0,58
	16,65	0,64	13,43	7,47	1,79	0,42
	15,69	0,62	7,85	7,12	1,29	0,84
	17,51	0,69	7,78	7,08	0,63	0,50
	15,29	0,63	12,33	6,28	1,55	0,43
	15,75	0,72	13,79	6,74	2,36	0,39
	16,23	0,66	11,47	7,03	1,64	0,53
	0,81	0,04	2,88	0,47	0,63	0,17
	5,00	5,96	25,11	6,61	38,74	31,80
	13,82	0,24	9,22	9,76	0,81	0,27

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Probennummer	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
12-2	12	40,52	2,95	19,26
12-3	12	40,70	2,83	19,02
	12 Schn. MW	41,93	2,80	18,98
	12 Schn. σ	2,30	0,17	0,29
	12 Schn. VarK	5,48	6,18	1,54
12-4	12	45,96	2,66	14,43
12-5	12	45,25	2,82	14,53
12-6	12	43,10	2,63	15,68
12-7	12	50,09	2,23	13,95
12-8	12	48,35	2,66	14,31
12-9	12	48,49	2,56	14,35
	12 Obfl. MW	46,87	2,59	14,54
	12 Obfl. σ	2,56	0,20	0,59
	12 Obfl. VarK	5,47	7,68	4,06
13-1	13	42,96	3,76	17,39
13-2	13	42,77	3,81	17,51
13-3	13	51,10	3,49	15,52
	13 Schn. MW	45,61	3,69	16,81
	13 Schn. σ	4,76	0,17	1,11
	13 Schn. VarK	10,43	4,57	6,61
13-4	13	48,50	4,18	13,72
13-5	13	45,64	4,37	11,99
13-6	13	51,73	4,42	10,50
13-7	13	48,50	4,22	13,10
13-8	13	49,03	4,05	13,39
13-9	13	48,01	4,24	13,14
	13 Obfl. MW	48,57	4,25	12,64
	13 Obfl. σ	1,95	0,13	1,20
	13 Obfl. VarK	4,02	3,16	9,50
14-01	14	50,49	2,95	18,21
14-02	14	47,24	2,99	17,79
14-03	14	49,75	2,91	17,97
	14 Schn. MW	49,16	2,95	17,99
	14 Schn. σ	1,71	0,04	0,21

	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
	14,01	0,20	10,49	12,20	0,14	0,24
	14,09	0,20	10,84	11,95	0,13	0,24
	13,97	0,21	10,19	11,30	0,36	0,25
	0,14	0,02	0,85	1,34	0,39	0,02
	1,00	10,95	8,36	11,87	108,73	8,43
	14,53	0,21	12,29	8,98	0,62	0,32
	15,00	0,20	12,36	8,85	0,64	0,35
	15,54	0,21	11,97	10,08	0,42	0,37
	15,13	0,21	8,49	9,00	0,54	0,37
	14,75	0,19	9,54	9,35	0,45	0,40
	14,74	0,19	9,70	9,04	0,57	0,36
	14,95	0,20	10,72	9,22	0,54	0,36
	0,36	0,01	1,68	0,45	0,09	0,03
	2,40	3,99	15,65	4,91	17,07	7,47
	15,15	0,20	9,01	11,16	0,02	0,36
	14,49	0,19	10,14	10,78	0,02	0,29
	14,26	0,20	4,49	10,57	0,03	0,34
	14,63	0,20	7,88	10,84	0,02	0,33
	0,46	0,00	2,99	0,30	0,01	0,03
	3,14	2,32	37,97	2,73	32,18	9,67
	18,11	0,26	7,75	5,99	1,13	0,35
	17,89	0,24	10,68	7,97	0,77	0,45
	19,85	0,27	6,11	5,78	0,95	0,39
	19,20	0,27	7,59	5,64	1,10	0,39
	18,06	0,25	7,85	5,87	1,11	0,39
	18,36	0,27	8,70	5,84	1,03	0,40
	18,58	0,26	8,11	6,18	1,01	0,40
	0,78	0,01	1,51	0,88	0,14	0,03
	4,18	5,36	18,62	14,26	13,41	8,06
	12,36	0,19	6,46	8,96	0,08	0,30
	13,35	0,20	8,92	9,14	0,07	0,30
	12,50	0,19	7,39	8,90	0,08	0,30
	12,74	0,19	7,59	9,00	0,08	0,30
	0,53	0,01	1,25	0,13	0,01	0,00

Probennummer	Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
	14 Schn. VarK	3,47	1,39	1,18
14-04	14	50,23	3,82	14,66
14-05	14	46,76	3,91	15,58
14-06	14	47,51	4,05	16,61
14-07	14	44,68	3,70	15,95
14-08	14	45,68	3,92	16,99
14-09	14	40,40	4,18	16,72
	14 Obfl. MW	45,88	3,93	16,08
	14 Obfl. σ	3,28	0,17	0,87
	14 Obfl. VarK	7,16	4,25	5,42

Tab. 5a: Konzentrationen der mit der P-ED-RFA erfassten Hauptelemente. Gemessen wurde jeweils an drei verschiedenen Stellen an den frischen Schnitten und an der Oberfläche. Die Proben Diemarden Nummer 07 und 10 gehen nicht in diese Untersuchung ein

	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5
	4,19	3,43	16,42	1,40	7,02	1,01
	15,54	0,27	7,90	6,98	0,31	0,27
	16,11	0,28	9,76	6,95	0,39	0,27
	15,68	0,28	8,40	6,78	0,46	0,24
	15,59	0,21	10,16	8,83	0,53	0,36
	15,17	0,23	8,44	8,56	0,66	0,34
	17,82	0,30	11,66	8,05	0,60	0,28
	15,98	0,26	9,39	7,69	0,49	0,29
	0,95	0,03	1,41	0,90	0,13	0,05
	5,93	12,91	15,05	11,71	26,96	16,29

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Probe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
01-1	01	156,17	258,11	147,36	20,04	85,62	47,94	955,54
01-2	01	160,16	245,95	119,98	29,32	82,78	51,10	1033,38
01-3	01	149,45	244,23	86,66	19,72	72,16	46,44	977,28
	01 Schn Mittelw	155,26	249,43	118,00	23,03	80,19	48,49	988,73
	01 Schn σ	5,41	7,57	30,40	5,45	7,09	2,38	40,16
	01 Schn VarK	3,49	3,03	25,76	23,68	8,85	4,91	4,06
01-4	01-4	211,01	355,61	213,09	0,00	133,44	55,04	574,50
01-5	01-5	200,36	266,29	200,74	0,00	134,82	54,66	628,31
01-6	01-6	197,33	302,62	212,00	22,41	140,68	50,82	575,00
01-7	01-7	198,59	332,40	221,31	12,59	120,72	48,72	605,61
01-8	01-8	200,19	267,90	220,72	0,00	134,64	56,38	579,11
01-9	01-9	197,30	362,94	234,07	0,00	135,67	54,88	564,37
	01 OF Mittelw	200,80	314,63	216,99	5,83	133,33	53,42	587,82
	01 OF σ	5,18	42,41	11,21	9,56	6,67	2,96	24,18
	01 OF VarK	2,58	13,48	5,17	163,81	5,00	5,55	4,11
02-1	02-1	133,58	342,46	68,58	0,00	108,28	0,00	704,30
02-2	02-2	133,80	359,56	107,98	18,45	107,87	0,00	692,72
02-3	02-3	130,82	305,43	80,49	20,45	113,60	0,00	664,39
	02 Schn Mittelw	132,73	335,82	85,68	12,97	109,92	0,00	687,14
	02 Schn σ	1,66	27,67	20,21	11,27	3,20	0,00	20,53
	02 Schn VarK	1,25	8,24	23,58	86,95	2,91		2,99
02-4	02-4	194,28	473,82	107,01	13,18	184,50	9,64	103,37
02-5	02-5	182,78	417,18	137,83	0,00	149,87	4,79	205,69
02-6	02-6	158,86	432,35	69,92	10,47	160,65	8,54	117,72
02-7	02-7	180,47	438,34	132,98	14,10	161,04	8,18	105,79
02-8	02-8	180,97	394,34	77,16	25,85	189,82	14,60	118,82
02-9	02-9	156,49	355,76	103,26	31,67	183,93	16,14	343,24
	02 OF Mittelw	175,64	418,63	104,69	15,88	171,64	10,32	165,77
	02 OF σ	14,82	40,42	27,83	11,32	16,46	4,27	94,97
	02 OF VarK	8,44	9,65	26,58	71,29	9,59	41,35	57,29
03-1	03-1	135,18	235,89	70,65	26,00	133,93	14,80	123,50
03-2	03-2	129,78	222,71	52,06	45,01	123,96	12,76	118,41
03-3	03-3	118,25	184,10	41,96	238,23	105,39	15,53	114,56
	03 Schn Mittelw	127,74	214,23	54,89	103,08	121,09	14,36	118,82

	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Ce	As	La	Cl
	23,42	213,22	94,19	1300,62	0,00	579,19	0,00	388,18	238,08
	22,64	206,08	93,37	1295,31	5,15	522,67	0,00	375,77	307,38
	22,09	198,94	89,06	1193,00	0,00	540,99	0,00	345,30	201,43
	22,72	206,08	92,21	1262,98	1,72	547,62	0,00	369,75	248,96
	0,67	7,14	2,76	60,66	2,97	28,84	0,00	22,06	53,81
	2,94	3,46	2,99	4,80	173,21	5,27		5,97	21,61
	26,41	277,99	114,76	1421,72	6,92	604,62	4,63	401,85	156,53
	28,67	279,74	114,99	1382,20	3,26	590,31	7,04	393,54	125,07
	28,96	279,00	115,37	1382,56	10,91	571,70	0,00	403,71	150,17
	29,95	280,64	115,39	1377,26	8,12	608,75	0,00	399,54	160,32
	27,66	283,17	118,72	1393,52	7,54	569,91	0,00	419,78	154,49
	28,44	279,74	118,64	1327,32	0,00	580,87	8,45	387,19	154,33
	28,35	280,05	116,31	1380,76	6,13	587,69	3,35	400,94	150,15
	1,21	1,77	1,85	30,70	3,88	16,46	3,87	11,04	12,72
	4,26	0,63	1,59	2,22	63,33	2,80	115,44	2,75	8,47
	26,82	234,25	30,60	250,74	3,20	486,91	20,63	339,96	163,92
	26,75	233,13	31,27	242,45	2,68	521,42	11,64	334,96	153,67
	23,20	225,16	31,16	261,86	3,03	521,69	8,10	312,88	394,28
	25,59	230,85	31,01	251,68	2,97	510,01	13,46	329,27	237,29
	2,07	4,96	0,36	9,74	0,27	20,00	6,46	14,41	136,05
	8,09	2,15	1,16	3,87	8,93	3,92	48,00	4,38	57,34
	36,80	351,17	41,12	297,25	0,00	574,51	7,72	390,56	214,55
	30,09	273,75	33,76	270,87	0,00	523,51	4,60	339,63	148,82
	32,59	302,26	35,33	289,92	0,00	525,43	0,00	347,53	199,70
	33,67	319,36	36,11	308,66	5,76	563,28	0,00	366,68	268,18
	35,71	355,02	42,03	294,23	0,00	533,10	6,18	325,95	130,08
	34,07	352,82	40,49	241,52	11,76	478,96	6,19	318,20	234,55
	33,82	325,73	38,14	283,74	2,92	533,13	4,12	348,09	199,31
	2,36	33,26	3,49	24,08	4,91	33,79	3,34	26,85	52,08
	6,99	10,21	9,14	8,49	167,99	6,34	81,09	7,71	26,13
	28,07	251,65	30,57	245,43	3,35	533,38	26,96	342,10	73,35
	26,11	243,89	30,82	221,47	0,00	490,76	71,93	324,44	122,97
	28,84	253,98	31,50	241,54	0,00	500,67	25,42	329,89	115,34
	27,67	249,84	30,96	236,15	1,12	508,27	41,44	332,14	103,89

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Probe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
	03 Schn σ	8,65	26,92	14,55	117,43	14,48	1,44	4,48
	03 Schn VarK	6,77	12,56	26,51	113,92	11,96	10,00	3,77
03-4	03-4	182,97	257,33	81,86	0,00	152,69	79,33	90,96
03-5	03-5	177,63	330,51	124,31	0,00	178,44	19,09	94,44
03-6	03-6	182,10	324,00	125,58	22,01	166,31	50,12	85,62
03-7	03-7	194,18	292,48	84,63	17,76	167,45	18,64	92,65
03-8	03-8	192,17	291,75	118,82	0,00	195,43	19,47	90,63
03-9	03-9	208,43	313,71	104,63	15,87	177,81	16,06	95,82
	03 OF Mittelw	189,58	301,63	106,64	9,27	173,02	33,79	91,69
	03 OF σ	11,19	26,92	19,61	10,35	14,45	25,71	3,58
	03 OF VarK	5,90	8,93	18,38	111,62	8,35	76,11	3,90
04-1	04-1	129,58	150,47	64,28	29,40	124,16	0,00	223,23
04-2	04-2	140,47	159,09	29,67	20,48	104,76	0,00	247,63
04-3	04-3	141,94	190,86	53,16	20,44	127,92	0,00	233,98
	04 Schn Mittelw	137,33	166,81	49,04	23,44	118,95	0,00	234,95
	04 Schn σ	6,75	21,27	17,67	5,16	12,43	0,00	12,23
	04 Schn VarK	4,92	12,75	36,03	22,02	10,45		5,20
04-4	04-4	165,83	233,46	64,17	0,00	134,41	1,77	188,67
04-5	04-5	165,07	228,53	92,95	19,03	118,55	1,48	190,57
04-6	04-6	161,69	216,36	29,56	0,00	120,56	0,00	198,40
04-7	04-7	156,93	257,52	75,25	0,00	154,22	0,00	182,55
04-8	04-8	166,15	215,48	29,69	0,00	132,24	2,41	182,96
04-9	04-9	176,05	222,19	75,26	0,00	116,23	2,42	211,75
	04 OF Mittelw	165,29	228,92	61,15	3,17	129,37	1,35	192,48
	04 OF σ	6,32	15,64	26,10	7,77	14,27	1,11	11,08
	04 OF VarK	3,82	6,83	42,68	244,95	11,03	82,07	5,76
05-1	05-1	127,02	230,49	72,22	167,77	116,94	0,00	522,05
05-2	05-2	125,34	247,02	97,50	26,87	116,59	0,00	511,86
05-3	05-3	122,40	214,52	61,14	191,04	113,25	0,00	530,03
	05 Schn Mittelw	124,92	230,68	76,95	128,56	115,59	0,00	521,31
	05 Schn σ	2,34	16,25	18,64	88,83	2,04	0,00	9,11
	05 Schn VarK	1,87	7,04	24,22	69,10	1,76		1,75
05-4	05-4	169,22	278,28	85,85	12,50	159,19	4,29	303,18
05-5	05-5	166,82	263,86	63,26	22,48	174,68	9,20	266,32

Auswertung der Messserien

	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Ce	As	La	Cl
	1,41	5,28	0,48	12,86	1,93	22,30	26,42	9,04	26,72
	5,09	2,11	1,55	5,45	173,21	4,39	63,76	2,72	25,72
	29,18	313,75	36,83	298,45	2,83	539,97	15,37	357,80	156,52
	30,97	292,79	33,23	309,66	0,00	536,19	18,14	383,26	129,92
	30,99	308,70	35,57	353,39	0,00	586,24	16,60	390,37	174,89
	32,04	324,53	38,67	244,64	10,43	502,77	4,64	330,37	204,11
	33,46	279,40	29,57	263,02	0,00	524,48	12,71	355,26	184,12
	33,48	344,31	41,34	279,96	10,05	537,09	11,52	354,05	122,30
	31,69	310,58	35,87	291,52	3,89	537,79	13,16	361,85	161,98
	1,66	22,95	4,13	38,34	5,04	27,42	4,84	21,83	31,82
	5,24	7,39	11,52	13,15	129,85	5,10	36,75	6,03	19,65
	24,35	230,01	30,15	288,08	0,00	554,55	0,00	335,60	81,75
	28,26	268,96	35,27	228,90	0,00	507,27	3,42	326,12	97,06
	26,65	243,86	32,65	223,34	0,00	513,39	3,67	312,82	75,63
	26,42	247,61	32,69	246,77	0,00	525,07	2,36	324,85	84,81
	1,97	19,74	2,56	35,88	0,00	25,71	2,05	11,44	11,04
	7,44	7,97	7,83	14,54		4,90	86,76	3,52	13,02
	28,38	279,08	34,18	163,25	5,39	423,20	0,00	302,92	73,93
	28,27	300,96	37,39	244,74	8,63	478,64	7,21	331,62	92,78
	26,91	271,72	33,89	249,03	7,66	450,26	0,00	350,06	80,09
	27,05	247,87	30,86	104,28	9,37	366,43	0,00	252,11	124,77
	27,89	256,00	33,18	242,34	3,53	470,48	30,30	311,90	96,51
	28,58	276,90	33,27	69,04	6,47	333,83	3,89	196,33	219,75
	27,85	272,09	33,80	178,78	6,84	420,47	6,90	290,82	114,64
	0,71	18,71	2,11	78,94	2,17	58,66	11,83	56,91	54,42
	2,55	6,88	6,26	44,16	31,67	13,95	171,42	19,57	47,47
	29,05	251,80	29,59	199,45	11,51	472,14	113,61	295,45	203,99
	29,26	249,28	29,95	261,93	13,18	498,14	46,85	318,10	150,64
	29,12	253,95	28,31	241,49	11,17	502,39	24,77	368,12	146,01
	29,14	251,68	29,28	234,29	11,95	490,89	61,74	327,22	166,88
	0,11	2,34	0,86	31,86	1,08	16,38	46,25	37,18	32,22
	0,37	0,93	2,94	13,60	9,00	3,34	74,91	11,36	19,31
	30,43	294,52	34,33	326,21	8,19	544,59	9,70	375,38	267,93
	33,94	329,09	37,06	288,60	9,25	500,62	16,86	352,02	154,61

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Probe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
05-6	05-6	173,21	234,90	73,49	16,40	12022,84	5,30	295,88
05-7	05-7	165,01	265,21	74,89	117,23	171,13	6,76	345,25
05-8	05-8	181,88	272,35	76,64	0,00	153,71	6,42	263,93
05-9	05-9	165,00	231,82	113,53	0,00	150,95	2,41	298,43
	05 OF Mittelw	170,19	257,74	81,28	28,10	2138,75	5,73	295,50
	05 OF σ	6,51	19,61	17,37	44,58	4842,20	2,32	29,63
	05 OF VarK	3,82	7,61	21,37	158,62	226,40	40,45	10,03
06-1	06-1	119,28	548,12	304,30	0,00	112,24	0,00	498,34
06-2	06-2	115,84	542,93	242,54	0,00	115,75	0,00	497,64
06-3	06-3	109,31	455,48	209,45	0,00	109,44	0,00	488,97
	06 Schn Mittelw	114,81	515,51	252,10	0,00	112,48	0,00	494,98
	06 Schn σ	5,06	52,05	48,14	0,00	3,16	0,00	5,22
	06 Schn VarK	4,41	10,10	19,10		2,81		1,05
06-4	06	124,64	586,17	281,22	0,00	166,80	3,55	433,64
06-5	06	142,52	494,78	275,14	11,41	175,22	5,53	383,09
06-6	06	132,73	528,65	273,63	0,00	146,47	1,55	486,29
06-7	06	122,38	487,85	327,48	0,00	153,56	0,00	388,74
06-8	06	123,89	495,76	270,50	0,00	150,36	1,60	427,61
06-9	06	112,41	432,96	216,78	0,00	132,99	2,84	429,61
	06 OF Mittelw	126,43	504,36	274,13	1,90	154,23	2,51	424,83
	06 OF σ	10,21	50,63	35,21	4,66	15,00	1,92	37,23
	06 OF VarK	8,08	10,04	12,85	244,95	9,73	76,30	8,76
08-1	08	148,08	445,58	133,40	22,23	154,68	5,26	161,03
08-2	08	122,78	346,33	126,22	11,03	118,66	0,00	202,18
08-3	08	138,89	392,22	227,48	50,00	143,20	7,82	148,90
	08 Schn Mittelw	136,58	394,71	162,37	27,75	138,85	4,36	170,70
	08 Schn σ	12,81	49,67	56,50	20,06	18,40	3,99	27,93
	08 Schn VarK	9,38	12,58	34,80	72,29	13,25	91,44	16,36
08-4	08	151,06	430,17	79,75	0,00	160,80	2,02	117,74
08-5	08	151,43	519,85	119,32	12,49	323,65	5,94	98,21
08-6	08	152,06	390,88	98,23	0,00	146,59	11,13	79,78
08-7	08	161,94	466,48	114,98	19,19	167,30	4,29	109,88
08-8	08	150,20	374,73	73,04	26,84	481,12	5,40	160,98
08-9	08	171,73	507,59	154,15	20,42	141,92	6,30	103,45

	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Ce	As	La	Cl
	33,55	312,38	33,87	277,81	8,02	534,44	32,05	335,64	361,36
	35,12	321,87	36,18	222,58	6,39	503,09	16,00	325,96	117,08
	34,41	307,28	37,83	218,66	4,26	445,93	9,63	283,70	102,91
	32,18	285,31	31,98	262,54	9,32	497,31	4,03	350,72	133,66
	33,27	308,41	35,21	266,07	7,57	504,33	14,71	337,24	189,59
	1,70	16,45	2,20	41,02	1,94	34,65	9,72	31,15	102,73
	5,12	5,33	6,25	15,42	25,62	6,87	66,04	9,24	54,18
	28,01	323,93	35,09	367,22	29,40	519,41	42,93	320,19	72,56
	28,38	304,63	35,22	366,14	26,80	519,01	35,69	343,08	70,38
	27,51	307,47	35,41	377,09	29,91	533,01	39,55	356,44	106,56
	27,97	312,01	35,24	370,15	28,70	523,81	39,39	339,90	83,17
	0,44	10,42	0,16	6,03	1,67	7,97	3,62	18,33	20,29
	1,56	3,34	0,46	1,63	5,81	1,52	9,20	5,39	24,40
	33,45	364,87	35,56	424,80	40,68	564,82	10,32	374,96	133,56
	33,53	393,61	35,55	451,48	35,52	568,49	14,78	378,88	162,61
	33,67	375,11	37,15	435,72	38,77	571,27	29,72	373,01	210,36
	31,76	327,32	30,73	412,70	30,28	554,85	5,97	362,98	122,08
	28,82	316,83	33,97	395,53	29,39	538,41	7,44	357,91	149,58
	26,21	296,33	33,10	372,02	25,55	514,01	0,00	350,27	163,38
	31,24	345,68	34,34	415,38	33,37	551,98	11,37	366,34	156,93
	3,08	37,78	2,26	28,59	5,90	22,11	10,23	11,11	30,80
	9,86	10,93	6,58	6,88	17,67	4,01	89,97	3,03	19,63
	29,88	299,54	37,19	239,76	14,83	535,47	112,31	334,08	90,69
	27,66	255,64	31,49	233,09	17,03	501,96	75,03	327,65	85,20
	30,26	284,41	31,44	222,07	17,47	475,70	19,34	308,90	114,98
	29,27	279,86	33,37	231,64	16,44	504,38	68,89	323,54	96,96
	1,40	22,30	3,31	8,93	1,41	29,96	46,79	13,08	15,85
	4,80	7,97	9,90	3,86	8,60	5,94	67,91	4,04	16,35
	25,19	230,25	26,31	267,43	9,22	497,94	0,00	366,74	176,37
	26,29	248,32	29,51	285,32	7,77	540,59	6,80	352,29	155,31
	31,66	310,21	35,58	298,91	11,07	537,81	8,32	356,04	216,53
	25,14	226,55	24,35	317,60	3,82	519,73	0,00	353,08	189,26
	21,19	273,50	29,43	250,22	16,41	546,02	0,00	350,28	192,99
	31,62	293,13	33,29	314,14	11,30	584,84	10,16	374,60	155,82

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Probe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
	08 OF Mittelw	156,40	448,28	106,58	13,16	236,90	5,85	111,67
	08 OF σ	8,67	60,01	29,70	11,16	137,83	3,01	27,34
	08 OF VarK	5,55	13,39	27,87	84,84	58,18	51,54	24,48
09-1	09	129,52	496,56	200,68	16,31	232,69	2,06	456,14
09-2	09	112,19	335,41	180,49	31,54	208,07	1,49	461,68
09-3	09	116,19	442,98	180,30	38,86	251,62	2,51	433,58
	09 Schn Mittelw	119,30	424,98	187,16	28,90	230,79	2,02	450,47
	09 Schn σ	9,07	82,07	11,71	11,50	21,84	0,51	14,88
	09 Schn VarK	7,61	19,31	6,26	39,80	9,46	25,31	3,30
09-4	09	176,94	382,09	273,26	35,84	287,54	11,54	125,01
09-5	09	167,20	643,90	272,65	13,96	305,16	11,66	133,67
09-6	09	152,91	598,83	266,40	12,98	284,58	12,52	119,56
09-7	09	190,89	435,72	243,88	17,05	272,09	13,49	155,49
09-8	09	167,13	329,53	269,39	17,41	253,22	6,79	200,79
09-9	09	153,77	720,96	300,67	1221,74	273,64	6,72	108,70
	9 OF Mittelw	168,14	518,51	271,04	219,83	279,37	10,45	140,54
	9 OF σ	14,39	157,69	18,15	490,91	17,49	2,95	33,45
	9 OF VarK	8,56	30,41	6,70	223,31	6,26	28,21	23,80
11-1	11	112,14	775,82	407,44	58,61	243,36	31,07	281,61
11-2	11	120,34	770,05	391,01	0,00	236,26	30,55	305,29
11-3	11	125,10	788,19	425,69	10,12	259,88	27,59	271,93
	11 Schn Mittelw	119,19	778,02	408,05	22,91	246,50	29,74	286,28
	11 Schn σ	6,56	9,27	17,35	31,33	12,12	1,88	17,16
	11 Schn VarK	5,50	1,19	4,25	136,75	4,92	6,31	6,00
11-4	11	164,17	854,85	448,68	0,00	306,76	49,69	115,40
11-5	11	168,12	893,40	461,04	94,86	316,23	35,34	99,45
11-6	11	128,09	769,01	359,73	0,00	239,75	24,99	171,07
11-7	11	150,25	837,92	435,33	20,19	336,29	17,78	58,16
11-8	11	138,43	884,93	377,44	16,09	349,70	24,23	90,77
11-9	11	151,33	866,97	398,57	0,00	304,78	47,58	149,11
	11 OF Mittelw	150,07	851,18	413,47	21,86	308,92	33,27	113,99
	11 OF σ	15,13	44,97	40,96	36,87	38,14	13,18	40,89
	11 OF VarK	10,08	5,28	9,91	168,71	12,35	39,62	35,87
	11 Schn VarK	66,64	11,75	24,19	457,53	32,37	300,59	87,72

Auswertung der Messserien

	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Ce	As	La	Cl
	26,85	263,66	29,75	288,94	9,93	537,82	4,21	358,84	181,05
	4,10	34,24	4,19	26,57	4,19	28,99	4,74	9,67	23,62
	15,26	12,99	14,08	9,20	42,16	5,39	112,42	2,70	13,05
	27,51	314,86	40,33	150,71	15,54	449,15	4,97	304,89	75,32
	26,51	301,73	43,61	239,06	13,95	519,02	6,49	356,66	81,76
	27,13	284,04	41,65	239,91	16,90	481,78	5,51	337,08	87,18
	27,05	300,21	41,86	209,89	15,46	483,32	5,66	332,88	81,42
	0,50	15,47	1,65	51,26	1,48	34,96	0,77	26,14	5,94
	1,87	5,15	3,94	24,42	9,55	7,23	13,62	7,85	7,29
	35,53	384,11	53,21	328,38	7,10	594,71	13,13	409,48	137,20
	32,09	368,35	46,08	182,33	7,28	484,58	8,44	297,95	111,47
	32,14	416,35	45,20	285,06	10,13	581,07	10,65	376,99	135,02
	34,60	491,74	58,95	263,29	7,54	547,92	12,04	371,89	161,11
	31,99	380,92	48,06	259,40	4,05	579,32	11,99	367,45	206,58
	32,00	290,75	42,42	327,55	3,77	622,16	8,52	378,35	151,16
	33,06	388,70	48,99	274,34	6,65	568,29	10,80	367,02	150,42
	1,58	65,53	6,06	54,18	2,39	47,55	1,96	36,95	32,24
	4,79	16,86	12,38	19,75	35,96	8,37	18,14	10,07	21,43
	24,02	250,73	32,25	328,68	16,41	544,87	27,02	345,48	110,93
	23,70	235,82	32,42	308,20	13,86	518,26	28,82	345,51	100,48
	23,54	239,69	28,26	313,10	13,31	531,15	17,46	341,40	94,82
	23,75	242,08	30,98	316,66	14,53	531,43	24,43	344,13	102,08
	0,24	7,74	2,35	10,69	1,65	13,31	6,11	2,36	8,17
	1,03	3,20	7,60	3,38	11,39	2,50	24,99	0,69	8,01
	29,44	346,02	42,09	417,08	19,01	572,33	14,05	393,41	164,30
	29,94	336,31	41,47	420,13	15,12	563,54	10,33	355,99	128,96
	24,70	224,38	31,45	387,71	8,55	535,35	17,29	335,42	122,91
	25,83	258,20	34,44	400,74	11,18	571,24	18,00	350,05	130,78
	23,06	233,95	29,57	344,04	12,32	569,62	7,98	369,53	102,95
	27,39	314,81	41,78	322,42	15,19	558,85	15,07	363,98	187,54
	26,73	285,61	36,80	382,02	13,56	561,82	13,79	361,40	139,57
	2,70	53,37	5,68	40,15	3,66	13,95	3,93	19,65	30,73
	10,11	18,69	15,42	10,51	27,01	2,48	28,54	5,44	22,02
	374,16	35,01	271,74	26,18	737,37	17,80	725,34	27,67	71,65

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Probe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
12-1	12	131,18	307,91	110,23	0,00	127,84	4,01	388,40
12-2	12	120,50	331,73	87,32	0,00	117,29	0,00	430,98
12-3	12	121,10	330,16	129,75	0,00	116,89	0,00	422,29
	12 Schn Mittelw	124,26	323,27	109,10	0,00	120,67	1,34	413,89
	12 Schn σ	6,00	13,32	21,24	0,00	6,21	2,32	22,50
	12 Schn VarK	4,83	4,12	19,47		5,15	173,21	5,44
12-4	12	144,63	341,32	92,95	18,23	287,04	2,02	349,99
12-5	12	137,82	292,49	63,28	0,00	119,99	2,59	380,01
12-6	12	134,48	341,17	76,52	13,26	128,44	0,00	396,23
12-7	12	130,70	316,30	77,89	10,27	130,78	2,04	308,02
12-8	12	138,83	311,66	54,46	0,00	121,35	1,59	377,89
12-9	12	129,09	296,97	63,58	0,00	128,69	2,15	336,68
	12 OF Mittelw	135,93	316,65	71,45	6,96	152,72	1,73	358,14
	12 OF σ	5,73	21,00	13,76	8,04	65,95	0,91	32,74
	12 OF VarK	4,21	6,63	19,26	115,48	43,18	52,35	9,14
13-1	13	132,89	189,59	65,82	9,66	166,25	0,00	392,27
13-2	13	146,58	272,64	92,33	27,30	138,30	0,00	352,47
13-3	13	122,78	203,93	45,65	0,00	144,72	0,00	362,16
	13 Schn Mittelw	134,08	222,05	67,93	12,32	149,76	0,00	368,97
	13 Schn σ	11,94	44,39	23,41	13,84	14,64	0,00	20,75
	13 Schn VarK	8,91	19,99	34,46	112,36	9,78		5,63
13-4	13	187,83	280,61	146,82	0,00	197,59	7,94	230,14
13-5	13	206,69	265,90	140,25	0,00	191,98	4,72	254,27
13-6	13	187,15	305,15	104,50	17,77	248,91	11,94	109,48
13-7	13	194,18	283,33	111,99	11,82	235,48	10,77	162,50
13-8	13	191,49	272,43	112,09	13,11	207,64	8,88	183,60
13-9	13	198,93	272,16	115,22	18,50	211,97	10,97	160,67
	13 OF Mittelw	194,38	279,93	121,81	10,20	215,60	9,20	183,44
	13 OF σ	7,43	13,87	17,32	8,31	22,20	2,64	52,20
	13 OF VarK	3,82	4,95	14,22	81,48	10,30	28,69	28,46
14-01	14	127,08	165,68	52,93	109,61	152,44	1,70	234,23
14-02	14	134,20	196,88	68,93	84,01	193,38	0,00	225,35
14-03	14	111,92	170,87	62,44	121,00	141,57	1,51	225,80
	14 Schn Mittelw	124,40	177,81	61,43	104,87	162,46	1,07	228,46

	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Ce	As	La	Cl
	24,25	220,45	25,20	230,87	8,34	458,25	22,28	321,33	124,57
	25,78	213,58	24,15	208,67	3,81	539,38	39,97	342,82	112,58
	24,69	216,36	24,96	233,29	5,50	521,12	44,09	347,15	116,06
	24,91	216,80	24,77	224,28	5,88	506,25	35,45	337,10	117,74
	0,79	3,46	0,55	13,57	2,29	42,56	11,59	13,83	6,17
	3,16	1,59	2,22	6,05	38,91	8,41	32,69	4,10	5,24
	21,50	218,35	27,30	255,97	6,95	487,59	27,15	337,41	128,11
	27,18	234,62	28,54	207,93	2,73	452,87	50,05	317,08	101,14
	27,67	231,49	28,02	217,23	7,34	483,83	25,22	324,56	118,43
	23,45	166,27	23,20	212,95	0,00	458,48	18,39	321,31	92,13
	26,57	218,27	26,98	212,22	3,83	491,75	30,86	321,80	114,02
	23,71	192,52	25,19	219,14	3,22	472,68	29,75	317,79	95,13
	25,01	210,25	26,54	220,91	4,01	474,53	30,24	323,33	108,16
	2,48	26,17	2,00	17,63	2,76	16,02	10,66	7,43	14,24
	9,90	12,45	7,52	7,98	68,82	3,38	35,26	2,30	13,17
	29,44	283,53	33,30	217,64	25,04	490,59	0,00	335,20	63,39
	27,41	259,55	30,66	225,87	23,53	542,37	3,98	351,73	74,06
	28,99	258,03	32,08	224,79	22,71	490,83	0,00	302,36	69,44
	28,61	267,04	32,01	222,77	23,76	507,93	1,33	329,76	68,96
	1,07	14,30	1,32	4,47	1,18	29,83	2,30	25,13	5,35
	3,73	5,36	4,13	2,01	4,97	5,87	173,21	7,62	7,76
	33,41	320,93	34,78	304,72	16,41	559,55	5,61	367,46	101,03
	34,94	329,92	35,73	310,42	18,54	526,67	0,00	357,93	95,82
	38,79	379,88	42,29	299,10	11,11	523,50	7,64	338,72	86,47
	35,15	345,57	36,70	283,69	14,79	576,97	0,00	364,83	82,50
	34,41	325,75	35,36	281,29	13,14	512,64	0,00	361,55	87,27
	34,11	332,11	37,02	254,52	10,47	529,37	4,18	362,72	85,38
	35,14	339,03	36,98	288,96	14,08	538,12	2,91	358,87	89,75
	1,89	21,66	2,73	20,42	3,12	24,65	3,37	10,38	7,11
	5,39	6,39	7,39	7,07	22,14	4,58	115,90	2,89	7,92
	27,69	241,05	30,42	218,18	15,39	500,67	15,55	347,60	71,20
	27,82	244,56	29,71	246,89	14,34	515,04	8,73	333,51	74,76
	28,00	231,14	28,24	256,55	16,65	523,81	22,06	334,71	70,56
	27,84	238,92	29,46	240,54	15,46	513,17	15,45	338,61	72,17

Neue Perspektiven für geochemische Untersuchungen von neolithischen Steingeräten

Proben-Nr.	Probe	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
	14 Schn σ	11,38	16,72	8,05	18,94	27,32	0,93	5,00
	14 Schn VarK	9,15	9,40	13,10	18,06	16,82	87,06	2,19
14-04	14	154,36	198,49	57,03	9,94	178,81	3,03	191,48
14-05	14	165,55	208,68	56,30	14,80	191,39	2,56	197,84
14-06	14	160,48	193,19	67,44	0,00	183,53	4,72	192,02
14-07	14	160,63	226,46	82,05	20,49	173,60	5,83	177,92
14-08	14	161,85	231,39	39,62	35,61	172,67	5,55	192,69
14-09	14	158,05	231,06	82,91	0,00	199,15	3,51	207,12
	14 OF Mittelw	160,15	214,88	64,23	13,47	183,19	4,20	193,18
	14 OF σ	3,75	17,01	16,72	13,54	10,43	1,36	9,52
	14 OF VarK	2,34	7,91	26,03	100,49	5,69	32,44	4,93

Tab. 5b: Konzentrationen der mit der P-ED-RFA erfassten Spurenelemente. Gemessen wurde jeweils an drei verschiedenen Stellen an den frischen Schnitten und an sechs unterschiedlichen Stellen der Oberfläche

	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Ce	As	La	Cl
	0,16	6,96	1,11	19,96	1,16	11,68	6,67	7,81	2,26
	0,56	2,91	3,77	8,30	7,48	2,28	43,15	2,31	3,14
	30,45	260,36	33,17	261,94	15,95	514,66	6,85	320,62	64,59
	30,59	269,28	34,18	209,65	21,43	461,80	0,00	344,49	72,06
	30,53	270,57	32,68	250,10	18,56	510,24	13,29	316,96	67,16
	29,78	260,54	32,71	289,99	22,29	545,98	21,39	354,82	78,94
	31,34	274,68	32,86	238,28	21,39	520,31	0,00	338,67	111,09
	32,09	278,75	34,12	280,41	20,65	532,46	9,25	369,16	82,51
	30,80	269,03	33,29	255,06	20,05	514,24	8,46	340,79	79,39
	0,80	7,43	0,69	29,25	2,37	28,78	8,21	19,97	16,95
	2,61	2,76	2,08	11,47	11,83	5,60	96,99	5,86	21,35

7.3 Vergleich der auf unterschiedliche Art gemessenen Ergebnisse

Systematische Abweichungen lassen sich für die Hauptelemente Al_2O_3 und CaO erkennen, deren Konzentrationen am Schnitt generell höher sind als an der Oberfläche, wogegen Fe_2O_3 bei sämtlichen Stücken an der Oberfläche höhere Konzentrationen aufweist (Abb. 41). Für die übrigen Hauptelemente lassen sich keine systematischen Unterschiede zwischen frischem Schnitt und Oberfläche ausmachen.

Im Vergleich der *WD-RFA* und der Mittelwerte der Oberflächenmessungen der 12 untersuchten Proben zeigen sich systematisch niedrigere SiO_2 - und CaO-Konzentrationen an den Oberflächen, wogegen die Fe_2O_3 -, K_2O - sowie die MgO-Konzentrationen generell an der Oberfläche höher sind. Die Al_2O_3 -Konzentrationen weisen Abweichungen bis 2 Gew. % nach oben und nach unten auf (Abb. 42).

Die Abweichungen zwischen *P-ED-RFA*-Messungen am Schnitt und den *WD-RFA*-Ergebnissen sind teilweise stärker als die Differenzen zu den Oberflächenmessergebnissen. Systematisch liegen die Al_2O_3 -Werte am Schnitt über denen der *WD-RFA*-Messungen, ebenso wie die meisten MgO-, Fe_2O_3 - und CaO-Konzentrationen. Stärkere, nicht systematische Unterschiede sind für SiO_2 zu beobachten (Abb. 43 und 44).

Bei den Spurenelementen sind für die Sr-Konzentrationen starke systematische Abweichungen zwischen Oberfläche und Schnitt vorhanden. Die am Schnitt gemessenen Konzentrationen betragen bis zum vierfachen Wert der Oberflächenkonzentrationen. Außerdem weist Cu vergleichsweise hohe und unsystematische Differenzen auf. Die Probenkonzentrationen dieses Elements liegen wie beschrieben allerdings ohnehin dicht an der Nachweisgrenze der *P-ED-RFA*. Die übrigen Spurenelemente weisen vergleichsweise geringe Abweichungen auf (Abb. 45).

Erheblich höhere Differenzen sind bei den Ergebnissen der unterschiedlichen Messmethoden für einige Spurenelemente zu verzeichnen. Ba, Ce und La liegen bei den *WD-RFA*-Messungen systematisch unter den mit der *P-ED-RFA* gemessenen Konzentrationen, unabhängig ob am frischen Schnitt oder an der Oberfläche gemessen wurde (Abb. 46). Mit Ausnahme der Basaltprobe 01 liegen außerdem sämtliche *WD-RFA*-gemessenen Cr-Werte unter den *P-ED-RFA*-gemessenen, wogegen La generell deutlich höhere Konzentrationen bei der Labormethode aufweist. Hierbei könnte es sich entweder um gerätespezifische Unterschiede handeln oder um solche, die durch die Aufbereitung der Proben entstehen. Große Abweichungen sind wiederum

für Sr zu verzeichnen, für das an der Oberfläche teilweise deutlich geringere Konzentrationen gemessen wurden. Die am frischen Schnitt gemessenen Konzentrationen weichen dagegen nur wenig von den im Labor ermittelten Werten ab.

Von vier Proben (05, 12, 13 und 14) lagen Reste des Pulvers, das zur Aufbereitung der Schmelztabletten hergestellt wurde, vor. Diese wurden ebenfalls mit der P-ED-RFA gemessen (Abb. 47 und 48). Im Vergleich dieser Messergebnisse fällt auf, dass Sr im Pulver höhere Konzentrationen aufweist als an der Gesteinsoberfläche. Auffallend sind die niedrigen Abweichungen der Ba-, Ce- und La-Konzentrationen zwischen WD-RFA- und Pulvermessungen. Bei den erheblichen Abweichungen zwischen den Artefaktmessungen und der Labormessung handelt es sich somit nicht um gerätespezifische Abweichungen, sondern der Grund hierfür ist in der Probenaufbereitung zu suchen. Anders dagegen dürften die systematischen Abweichungen der V-Konzentrationen tatsächlich in den unterschiedlichen Messweisen begründet sein.

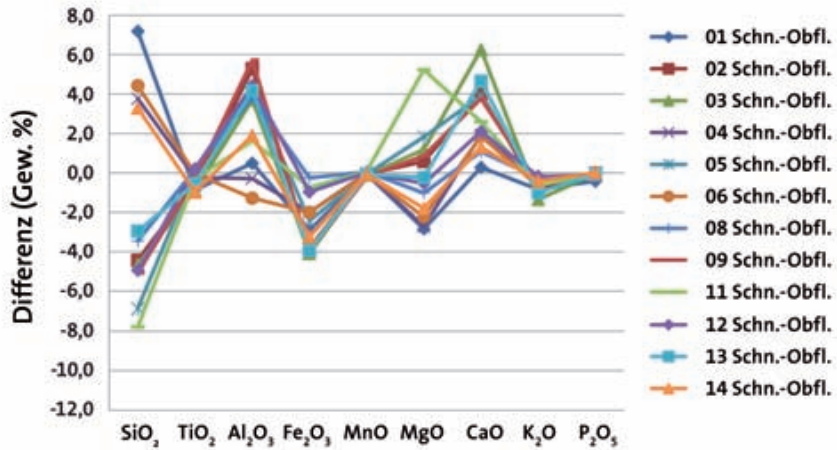


Abb. 41: Differenzen der Mittelwerte zwischen am frischen Schnitt und an sechs Oberflächenpositionen gemessenen Hauptelementkonzentrationen (Gew. %)

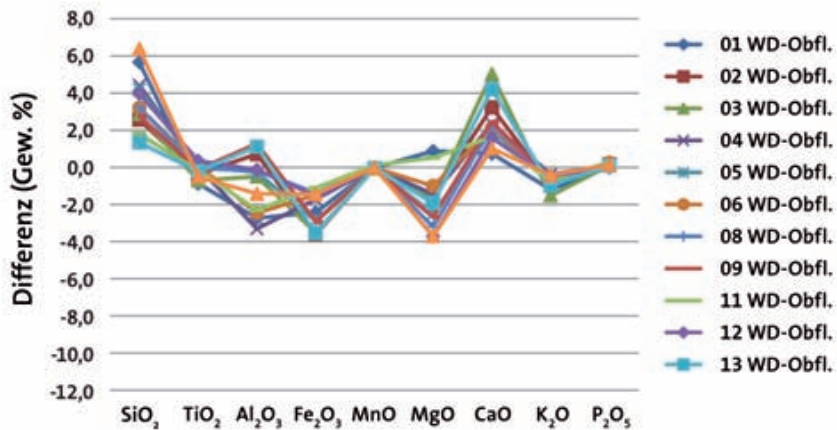


Abb. 42: Differenzen zwischen mit der WD-RFA und an sechs Oberflächenpositionen mit der P-ED-RFA gemessenen Hauptelementkonzentrationen (Gew. %)

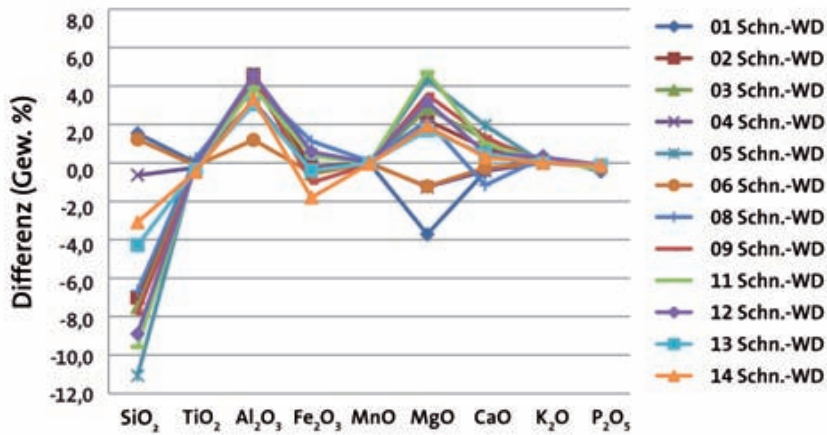


Abb. 43: Differenzen zwischen mit der WD-RFA und am frischen Schnitt mit der P-ED-RFA gemessenen Hauptelementkonzentrationen (Gew. %)

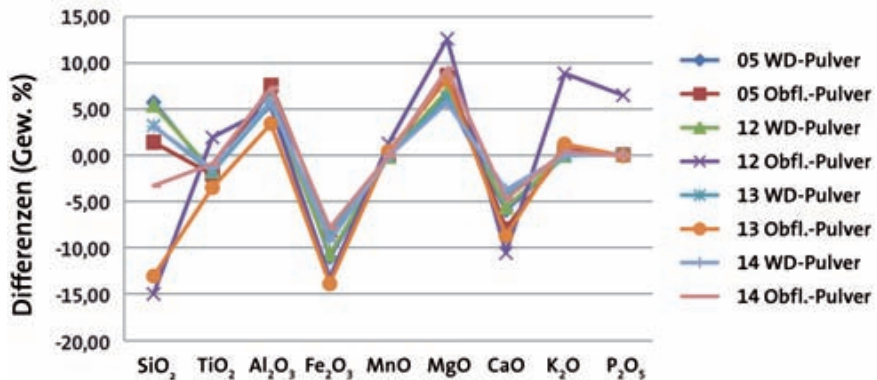


Abb. 44: Differenzen zwischen mit der WD-RFA, an Pulver und an der Oberfläche mit der P-ED-RFA gemessenen Hauptelementkonzentrationen (Gew. %)

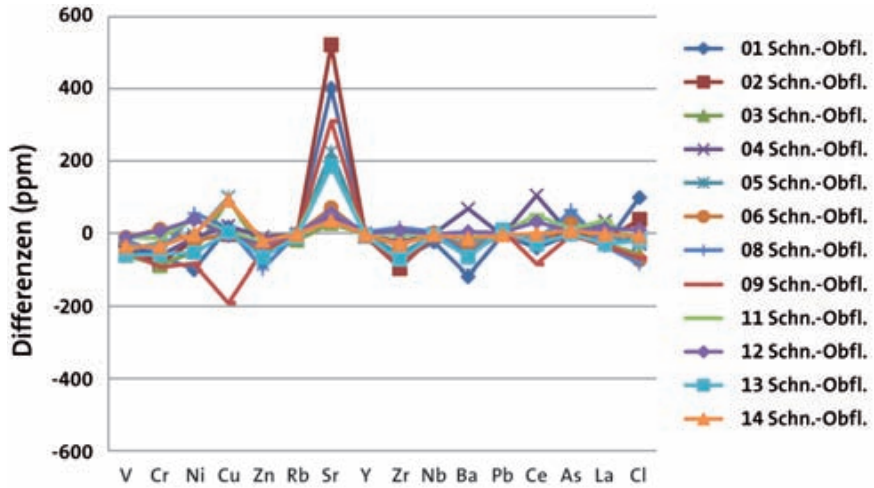


Abb. 45: Differenzen der Mittelwerte zwischen am frischen Schnitt und an der Oberfläche gemessenen Spurenelementkonzentrationen (ppm)

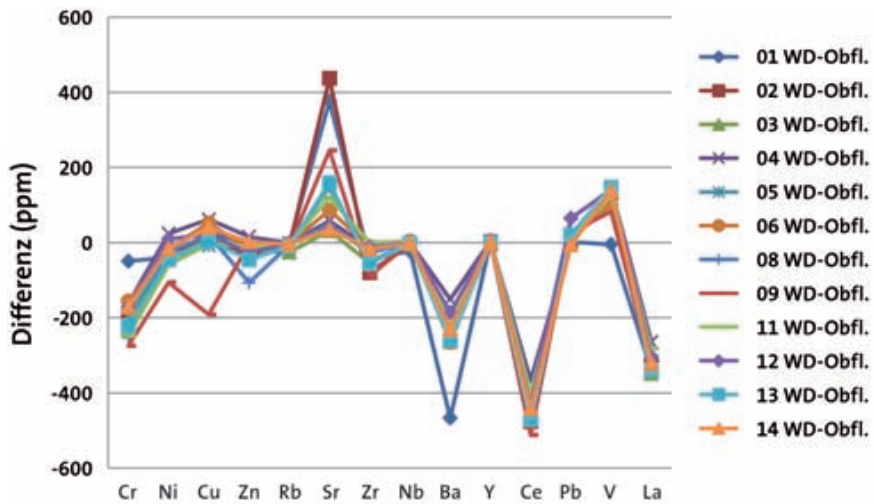


Abb. 46: Differenzen zwischen mit der WD-RFA und an der Oberfläche mit der P-ED-RFA gemessenen Spurenelementkonzentrationen (ppm)

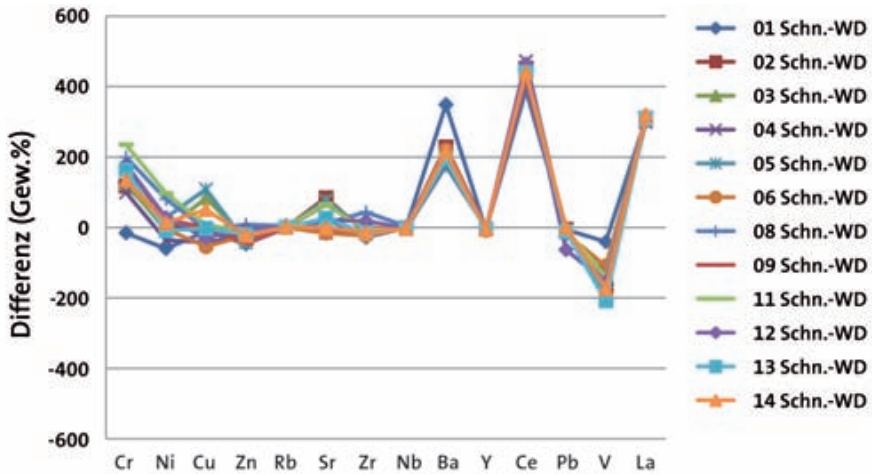


Abb. 47: Differenzen zwischen am frischen Schnitt mit der P-ED-RFA (Mittelwert) und mit der WD-RFA gemessenen Spurenelementkonzentrationen (ppm)

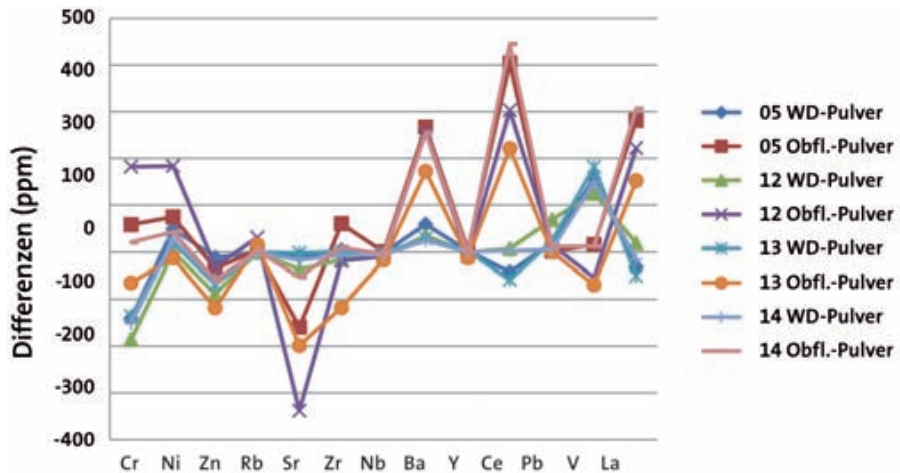


Abb. 48: Differenzen zwischen mit der WD-RFA, an Pulver und an der Oberfläche mit der P-ED-RFA gemessenen Spurenelementkonzentrationen (ppm)

In einem letzten Schritt unserer Evaluierungsstudie werden die durch unterschiedliche Messungen erzielten Ergebnisse der Dechselklingen aus Diemarden mit denen aus anderen bandkeramischen Siedlungsregionen verglichen. Das Ziel dieser Untersuchung ist die Klärung der Frage, ob die Dechselklingen aus Diemarden sich unabhängig der hier verglichenen Messverfahren gleich gruppieren. Auf diese Weise lassen sich die in der Vergleichsstudie festgestellten geringfügigen, in erster Linie auf unterschiedlichen Messverfahren basierenden Unterschiede bewerten. Hierzu wurden in einer Hauptkomponentenanalyse der auf 100 % normierten Hauptelemente SiO_2 , TiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , MnO und P_2O_5 sowie der Spurenelemente Nb, Zr, Sr, Ni, Cr, Zn, Ba, Rb und Y der mit den unterschiedlichen Verfahren gemessenen Proben aus Diemarden mit 16 Proben aus dem neolithischen Felsgesteinabaugebiet Jistebsko, 9 Proben aus einem geochemisch ähnlichen Vorkommen im Fichtelgebirge, sowie insgesamt 191 Proben aus unterschiedlichen bandkeramischen Siedlungsregionen verglichen (Südhessen 24, Mittelhessen 72, Nordhessen 51; Baden-Württemberg 44). Während aus Nordhessen und Baden-Württemberg nahezu ausschließlich Dechselklingen aus Aktinolith-Hornblendeschiefer erfasst wurden, kommen in Mittel- und Südhessen auch andere Amphibolite vor, die wahrscheinlich aus regionalen Vorkommen im Spessart oder Odenwald stammen. Im dreidimensionalen Raum der drei ersten Hauptkomponenten sind die regionalen Amphibolite als eigene Gruppe gut erkennbar (Abb. 49).

Von den Aktinolith-Hornblendeschiefern liegt die Mehrzahl der Fälle dicht beieinander, wodurch die sehr homogene geochemische Zusammensetzung dieser Stücke deutlich wird. In diesem Cluster liegen auch die Referenzproben aus Jistebsko und dem Fichtelgebirge sowie die aus Aktinolith-Hornblendeschiefer bestehenden Proben aus Diemarden, unabhängig davon, mit welcher Methode sie gemessen wurden. Von dieser Gruppe durch leicht veränderte Elementkompositionen abweichende Proben aus dem gleichen Gestein streuen etwas weiter. Im Elementplot deutlich abgegrenzt liegt die Basaltprobe 01 aus Diemarden, wobei die auf unterschiedliche Weise ermittelten Werte dicht beieinanderliegen. Entsprechendes gilt auch für die petrographisch abweichenden Proben 06, 09 und 11. Auch bei diesen

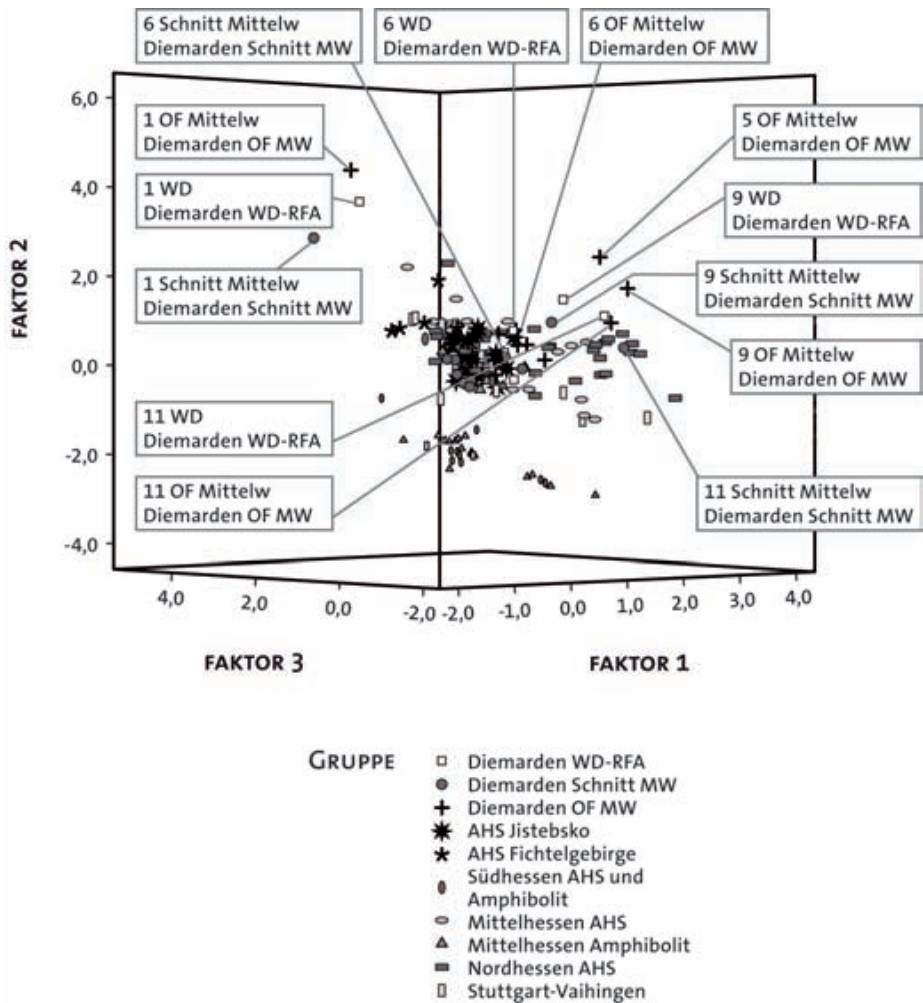


Abb. 49: Darstellung der Position der Proben im dreidimensionalen Raum der ersten drei Faktoren einer Hauptkomponentenanalyse. In die Berechnung eingegangen sind die Mittelwerte der Haupt- und Spurenelemente (außer As, Cu, Pb) der auf unterschiedliche Weise gemessenen Artefakte aus Diemarden, Referenzproben aus Gesteinsvorkommen im Iser- und Fichtelgebirge sowie Artefakte aus verschiedenen bandkeramischen Siedlungsräumen

Proben liegen die mit unterschiedlichen Messverfahren ermittelten Werte dicht beieinander und grenzen sich gegenüber den übrigen Proben deutlich ab. Einzige Ausnahme ist der durch Oberflächenmessungen ermittelte Wert der Probe 05, der im Diagramm nicht in der Aktinolith-Hornblendeschiefer-Gruppe liegt. Hierfür ist ein Messfehler verantwortlich, denn diese Probe weist an der Oberfläche einen Zn-Gehalt von 2139 ppm auf, wogegen am frischen Schnitt und mit der WD-RFA nur Gehalte von 116 beziehungsweise 159 ppm ermittelt wurden. Eliminiert man den entsprechenden Ausreißerwert, so liegt auch der Wert dieser Probe im entsprechenden Streubereich der Aktinolith-Hornblendeschiefer.

Es lassen sich demnach mit allen drei Messmethoden prinzipiell die gleichen Messergebnisse erzielen; somit kann von einer guten Vergleichbarkeit ausgegangen werden.

Wie die Vergleichsstudie zwischen WD-RFA und P-ED-RFA am Beispiel der neolithischen Dechselklingen von Diemarden zeigt, können zur geochemischen Charakterisierung von Felsgesteinartefakten mit dem neuen portablen Verfahren für unsere gezielte Fragestellung prinzipiell die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie bislang mit der Labormethode. Voraussetzung hierfür sind zunächst die bereits guten Kenntnisse über die im Altneolithikum zur Herstellung von Steinbeilklingen verwendeten Gesteinsarten sowie die Anwendung multivariater Statistik, weshalb auf das für Gesteinsbestimmungen sonst oft wichtige Element Natrium hier verzichtet werden konnte. Eine weitere Voraussetzung ist, dass das für eine Messserie verwendete Instrument hinsichtlich seiner Messabweichungen evaluiert und die zufälligen sowie systematischen Messabweichungen umfassend untersucht werden. Auf diese Weise ist zum einen die Qualität der Messergebnisse einschätzbar und zum anderen können Elemente ermittelt werden, deren Abweichungen für eine adäquate Auswertung zu groß sind. In dieser Studie konnten folgende 16 Elemente mit guter Präzision gemessen werden: Ti, Al, Fe, Mn, Ca, K, P, V, Cr, Zn, Sr, Y, Zr, Cl, Ce und La.

Die Untersuchung zur Wiederholpräzision des Instruments erbrachte, dass die Elemente Mg, Ni, Cu, Rb, Pb und As aufgrund ihrer Messung dicht an den Nachweisgrenzen entweder nicht oder nur eingeschränkt für die Auswertung verwendbar sind. Aus diesem Grund wurden die Elemente Cu, Pb und As nicht weiter für die Untersuchungen herangezogen.

Im ersten Vergleichsszenario zur WD-RFA wurde bei den Dechselklingen an jeweils drei unterschiedlichen Positionen der für die Dünnschliffuntersuchungen angefertigten frischen Schnitte gemessen. Zwar weisen SiO_2 , MgO und K_2O relativ hohe Streuungen der Messwerte auf, dennoch ergeben sich in der multivariaten statistischen Auswertung mittels Hauptkomponentenanalyse die gleichen Gruppierungen der Proben wie zuvor bei dem Laborverfahren.

Die zweite und dritte Messserie wurde mit jeweils 3 beziehungsweise 6 Messpositionen an der Gesteinsoberfläche der Artefakte durchgeführt. Auch hier sind höhere Streuungen bei SiO_2 , MgO und K_2O nachweisbar. Gegenüber den Messungen am Schnitt ist die Streuung der Messwerte für CaO ebenfalls größer, während für die anderen Elemente die Streuungen gleich

groß sind oder sogar geringer ausfallen. Die Elemente Cu, As, Rb und Pb ließen sich wie bei den Messungen am Schnitt nicht oder nur mit sehr hohen Streuungen messen.

Im Vergleich zwischen 3, 6 und 20 Messpositionen pro Objekt kann festgestellt werden, dass sich mit der Erhöhung der Messpunktzahl über 6 hinaus, kein wesentlicher Anstieg der Varianz ergibt und somit ein repräsentatives Ergebnis für die Oberflächenmessungen vorliegt. Gegenüber der WD-RFA und den Messungen auf der Schnittfläche ist markant, dass sich zur geochemischen Charakterisierung der Dechselklingen mit 3 und 6 Oberflächenmessungen auch mit dieser Vorgehensweise die gleichen Resultate erzielen lassen. Der Einfluss der Oberflächenverwitterung fällt im Verhältnis zur für die WD-RFA homogenisierten Probenmasse geringer aus als ursprünglich angenommen.

Der Vergleich der Messergebnisse von WD-RFA und P-ED-RFA zeigte größere Abweichungen für die Elemente V, Cr, Ba, Ce und La. Insbesondere die drei letztgenannten Elemente liegen bei den WD-RFA-Messungen systematisch erheblich unter den mit der P-ED-RFA gemessenen Konzentrationen, unabhängig davon, ob am frischen Schnitt oder an der Oberfläche gemessen wurde. Die Messungen der von einigen Proben vorhandenen Pulverreste zeigten dagegen nur sehr geringe Abweichungen zu den Ergebnissen der Labormessungen. Bei den erheblichen Differenzen zwischen den Artefaktmessungen und den Labormessungen handelt es sich somit nicht um gerätespezifische Abweichungen, vielmehr ist der Grund in der Probenaufbereitung zu suchen. Anders dagegen dürften die systematischen Abweichungen der V-Konzentrationen tatsächlich gerätebedingt sein.

Mit der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass mithilfe von portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometern, ähnlich wie es bereits für die Keramikanalytik nachgewiesen wurde (Helfert et al. 2011), zwar mit Einschränkungen im Umfang des Elementspektrums, aber dennoch für eine Reihe von Elementen präzise quantitative Messungen möglich sind. Neben der Evaluation der zum Einsatz vorgesehenen Instrumente können zukünftig durch die Messung von bereits mit anderen Methoden analysierten Referenzproben oder entsprechenden Gesteinsstandards zudem durch die Korrektur systematischer Messabweichungen spezielle Kalibrationen der portablen Instrumente für die Messung an Felsgesteinartefakten vorgenommen werden. Hierdurch werden Analyseergebnisse, die aus verschiedenen Messserien stammen und die von unterschiedlichen Instrumenten erhoben wurden, vergleichbar.

Durch die Möglichkeit, zerstörungsfrei an den gereinigten Oberflächen der Felsgesteinartefakte messen zu können, erhält die Archäologie mit der portablen Röntgenfluoreszenzanalytik im Vergleich zu den bislang verwendeten Labormethoden ein neues effizientes Verfahren um umfangreiche lithische Inventare in einer Art »Screening« geochemisch charakterisieren und klassifizieren zu können. Hieraus ergeben sich weite Perspektiven für wirtschaftsarchäologische Untersuchungen, nicht nur von Steingeräten, sondern auch zu den möglichen Rohstoffvorkommen. Die Portabilität des Analysators erlaubt die Messung von Artefakten in den Depots von Museen und Denkmalpflegeämtern, als auch bei der Fundbearbeitung im Umfeld von Ausgrabungen oder bei geologischen Prospektionen. Deshalb wird dieses Verfahren bereits in der Feldforschungskampagne der Untersuchungen zum Felsgesteinabbauplatz Jistebsko im Böhmischem Isergebirge verwendet. Bereits während der Grabungsarbeiten werden im Rahmen dieses DFG-Projektes die Artefakte (Rohlinge und Abschläge) merkmalscodiert in einer Datenbank erfasst und eine größere Serie geochemisch untersucht, um auf diese Weise die Homogenität des Rohmaterials im Abbaugbiet zu evaluieren (Helfert/Ramminger i. Vorb.). Hierfür ist die portable Röntgenfluoreszenzanalyse unmittelbar geeignet.

LITERATUR

- Böhme/Helfert 2010: D. Böhme/M. Helfert, Herkunftsbestimmung von römischer Keramik mittels portabler energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) – Erste Ergebnisse einer anwendungsbezogenen Teststudie. In: B. Ramminger/O. Stilborg (Hrsg.), *Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik I: Methoden, Anwendungsbereiche, Auswertungsmöglichkeiten*. Erster und zweiter internationaler Workshop für junge Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler in Hamburg am 9. Februar 2008 und 7. Februar 2009. *Universitätsforschungen zur Prähistorischen Archäologie* 176 (Bonn 2010) 11–30.
- Buttler 1970: W. Buttler, *Die Bandkeramik in ihrem nordwestlichsten Verbreitungsgebiet* (Marburg 1931).
- Buttler 1971: W. Buttler, *Die ur- und frühgeschichtlichen Funde und Denkmäler des Kreises Göttingen* (Hildesheim 1971).
- Carter/Shackley 2007: T. Carter/M. S. Shackley, Sourcing obsidian from Neolithic Catalhöyük (Turkey) using energy-dispersive X-ray fluorescence. *Archaeometry* 49, 2007, 437–454.
- Christensen et al. 2003: A.-M. Christensen/U. Schüssler/M. Okrusch/J. Petrasch, On the provenance of amphibolitic stone axes from Central-South-Germany. *Archäometrie und Denkmalpflege, Kurzberichte* 2003, 175–177.
- Christensen et al. 2006: A.-M. Christensen/P. M. Holm/U. Schüssler/J. Petrasch, Indications of a major Neolithic trade route? An archaeometric geochemical and Sr, Pb isotope study on amphibolitic raw material from present day Europe. *Applied Geochemistry* 21, 2006, 1635–1655.
- Craig et al 2007: N. Craig/R. J. Speakman/R. S. Popelka-Filcoff/M. D. Glascock/J. D. Robertson/M. S. Shackley/M. S. Aldenderfer, Comparison of XRF and pXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Perú. *Journal of Archaeological Science* 34 (12), 2007, 2012–2024.

- Endlicher 1995: G. Endlicher, Mineralogisch-petrologische Untersuchungen an Steinbeilen aus linearbandkeramischen Gräberfeldern in Bayern. *Internationale Archäologie* 16 (Espelkamp 1995) 218–234.
- Helfert et al. 2011: M. Helfert/O. Mecking/F. Lang/ H.-M. von Kaenel, Neue Perspektiven für die Keramikanalytik. Zur Evaluation der portablen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (P-ED-RFA) als neues Verfahren für die geochemische Analyse von Keramik in der Archäologie. *Frankfurter elektronische Rundschau für Altertumskunde* 14 (Frankfurt 2011)1–30. <http://www.fera-journal.eu>.
- Helfert/Ramminger i. Vorb.: M. Helfert/B. Ramminger, Geochemische Untersuchungen von Produktionsabfällen aus dem bandkeramischen Felssteinabbaugebiet Jistebsko 1 im böhmischen Isergebirge.
- Jeunesse et al. 1996: Cr. Jeunesse/F. Jeudy/P. Pétrequin, Minières néolithiques, échanges de haches et contrôle du Sud vosgien à la Bourgogne. In: P. Duhamel (Hrsg.), *La Bourgogne entre les Bassins Rhénan, Rhodanien et Parisien : carrefour ou frontière* (Dijon 1996) 449–476.
- Maier 1970: R. Maier, Zum Neolithikum im Kreise Göttingen. *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 39, 1970, 28–103.
- Markham/Floyd 1998: M. Markham/P. A. Floyd, Geochemical fingerprinting of West Cornish greenstones as an aid to provenancing neolithic axes. *Geosci. South-west England* 9, 1998, 218–223.
- McKenzie, W. S.; Adams, A. E. 1995: *Minerale und Gesteine in Dünnschliffen*. (Stuttgart 1995).
- Moos, U. 1996: *Der Siedlungsplatz bei Diemarden. Studien zur Bandkeramik im Landkreis Göttingen*. (ungedr. Diss. Univ. Göttingen 1996).
- Morgenstern/Redmount 2005: M. Morgenstern/C. A. Redmount, Using portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis for on-site study of ceramic sherds at El Hibeh, Egypt. *Journal of Archaeological Science* 32, 2005, 1613–1623.

- Müller et al. 1996: J. Müller/A. Herrera/N. Knosalla, Spondylus und Dechsel – zwei gegensätzliche Hinweise auf Prestige in der mitteleuropäischen Linearbandkeramik? In: J. Müller, R. Bernbeck (Hrsg.), Prestige – Prestigeüter – Sozialstrukturen. Beispiele aus dem europäischen und vorderasiatischen Neolithikum. Archäologische Berichte 6, 1996, 81–96.
- Prostředník et al. 2005: J. Prostředník/P. Šída/V. Šrein/B. Šreinová/M. Stastný, Neolithic quarrying in the foothills of the Jizera Mountains and the dating thereof. Archaeologické Rozhledy LVII 2005, 477–492.
- Raddatz 1980: K. Raddatz, Basalt als Werkstoff frühneolithischer Zeit im süd-niedersächsischen Bergland. Offa 37, 1980, 25–30.
- Ramminger 2007: B. Ramminger, Wirtschaftsarchäologische Untersuchungen zu alt- und mittelnolithischen Felsgesteingeräten in Mittel- und Nordhessen. Archäologie und Rohmaterialversorgung. Internationale Archäologie 102 (Rahden/Westfalen 2007).
- Ramminger 2009: B. Ramminger, Contributions to the exchange of LBK adzeblades in central Europe: an example for economic investigations in archaeology. In: D. Hofmann u. P. Bickle (Hrsg.), Creating communities: new advances in Central European Neolithic research (Oxford 2009) 80–94.
- Ramminger 2010: B. Ramminger, Rohmaterialuntersuchungen an Dechselklingen aus Dresden-Prohlis und Brodau bei Leipzig. Charakterisierung und mögliche Herkunft der Rohmaterialien. In: Th. Link, Die linien- und stichbandkeramische Siedlung von Dresden-Prohlis. Eine Fallstudie zum Kulturwandel in der Region der oberen Elbe um 5000 v. Chr. (Diss. Uni Würzburg 2010).
- Ramminger 2011: B. Ramminger, Zur wirtschaftlichen Organisation der ältestbandkeramischen Siedlung Schwanfeld, Landkreis Schweinfurt am Beispiel der Felsgesteinversorgung. In: J. Lüning (Hrsg.), Schwanfeldstudien zur Ältesten Bandkeramik. Universitätsforschungen zur Prähistorischen Archäologie 196 (Bonn 2011) 119–222.

- Ramminger i. Dr.: B. Ramminger, Otzberg-Habitzheim – ein jüngerbandkeramischer Dechselfproduktionsplatz in Südhessen Germania. 2010 i. Dr.
- Ramminger/Šída 2012: B. Ramminger/P. Šída, Der bandkeramische Felssteinabbauplatz Jistebsko, Kataster Jablonec nad Nisou und sein regionales Siedlungsumfeld im mittleren Isertal, Tschechische Republik. In: R. Smolnik (Hrsg.), Siedlungsstruktur und Kulturwandel in der Bandkeramik. Beiträge der internationalen Tagung »Neue Fragen zur Bandkeramik oder alles beim Alten?!« Leipzig, 23.–24. September 2010. Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege Beiheft 25 (Dresden 2012) 167–179.
- Saile/Posselt 2002: Th. Saile/M. Posselt, Durchblick in Diemarden. Geomagnetische Prospektion einer bandkeramischen Siedlung. Germania 80, 2002, 23–46.
- Schwarz-Mackensen/Schneider 1983a: G. Schwarz-Mackensen/W. Schneider, Wo liegen die Hauptliefergebiete für das Rohmaterial Donauländischer Steinbeile und -äxte in Mitteleuropa? Archäologisches Korrespondenzblatt 13, 1983, 305–314.
- Schwarz-Mackensen/Schneider 1983b: G. Schwarz-Mackensen/W. Schneider, Fernbeziehungen im Frühneolithikum – Rohstoffversorgung am Beispiel des Aktinolith-Hornblendeschiefers. Archäologische Mitteilungen aus Nordwestdeutschland Beiheft 1, 165–176.
- Schwarz-Mackensen/Schneider 1986: G. Schwarz-Mackensen/W. Schneider, Petrographie und Herkunft des Rohmaterials neolithischer Steinbeile und Äxte im nördlichen Harzvorland. Archäologisches Korrespondenzblatt 16, 1986, 29–44.
- Šrein et al. 2002: V. Šrein/B. Šreinová/M. Stastný/P. Šída/J. Prostředník, Neolitický Tezební Areal Na Katastru Obce Jistebsko (A Neolithic Mining Area in Jistebsko Cadaster). Archeologie ve Strednich Cechach 2002, 91–99.
- Šreinova et al. 2002: B. Šreinová/V. Šrein/M. Stastný, Horniny z okolí Vraného nad Vltavou. Ozázky neolitu a eneolitu nasich krajín 2001 (Nitra 2002) 405–408.

- Stebner 2012: L. Stebner, Regionale und überregionale Studien zu Dechselklingen der Bandkeramik. In: R. Smolnik (Hrsg.), Siedlungsstruktur und Kulturwandel in der Bandkeramik. Beiträge der internationalen Tagung »Neue Fragen zur Bandkeramik oder alles beim Alten?!« Leipzig, 23.–24. September 2010. Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege Beiheft 25 (Dresden 2012) 347–351.
- Teschler-Nicola et al. 1996: M. Teschler-Nicola/F. Gerold/F. Kanz/K. Lindenaubauer/M. Spannagel, Anthropologische Spurensicherung: Die traumatischen und postmortalen Veränderungen an den linearbandkeramischen Skelettresten von Asparn/Schletz. In: Rätsel um Gewalt und Tod vor 7000 Jahren. Katalog des Niederösterreichischen Landesmuseums N.F. 393 (Asparn a. d. Zaya 1996) 47–62.
- Verworn 1911: M. Verworn, Die Ausgrabung des neolithischen Dorfes bei Diemarden. Korrespondenzblatt der Deutschen Gesellschaft für Anthropologie 42, 1911, 46–52.
- Vinx 2005: R. Vinx, Gesteinsbestimmung im Gelände (München 2005).
- Wahl/König 1987: J. Wahl/H. G. König, Anthropologisch-traumatische Untersuchungen der menschlichen Skelettresten aus dem bandkeramischen Massengrab bei Talheim, Kreis Heilbronn. Fundberichte aus Baden-Württemberg 12, 1987, 65–193.
- Williams-Thorpe et al. 1999: O. Williams-Thorpe/P. J. Potts/P. C. Webb, Field-portable non-destructive analysis of lithic archaeological samples by X-ray fluorescence instrumentation using a mercury iodide detector: Comparison with wavelength-dispersive XRF and a case study in British stone axe provenancing. *Journal of Archaeological Science* 26, 1999, 215–237.
- Williams-Thorpe 2008: O. Williams-Thorpe, The application of portable X-ray fluorescence analysis to archaeological lithic provenancing. In: P. J. Potts/M. West, *Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis* (Cambridge 2008) 174–205.
- Yardley et al. 1992: B. W. D. Yardley/W. S. McKenzie/C. Guilford, Atlas metamorpher Gesteine und ihrer Gefüge in Dünnschliffen (Stuttgart 1992).

DIE AUTOREN

HELFERT, Markus (*1971), Studium der Archäologie und Geschichte der Römischen Provinzen, Alten Geschichte, Hilfswissenschaften der Altertumskunde, Klassischen Archäologie, Vor- und Frühgeschichte (Magister Artium 2000), Promotion (2006), Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Römisch-Germanischen Kommission des Deutschen Archäologischen Instituts in Frankfurt (2007–08), Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Archäologischen Institut der Universität Hamburg (2009), Leiter der Forschungsstelle »Keramik« am Institut für Archäologische Wissenschaften der Goethe-Universität Frankfurt (seit 2010). Arbeitsgebiete: Archäologische und naturwissenschaftliche Untersuchungen von Keramik, Prospektionen, 3D-Laserscan-Vermessungen, Landschaftsarchäologie, Antiker Bergbau.

RAMMINGER, Britta (*1969), Studium der Vor- und Frühgeschichte, Historischen Ethnologie und Kulturanthropologie an der Goethe-Universität Frankfurt. Promotion 2005 über Wirtschaftsarchäologische Untersuchungen alt- und mittelneolithischer Felsgesteingeräte in Mittel- und Nordhessen im Rahmen des Frankfurter Graduiertenkollegs »Archäologische Analytik«. 2004–2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Römisch-Germanischen Kommission in Frankfurt; seit 11/2006 Juniorprofessorin für Vor- und Frühgeschichtliche Archäologie an der Universität Hamburg; Arbeitsgebiete: Neolithikum in Mitteleuropa; Archäometrie; Wirtschafts- und Siedlungsarchäologie; Monographie zu neolithischen Felsgesteingeräten; Herausgeberschaften zu naturwissenschaftlichen Keramikanalysen, neolithischen Monumenten und Sozialarchäologie.

ISBN 978-3-943423-05-1