

**MIKRO-RAMANSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON  
OST- UND SÜDALPINEM SILEX  
(GEMSELTAL/WALSERTAL, ANTONSHOHE BEI MAUER, ÖSTERREICH; VALD DI NON,  
TRENTINO, ITALIEN)**

von

**Daniel Bechter<sup>1</sup>, Peter Tropper<sup>1</sup>, Reinhard Kaindl<sup>1</sup>, Walter Leitner<sup>2</sup> & Beatrix Nutz<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie und Petrography

Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Österreich

<sup>2</sup>Institut für Archäologien

Universität Innsbruck, Langer Weg 11, A-6020 Innsbruck, Österreich

**Zusammenfassung**

Im Zuge des Sonderforschungsbereiches HiMAT (Historical Mining Activities in Tyrol and Adjacent Areas) wurden drei Silexproben mittels Mikro-Ramanspektroskopie untersucht um den genauen Phasenbestand der SiO<sub>2</sub> Phasen zu ermitteln. Die Untersuchungen des Phasenbestandes mit der Ramanspektroskopie lieferte wichtige Hinweise für das Verständnis der Diagenese von Silex. Für die Untersuchungen der Silexproben wurde eine Probe aus dem Südalpin und zwei aus dem Ostalpin ausgewählt. Bei Quarz liegt die Position der stärksten Bande bei 464 cm<sup>-1</sup> oder 465 cm<sup>-1</sup> und die stärkste Bande von Moganit liegt bei 501 cm<sup>-1</sup> oder 503 cm<sup>-1</sup>. Die südalpine Probe GP010 (Val di Non, Trentino) zeigt hinsichtlich des I<sub>503</sub>/I<sub>464</sub> Verhältnisses eine fleckige und unregelmäßige Zonierung bestehend aus α-Quarz und Moganit, wobei Quarz den Hauptanteil bildet. Andere SiO<sub>2</sub>-Modifikationen, wie Cristobalit, Opal-A oder Opal-CT konnten nicht nachgewiesen werden. Die Proben GP04 (Gemseltal, Walsertal) und GP012 (Antonshöhe bei Mauer) zeigen denselben Mineralbestand. Zusätzlich zu den erhaltenen Daten bezüglich des genauen Phasenbestands lassen sich mittels Ramanmapping auch strukturelle Defekte unter der Einbeziehung der Raman-Verschiebung sowie der Halbwertsbreite der spezifischen Banden von Quarz eindeutig ausmachen. An strukturellen Inhomogenitäten wie den im Auflichtmikroskop erkennbaren Schalenresten von Radiolarien wurde ein Ramanmapping angefertigt. Es stellte sich heraus, dass sich die Schalen durch einen hohen Anteil an Moganitkomponente auszeichnen. Im inneren Bereich der Radiolarie ist wiederum eine Abnahme des I<sub>503</sub>/I<sub>464</sub> Verhältnisses zu erkennen. Dies spricht dafür, dass sich die Schalenreste im Vergleich zu der umgebenden Matrix langsamer in α-Quarz umwandeln, welcher der reifsten SiO<sub>2</sub>-Modifikation entsprechen würde.

## **Einleitung**

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs HiMAT (Historical Mining Activities in Tyrol and Adjacent Areas) wurden wichtige alpine Silexvorkommen hinsichtlich ihrer geochemischen Signatur untersucht und verglichen. Der SFB HiMAT stellt eine einmalige Möglichkeit dar, archäologisch relevante Fragen mit den analytischen Möglichkeiten zu kombinieren und so Ergebnisse für beide Interessensgruppen zu erhalten (OEGGL et al., 2008). Der Projektpart PP05, Urgeschichtlicher Silex- und Bergkristallbergbau in den Alpen, beschäftigt sich intensiv mit der Rolle von Silex in der Steinzeit. Silex war der wohl mit Abstand bedeutendste Werkstoff in der Steinzeit (HAUPTMANN, 1980; FRIES-KNOBLACH, 2001; RIND, 1987; SLOTTA, 1999). Die große Fundhäufigkeit in geographisch exponierten Stellen spiegelt die hohe Relevanz von Silex wieder. Hierbei sind die neuen montanarchäologischen Befunde im Gebiet Gmüßtal (Kleinwalsertal) und der Gruabalacke (Rofengebirge) speziell zu erwähnen. Bei Ausgrabungen in diesem Bereich konnten mehrere Exemplare gefunden werden und mittels der  $C^{14}$  Methode auf 2700 v. Chr. datiert werden (LEITNER, 2004).

Mikrokristalliner Quarz taucht in vielen geologischen Vorkommen auf (FLÖRKE et al., 1991). Silex besteht hauptsächlich aus zwei  $SiO_2$ -Polymorphen, nämlich  $\alpha$ -Quarz und Moganit (KNAUTH, 1994). Bei Moganit handelt es sich um ein  $H_2O$ -hältiges  $SiO_2$ -Polymorph, dessen Struktur aus Lagen von rechts- und linksdrehendem Quarz besteht (MIEHE & GRAETSCH, 1992). Obwohl Moganit zuerst aus Ignimbriten von FLÖRKE et al. (1976, 1984) beschrieben wurde, konnte er in den letzten Jahren auch als häufiger Bestandteil von Cherts identifiziert werden (siehe GÖTZE et al., 1998; OLIVARES et al., 2009). Im Zuge dieser Untersuchungen wurden daher einige Silexproben mittels Mikro-Raman Spektroskopie untersucht, um Aussagen über die Anwesenheit unterschiedlicher  $SiO_2$  Modifikationen zu machen.

## **Begriffserklärung**

Um ein einheitliches Verständnis für den Begriff „Silex“ zu erhalten, muss man vorerst eine Begriffsdefinition durchführen. Laut FRÜCHTENBAUER & MÜLLER (1977) versteht man unter dem Terminus „Hornstein“ einen Sammelbegriff aus vorwiegend harten, dichten sowie aus nicht-deditischen Kieselsäuren bestehende Gesteine mit muscheligen Bruch sowie glasigem Glanz, die je nach Chemismus unterschiedliche Farben zeigen können. Unter dem Begriff „Hornstein“ fallen daher im weiteren Sinne die Gesteine Radiolarit, Diatomit, Spiculit, Jaspis, Feuerstein, Achat sowie Chalcedon. Unter dem Begriff Feuerstein (engl. flint) versteht man Kieselgesteine, die bankiger oder knolliger Ausbildung sind und geologisch der oberen Kreide zuzuordnen sind. Ein weiteres, jedoch nicht indikatives Merkmal von Feuerstein sind die zahlreich auftretenden Fossilieneinschlüsse, sowie die weiße randlich auftretende Cortex, die nach BUURMAN & PLAS (1971) das einzige Unterscheidungsmerkmal zu Hornstein ausmacht. Chert ist eine weitere Bezeichnung für Hornstein, welche vor allem im anglo-amerikanischen Sprachraum sowie in naturwissenschaftlichen Arbeiten Verwendung findet.

Der Begriff „Silex“ ist ein vor allem im französischen Raum verwendeter Ausdruck für Kieselgesteine. CAYEUX (1929) definierte den Begriff Silex als einen kohlenstoffhaltigen, schwarzen Hornstein. WETZEI (1933) fasste unter Silex sämtliche Arten von  $SiO_2$  Konkretionen zusammen, die in der oberen Kreide abgelagert worden sind. Diese Definition entspricht somit der selbigen Definition wie Hornstein.

Im Rahmen dieser Arbeit beschränkt sich der Autor auf den Begriff Silex, unter dem sämtliche chemischen und biogen gebildeten Kieselgesteine zusammengefasst und nicht hinsichtlich ihrer zeitlichen Bildung sowie ihrer tektono-stratigraphischen Position unterschieden werden.

### **Diagenese von Kieselgesteinen**

Der Grundstoff für die Bildung von Kieselgesteinen wie Silex ist  $\text{SiO}_2$ . Die Herkunft des  $\text{SiO}_2$  ist einerseits auf biogene Produktion (z. B. als Skelletopal), als auch auf vulkanogene Quellen zurückzuführen, wobei Ersteres überwiegt. Obwohl vulkanisches Glas zwar in Tonminerale und Zeolithe wie Smektit und Phillipsit während der Diagenese umgewandelt wird, kommt es nicht zwingend zu einer Hornsteinbildung. Durch das Deep See Drilling Project konnten viele offene Fragen hinsichtlich der Diagenese von Ursprungssedimenten über die metastabilen Umwandlungsprodukte bis hin zum reifen Hornstein geklärt werden (VON RAD, 1979). Für die Diagenese können somit vier kontrollierende Faktoren ausgewiesen werden: Temperatur (T), Versenkungstiefe (z), Alter (a) und die Gastgesteinsfazies (MURATA & LARSON, 1975). Entscheidend für die Bildung von silexführenden Gesteinen ist ein ganz bestimmtes Bildungsmilieu. Die idealen Bildungsverhältnisse sind laut ELEKES et al. (2000) tiefmarine Faziesräume unterhalb der „carbonate compensation depth“ (CCD) und niedrigere Wassertemperatur. Solche Milieus finden sich im Bereich von submarinen vulkanischen Bögen wieder, allerdings ist hier die Sedimentationsrate von Radiolariten sehr niedrig. Die Akkumulationsrate beträgt lediglich mehrere cm pro Millionen von Jahren (ELEKES et al., 2000). Amorpher, biogen produzierter Opal wird als Opal-A bezeichnet und ist eine wasserreiche Modifikation von  $\text{SiO}_2$ , die aus Skeletten von Mikroorganismen besteht. Skelettopal geht über eine Lösungsphase in kristallinen, fehlgeordneten Tieftemperatur- Cristobalit/Tridymit oder auch Opal-CT über. Dabei entstehen kleinere, etwa 5  $\mu\text{m}$  große Kügelchen, die sogenannten Lepisphären (CALVERT, 1974). Die stabilste Modifikation ist mikrokristalliner Quarz, welcher der Hauptgemengteil von reifen Hornsteinen, Feuersteinen oder Cherts ist. In Abhängigkeit von der Zeit, der Versenkungstiefe sowie der Temperatur kommt es zu einer Umwandlung von Opal-A in den metastabilen Opal-CT in den reifen Cherts. Als weitere Faktoren sind noch die Chemie des Porenfluids, der pH-Wert, die Anwesenheit von Tonmineralien sowie die Menge an organischem Material entscheidend. Bezüglich des Ablagerungsmilieus postulierte VON RAD (1974), dass die Umwandlung von Opal-CT in Quarz wesentlich rascher in kalkigem Milieu verläuft als in tonigem. Während der Diagenese kommt es zu einer Verringerung der Porosität, begleitet von Kompaktion sowie gleichzeitiger Auflösung (MURRAY, 1994).

### **Geographischer und geologischer Überblick**

Die drei Silexproben wurden an verschiedenen, archäologisch relevanten Fundstellen gesammelt und dokumentiert (Fig. 1). Eine Probe (GP04) stammt aus dem Groß- bzw. Kleinwalsertal (Vorarlberg), eine weitere (GP010) stammt aus dem Nonstal (Trentino, Italien) und eine geographisch weiter entfernte Probe (GP012) stammt von der Antonshöhe bei Mauer, Wien. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben stammen daher aus zwei verschiedenen alpinen Großeinheiten. Die Probe GP10, Val di Non/Trentino, stammt geologisch betrachtet aus dem Südalpin. Die restlichen beiden Proben, GP04 sowie GP012, stammen aus den ostalpinen Einheiten.



Abbildung 1

Geographischer Überblick über die Süd- und Ostalpen sowie die Verbreitung der Silexfunde und Abbaue (B. NUTZ, unveröffentlicht).

*Val di Non, Südalpin:* Die untersuchte südalpine Probe stammt aus dem Nonstal (Val di Non) in Norditalien. Die silexführenden Schichten wurden im Jura und der Kreide abgelagert und stellen Sedimente einer intramarinen Schwelle im Tethysmeer dar, wobei das Gros der stratigraphischen Abfolge aus karbonatischen Ablagerungen besteht. Die hornsteinführenden Schichten sind hier die Schichtglieder Calcari Oolitico di San Vigilio sowie der Rosso Ammonitico Veronese, die eine Schichtmächtigkeit von bis zu 200 m aufweisen können. Nach PRÉAT et.al. (2006) wird der Rosso Ammonitico Veronese in 3 Einheiten unterteilt: den Rosso Ammonitico Inferiore (Unterer Rosso Ammonitico), den Rosso Ammonitico Medio (Mittlerer Rosso Ammonitico) und den Rosso Ammonitico Superiore (Oberer Rosso Ammonitico). Überlagert werden diese Schichten von der jurassischen/kretazischen Biancone Formation, die ebenfalls hornsteinführende Horizonte aufweist. Die abbauwürdigen Vorkommen von Silexmaterial im Nonstal befinden sich in der Nähe von Vion und Taio. Neben dem Monti Lessini ist auch der Monte Baldo als abbauwürdige Region zu nennen, wobei hier auch neuzeitlicher (16. bis 18. Jhd. für Steinschlossgewehre und Schmuck) Silexbergbau dokumentiert ist. Geologisch gesehen handelt es sich hier um oberjurassische Bankkalke. Ferner erwähnenswert ist hier das prähistorische Silexbergwerk von Ceredo. In den Karstrichtern und Dolinen konnten erhebliche Mengen an Abschlägen und Restkernen gefunden werden. Die Pingen dürften hier wahrscheinlich den bereits existierenden, natürlich auftretenden Trichtern gefolgt sein. Das Pingenfeld erstreckt sich über eine Fläche von ca. 12.5 ha (BINSTEINER, 1994).

*Kleinwalsertal, Ostalpin:* Im Kleinwalsertal wird die Geologie von drei größeren, austroalpinen Einheiten dominiert. Im Norden ist das Helvetikum aufgeschlossen, wobei hier der Schrättkalk über hornsteinführende Horizonte verfügt. Der Schrättkalk ist eine unterkretazische Ablagerung, nach BINSTEINER (2008) treten hier Hornsteine und Spiculite auf. Die Flysch-Zone weist hier ebenfalls hornsteinführende Schichten wie die Zementmergelerde, die Hällritzer- und die Piesenkopfschichten auf (BINSTEINER, 2008). In diesen Schichten treten wiederum Spiculite und Hornsteine auf. In den Einheiten des Oberostalpins treten in diesem Bereich Kieselgesteine in mehreren Formationen auf. Die Aptychenschichten aus dem Malm weisen wiederum Hornsteine und Spiculite auf. Die Aptychenschichten werden jedoch den Ammergauer Schichten zugeordnet und stellen die untersten, bunten, leicht mergeligen und pelagischen Kalke der Ammergauer Schichten dar. Während sie im Westen der Kalkalpen normal auf dem Ruhpolding Radiolarit aufliegen, liegen sie in den östlichen Kalkalpen diskordant bis auf den Hauptdolomit (TOLLMAN, 1966). Ferner ist hier auch wiederum die Ruhpolding Formation als Radiolarit-führende Formation anzuführen. Die Allgäuschichten stellen eine bis zu 1580 m mächtige mergelige Beckenablagerung des tiefen Jura dar. Nach BINSTEINER (2008) treten im Bereich des Feuersteinmähders die hangenden Anteile der Aptychenschicht, die Liegende der Allgäuschichten sowie die Radiolaritabfolgen des Oxfordiums vor. Tektonisch gesehen wird der Feuersteinmähder nach BINSTEINER (2008) durch die Bärenkopf-Synklinale aufgebaut.

*Antonshöhe bei Mauer, Ostalpin:* Die Antonshöhe bei Mauer wird nach PREY (1987, 1991) als eine Klippe von Typ St. Veiter Klippe zugeordnet. Die St. Veiter Klippen-Tiergarten Klippenzone wird tektonisch gegenüber der Grestener Klippenzone in der Hauptklippenzone des Wienerwaldes abgegrenzt. Die St. Veiter Klippenzone weist keine Verbindung mit der Grestener Klippenzone im Untergrund auf sondern spiegelt vielmehr ein sich in den penninischen Klippen der Westkarpaten fortsetzendes Element wieder (TOLLMANN, 1963). Nach PREY (1975) ist die St. Veiter Klippenzone jedoch nicht ein Teil der Laaber Decke sondern als ein Lappen der Kahlenberg Decke zu interpretieren.

### **Makroskopische Beschreibung der Chertproben**

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben zeigen typische Eigenschaften von siliziklastischen Sedimenten. Die makroskopisch erkennbaren Farben können sich in engständigem Maßstab verändern sowie stark umschlagen. Proben GP04 und GP10 weisen eine grau-bläuliche Grundmasse mit rötlichen Anteilen auf. Probe GP12 variiert zwischen rötlicher und grauer Grundmasse. Zusätzlich zeigen die Proben das typische Bruchverhalten von Silixmaterial. Abgesehen von den starken Schwankungen des Farbspektrums zeigen manche Proben deutlich erkennbare postsedimentäre Kalzitadern, die sich entlang von Rissen und kleineren Klüften abgelagert haben.

### **Mikroskopische Beschreibung der Proben**

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurden drei Elektronenstrahlmikrosondenschliffe verwendet. Hierbei wurden die Proben mit einem Durch- und Auflichtmikroskop der Firma Leica untersucht.

Unter dem Mikroskop betrachtet zeigen sich in die Inhomogenitäten besser als bei makroskopischer Betrachtungsweise. Durchlichtmikroskopaufnahmen bei gekreuzten Nicols zeigen sehr feinen, mikrokristallinen Quarz in der Grundmasse und größere Relikte von Radiolarienskeletten (Abb. 2-4). Größere Mineralkörner fehlen hier vollständig. Die Größe der Radiolarien variiert von 20-30  $\mu\text{m}$  (Abb. 2) bis zu mehreren 100  $\mu\text{m}$  (Abb. 3). Die Matrix ist sehr feinkörnig und meist bräunlich bis rötlich. Entlang von Rissen und Spalten tritt zum Teil Kalzit als Füllung auf (Abb. 2) wobei dieser Kalzit als spätere postdiagenetische Bildung anzusehen ist. Kalzit kann auch die Hohlräume der Radiolarienskelette ausfüllen (Abb. 4a). Die primäre Schichtung ist zum Teil noch erhalten und lässt sich aus dem Gefüge gut rekonstruieren.

Bei gekreuzten Nicols erkennt man eindeutig die mikrokristalline vorliegende Quarzmatrix (Abb. 4b). Im inneren Bereich der Radiolarien treten größere Quarz- bzw. Kalzitkristalle (Abb. 2) auf. Bei den Untersuchungen konnten zudem einzelne mit Pyrit umkrustete Radiolarien ausgemacht werden. Die Inkrustung mit Sulfiden wird auf anoxische Bedingungen zurückgeführt bzw. auf einen Überschuss an  $\text{S}_2$  im Sediment sowie schwefelreduzierende Bakterien, die zur Bildung von Framboidpyriten führen können (siehe WIGNALL et al., 2005; ZHOU & JIANG, 2009). Bei der Inkrustung mit Pyrit wurden die feinen Strukturen der Radiolarien kaum zerstört und sind noch sehr gut erkennbar. Des Weiteren konnten bei den Untersuchungen mittels der Elektronenstrahlmikrosonde neben Sulfiden auch Ti-Oxide festgestellt werden, wobei es sich hier um eine  $\text{TiO}_2$ -Modifikation handelt. Zusätzlich konnten kleinere ca. 5-10  $\mu\text{m}$  große kugelige Aggregate von Sulfiden ausgemacht werden. Deren Bildung wird wiederum auf lokale anoxische Bedingungen zurückgeführt.

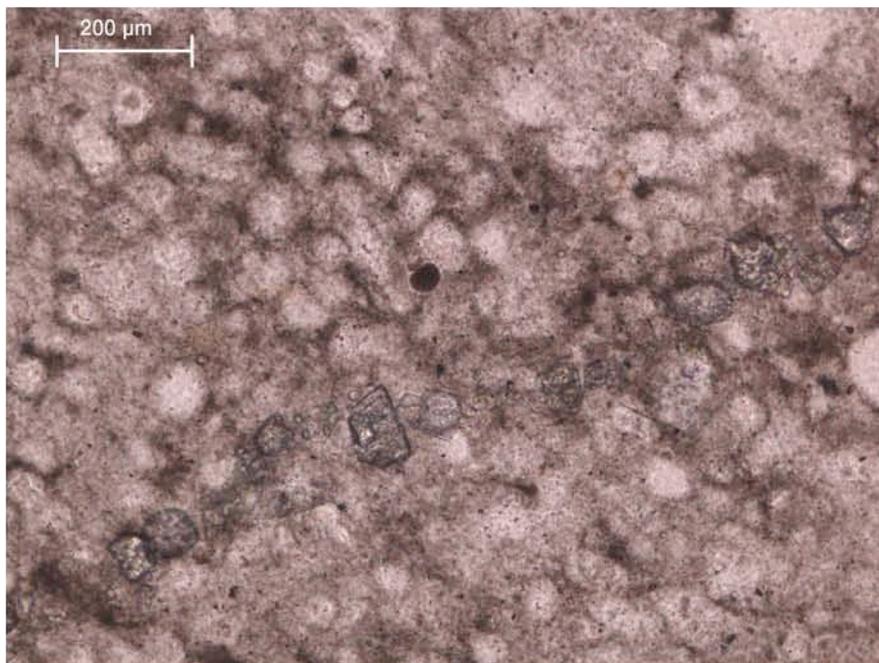
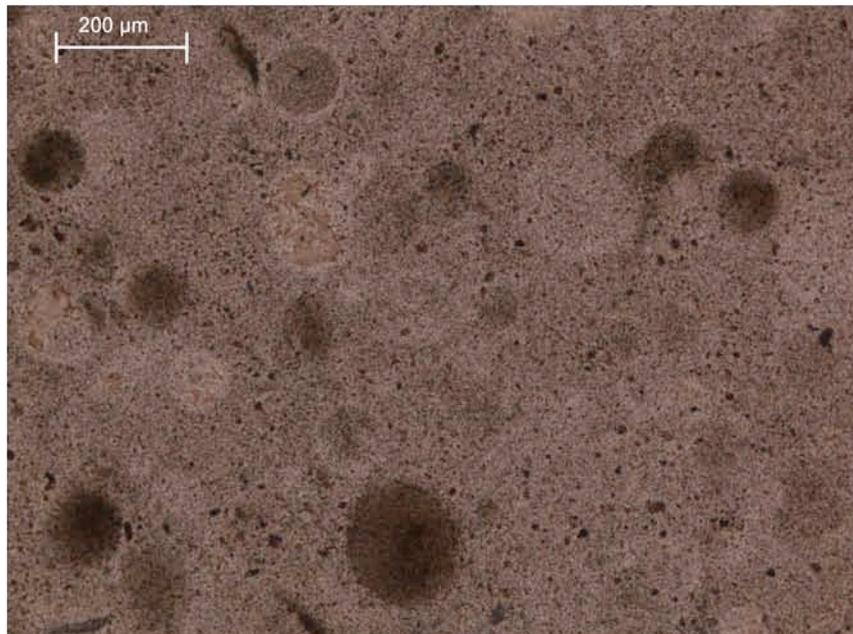


Abbildung 2

Durchlichtmikroskopische Aufnahme der Probe GP04 unter parallelen Nicols. Es treten massige Radiolarien auf. Von links unten nach rechts oben kann man eine Kalzitader erkennen. Die Matrix besteht aus mikrokristallinem Quarz.

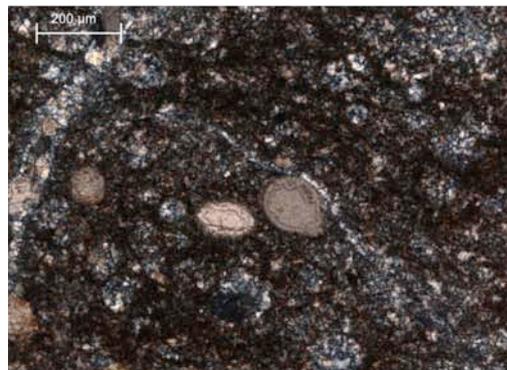


*Abbildung 3*  
 Durchlichtmikroskopaufnahme der Probe GP10 unter parallelen Nichols. Die Radiolarien erscheinen als kugelige Aggregate. Die Matrix besteht aus mikrokristallinem Quarz und enthält opake Bestandteile.



*Abbildung 4a*  
 Durchlichtmikroskopaufnahme der Probe GP12 unter parallelen Nichols. Die Radiolarien erscheinen als kugelige Aggregate. Einige Radiolarien sind mit Kalzit gefüllt. Die Matrix besteht aus mikrokristallinem Quarz.

*Abbildung 4b*  
 Durchlichtmikroskopaufnahme der Probe GP12 unter gekreuzten Nicols. Einige Radiolarien sind mit Kalzit gefüllt. Gut zu erkennen sind auch die mikrokristallinen Quarze, die die Hohlräume der Radiolarien ausfüllen als auch die Grundmasse bilden.



### **Analytische Arbeitsmethoden**

Die Untersuchungen hinsichtlich der in den Silexproben vorliegenden SiO<sub>2</sub>-Modifikationen wurden mittels eines Raman-Mikro-Spektrometers durchgeführt. Bei dem hierbei verwendeten Gerät handelt es sich um ein HORIBA JOBIN YVON LabRam-HR 800. Angeregt wurden die Proben mit der 633 nm Emissionslinie eines 17 mW He-Ne-Laser und der 515 nm Linie eines 30 mW Ar<sup>+</sup>-Ionen Laser durch ein OLYMPUS 100X Objektiv. Der Laser hatte einen Durchmesser von ca. 1 µm auf der Probenoberfläche und wies eine Energie von ca. 5 mW auf. Die spektrale Auflösung und Positionsgenauigkeit des Ramanspektrometers wurden experimentell durch Messung der Rayleigh-Linie ermittelt und betragen 1 bis 2 cm<sup>-1</sup>, bzw. 0.5 cm<sup>-1</sup> bei einem statischem Gitter. Das Licht wurde an einem holographischen Gitter mit 1800 Linien/mm gestreut und anschließend auf einem 1024 x 256 „open electrode“ CCD- Detektor detektiert.

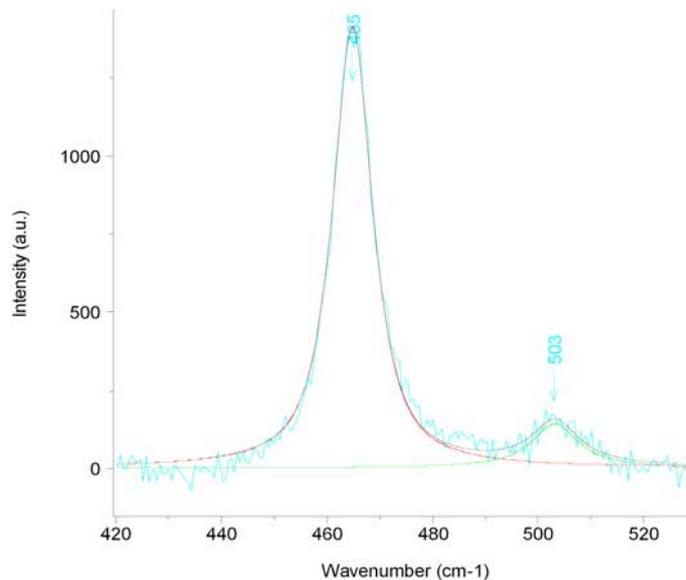
### **Ramanspektroskopie von SiO<sub>2</sub>**

Für die genaue Identifikation der SiO<sub>2</sub>-Modifikation wurden die drei Proben mittels Ramanspektroskopie untersucht. Das Ramanspektrometer bietet sich hier als eine einfache und schnelle analytische Methode mit hoher spektraler und Volumen-Auflösung für die Unterscheidung von verschiedenen polymorphen Mineralien an. Die Untersuchungen mit dem Ramanspektrometer wurden an 3 Proben durchgeführt, wobei hierbei jeweils ein bestimmter Bereich für das Mapping herangezogen wurde.

Aus der südalpiner Probe GP010, Val di Non/Trentino, wurde ein braunes Fragment und aus der ostalpiner Probe GP04, Gamseltal/Kleinwalsertal ein grünliches Fragment untersucht. Bei der Probe GP012, Antonshöhe bei Mauer, wurde eine hellbraunes Fragment zur Untersuchungen herangezogen.

Bei den Ramanmappings wird ein ausgewählter Bereich automatisiert angefahren und Punkt für Punkt mit der zuvor eingestellten Auflösung gemessen. Aus einer großen Anzahl von Einzelmessungen lässt sich eine visuelle zwei- oder dreidimensionale Flächen- oder Würfel-Darstellung mit den Messkoordinaten als X-Y- und einem Spektralparameter als Z-Achse errechnen. KINGMA & HEMLEY (1994) konnten mittels der Ramanspektroskopie deutliche Unterschiede in den Ramanspektren von SiO<sub>2</sub>-Modifikationen nachweisen. Die Ramanspektren der untersuchten Modifikationen wie α-Tridymit, α-Cristobalit, Coesit, α-Quarz und Moganit weisen stark unterschiedliche Peakpositionen auf. Moganit ist monoklin und zeigt starke Ramanbanden bei 503, 220 und 129 cm<sup>-1</sup> sowie schwächere im Bereich von 250-480, 650-850 und 1040-1210 cm<sup>-1</sup> auf (Abb. 5). Die schwachen Peaks oberhalb von 600 cm<sup>-1</sup> können Si-O Streckschwingungen zugeordnet werden, die Peaks unterhalb von 400 cm<sup>-1</sup> O-Si-O Rotationsschwingungen. Die stärksten Banden, die im Bereich von 400-530 cm<sup>-1</sup> auftreten sind symmetrische Si-O-Si Biegeschwingungen. Der Vergleich mit α-Quarz ist auf Grund der vielen Ähnlichkeiten der strukturellen Elemente und daraus folgender Überlagerungen nur bedingt möglich. α-Quarz weist eine breite, niederfrequente Band bei 206 cm<sup>-1</sup> auf, die jedoch nicht in Coesit, Tridymit und Cristobalit anzutreffen ist. Der deutlichste Unterschied zwischen Quarz und Moganit ist die Position der intensivsten Banden. Bei Quarz liegt diese bei 464-465 cm<sup>-1</sup>, bei Moganit bei 501-503 cm<sup>-1</sup> (Abb. 5). Bei den Ramanmappings wird daher die Halbwertsbreite der intensivsten Ramanbande von Quarz als auch das Verhältnis der beiden intensivsten Banden von Quarz und Moganit ( $I_{503}/I_{464}$ ) graphisch dargestellt (Abb. 6-8).

Abbildung 5  
 Ramanspektrum mit den charakteristischen Peaks für Quarz ( $465\text{ cm}^{-1}$ ) und Moganit ( $503\text{ cm}^{-1}$ ) der Probe GP04.



### Ergebnisse

**Probe GP04:** Bei der Probe GP04 sind im polierten Dickschliff mikroskopisch rundliche Flächen, welche keinerlei, beziehungsweise nur sehr geringe Schleifkratzer aufweisen, erkennbar (Abb. 6a). Auf Grund seiner markanten Erscheinung wurde dieser rundliche Bereich mittels des Ramanspektrometers untersucht (Abb. 6b). Das Mapping wurde mit einem Messpunktabstand von  $4\text{ }\mu\text{m}$  aufgenommen und es konnten Unterschiede in den Verhältnissen zwischen der Moganit- und Quarzbande ausgemacht werden (Abb. 6, 7). Die kreisförmige Anordnung von höherem  $I_{503}/I_{464}$  ist sehr auffallend (Abb. 6b). Der innere Ring weist ein geringes  $I_{503}/I_{464}$  Verhältnis auf. Parallel dazu lässt sich eine Abnahme der Peakhalbwertsbreite der Quarzbande bei  $464\text{ cm}^{-1}$  sowie eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen feststellen (Abb. 7a, b).

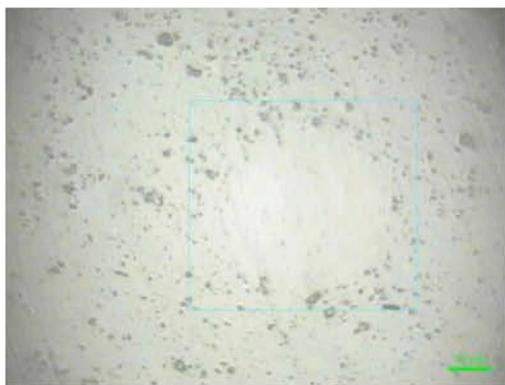
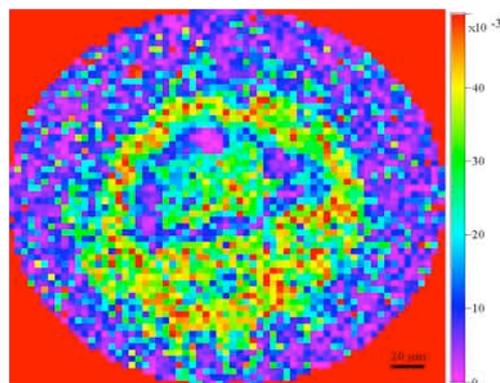


Abbildung 6a

Auflichtaufnahme der Probe GP04 im Bereich des Ramanmappings. Nur die rundliche Form wurde gemessen. Auffallend hierbei ist der innere Bereich, der eine glatte Oberfläche ohne Schleifkratzer aufweist.

Abbildung 6b

Ramanmapping des Intensitätsverhältnisses  $I_{503}/I_{464}$  der Probe GP04. Auf der y-Achse ist das Verhältnis der Peakintensität von  $I_{503}(\text{Mo})/I_{464}(\text{Qz})$  dargestellt. Die Pixelgröße beträgt  $4\text{ }\mu\text{m}$ .



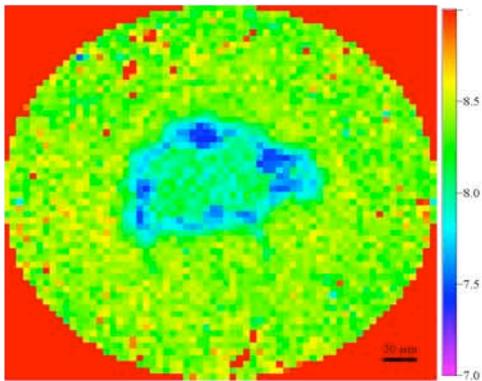
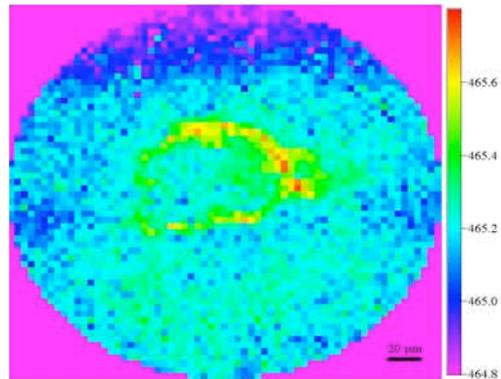


Abbildung 7b  
Ramanmapping der Probe GP04. Diese Abbildung zeigt die Wellenzahl der Quarzbande bei  $464\text{ cm}^{-1}$  innerhalb der rundlichen Form.

Abbildung 7a  
Ramanmapping der Probe GP04. Hier dargestellt ist die Halbwertsbreite der Quarzbande bei  $464\text{ cm}^{-1}$  innerhalb der rundlichen Form.



*Probe GP012:* Bei der Probe GP012 wurde wiederum ein markanter, annähernd kreisrunder Bereich für die Untersuchungen mit dem Ramanspektrometer herangezogen (Abb. 8a). In diesem Bereich treten kaum tiefe Kratzer auf. Wie bereits bei dem Ramanmapping der Probe GP04 zu erkennen war, kommt es auch bei der Proben GP010 zu kreisrunden  $I_{503}/I_{464}$  Intensitätsunterschieden (Abb. 8b). Des Weiteren lassen sich durch den Schleifprozess hervorgerufene Kratzer anhand der Verbreiterung der Peakhalbwertsbreiten Quarzbande bei  $464\text{ cm}^{-1}$  sowie aus der Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen erkennen. Auf den Ramanmappings lassen sich diese linearen Strukturen sehr gut erkennen, die makroskopisch kaum auszumachen sind. Eine mögliche Ursache für die Veränderungen der spektralen Parameter innerhalb dieser Schleifspuren könnten Kristalldefekte sowie Spannungsdifferenzen sein, die durch die unterschiedlichen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen hervorgerufen werden.

*Probe GP010:* Der lichtmikroskopisch homogene Bereich der Proben GP010 erscheint in der Darstellung der  $I_{503}/I_{464}$  Verteilung deutlich heterogen. Das Mapping der Probe GP010 wurde mit einem Messpunktabstand von  $1\text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt. Das Mapping zeigt eine unregelmäßige Verteilung der Moganit- und Quarzbanden, wobei der Übergang keinen klaren Grenzen folgt.

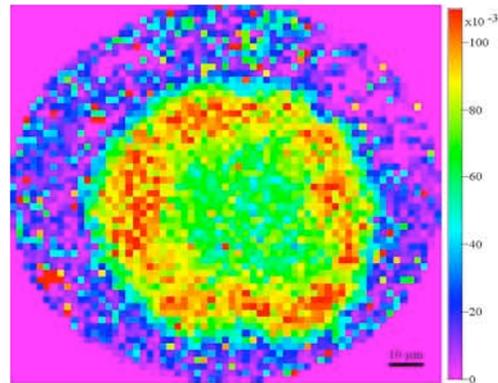
### Diskussion und Zusammenfassung

Die Untersuchungen des Phasenbestandes mittels Ramanspektrometrie liefern wichtige Hinweise für das Verständnis der Diagenese von Silex. Für die Untersuchungen der Silexproben wurden hierbei jeweils eine Probe aus einer der drei divergierenden geologischen Settings ausgewählt. Zum ersten Mal wurde hier die südalpine Probe GP010 hinsichtlich des Phasenbestandes untersucht. Die optisch homogen wirkende Probe zeigt hinsichtlich des  $I_{503}/I_{464}$  Verhältnisses eine fleckige und unregelmäßige Zonierung. Andere  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, wie Cristobalit, Opal-A oder Opal-CT konnten nicht nachgewiesen werden. Bei der Probe GP010 bildet daher  $\alpha$ -Quarz den Hauptanteil mit untergeordnetem Auftreten von Moganit.



Abbildung 8a  
 Auflichtaufnahme der Probe GP012 im Bereich des Raman-Maps (türkiser Rahmen). Die gestrichelte Linie verläuft parallel zu einem Schleichkratzer.

Abbildung 8b  
 Ramanmapping des Intensitätsverhältnisses  $I_{503}(\text{Mo}) / I_{464}(\text{Qz})$  der Probe GP012. Der äußerste Bereich weist keine signifikanten Moganitbanden auf. Farbcodierung wie in Abbildung 7b.



Die Probe GP04 wurde am Ramanspektrometer als repräsentative Proben für ostalpines Material untersucht. Die dominierende Mineralphase ist hier wiederum  $\alpha$ -Quarz. Die Probe GP012, Antonshöhe bei Mauer, zeigt dieselben Muster, wie sie die Proben GP04 und GP010 zuvor aufwiesen. Zusätzlich zu den erhaltenen Daten bezüglich des genauen Phasenbestands lassen sich mittels Ramanmapping strukturelle Defekte von Quarz eindeutig ausmachen. An den im Auflichtmikroskop erkennbaren rundlichen Stellen lässt sich im Ramanmapping erkennen, dass sich die äußere Begrenzung durch einen hohen Anteil an Moganitkomponente auszeichnet. Dieser Bereich wird seitens der Autoren als ein reliktscher Schalenrest einer Radiolarie interpretiert. Im inneren Bereich des rundlichen Querschnittes ist wiederum eine Abnahme der  $I_{503}/I_{464}$  zu erkennen. Ein mögliches Bildungsszenario könnte hier sein, dass sich die Schalenreste im Vergleich zu der umgebenden Matrix langsamer in  $\alpha$ -Quarz umwandeln, der der reifsten  $\text{SiO}_2$ -Modifikation entsprechen würde. Die dominante Phase in sämtlichen untersuchten Proben ist daher  $\alpha$ -Quarz, wobei untergeordnet Moganit noch als  $\text{SiO}_2$ -Modifikation in unterschiedlichen Mengen auftritt. Der Absolutgehalt an Moganit konnte allerdings nicht quantifiziert werden.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es sich bei der Ramanspektrometrie um ein kostengünstiges und schnelles Analyseverfahren zur Ermittlung des Phasenbestandes handelt. Der genaue  $\text{SiO}_2$ -Phasenbestand kann auch für die Charakterisierung von Cherts im Zuge von weiterführenden Herkunftsuntersuchungen eine große Rolle spielen (e.g. OLIVARES et al., 2009).

#### Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung durch das Projekt P-17878-N10 sei dem FWF herzlich gedankt.

### **Literaturverzeichnis**

- BINSTEINER, A. (1994): "Ausgewählte Silexlagerstätten und deren Abbau in den Provinzen Trient und Verona. - Archäologisches Korrespondenzblatt, 24, 255-263.
- BINSTEINER, A. (2008): Steinzeitlicher Bergbau auf Radiolarit im Kleinwalsertal/ Vorarlberg (Österreich). - Archäologisches Korrespondenzblatt, 38, 185-190.
- BUURMAN, P. & VAN DER PLAS, L. (1971): The genesis of Belgian and Dutch flints and cherts. - *Geologie En Mijnbouw*, 50, 9-28.
- CALVERT, S. E. (1974): Deposition and diagenesis of silica in marine sediments. In: Hsü, K.J & Jenkyns, H. C. (Hrsg.), *Pelagic sediments: on land and under the sea*. - Special Publication of the International Association of Sedimentology, 1, 273-299.
- CAYEUX, L. (1929): Les roches sédimentaires de France: roches siliceuses. - *Memorie Carte Geologique France*, Paris, Impr. Nat. 774; 554.
- ELEKES, Z., BIRÓ, K. T., UZONYI, I., RAJATA, I. & KISS, A. Z. (2000): Geochemical analysis of radiolarite samples from the Carpathian basin. - *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 170, 501-514.
- FLÖRKE, O. W., HOLLMANN, R., VON RAD, U. & RÖSCH, H. (1976): Intergrowth and twinning in Opal-CT lepispheres. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 238-242.
- FLÖRKE, O. W., FLÖRKE, U. & GIESE, U. (1984): Moganite, a new microcrystalline silica-mineral. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 149, 325-336.
- FLÖRKE, O. W., GRAETSCH, H., MARTIN, B., RÖLLER, K. & WIRTH, R. (1991): Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 163, 19-42.
- FRIES-KNOBLACH, J. (2001): Silicies – Metalle der Steinzeit. In: F. Vollertsen /M. Kleiner (Hrsg.): *Idee - Vision - Innovation*. - Festschrift anlässlich des 60. Geburtstags von Professor Manfred Geiger, Bamberg 2001, 179-190.
- FRÜCHTEBAUER, H. & MÜLLER, G. (1977): *Sedimente und Sedimentgesteine*. - Schweizerbart, Stuttgart, 784 S.
- GÖTZE, J., NASDALA, L., KLEEBERG, R. & WENZEL, M. (1998): Occurrence and distribution of „moganite“ in agate/chalcedony: a combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133, 96-105.
- HAUPTMANN, A. (1980): Feuerstein, Hornstein, Flint, Chert, Silex – eine Begriffsbestimmung. In: Weisgerber, G. (Hrsg.) *5000 Jahre Feuersteinbergbau; Die Suche nach dem Stahl der Steinzeit, Ausstellung im Deutschen Bergbaumuseum Bochum vom 24. Oktober 1980 bis 31. Januar 1981*. - Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum, 77, 7-11.
- KNAUTH, L. P. (1994): Petrogenesis of chert. In: Heaney, P. J., Prewitt, C. T. & Gibbs, G. V. (Hrsg.), *Silica, physical behaviour, geochemistry and material applications*. - *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, 29, 233-258.
- LEITNER, W. (2004): Steinzeitliche Silexabbaustelle im Kleinwalsertal. - *Archäologie in Österreich*, 15, 25.
- KINGMA, K. J. & HEMLEY, R. J. (1994): Raman spectroscopics study of microcrystalline silica. - *American Mineralogist*, 70, 269-273.
- MIEHE, G. & GRAETSCH, H. (1992): Crystal structure of moganite: a new structure type for silica. - *European Journal of Mineralogy*, 4, 693-706.
- MURATA, K. J. & LARSON, R. R. (1975): Diagenesis of Miocene siliceous shale, Temblor Range, California. - *U.S. Geological Survey Journal of Research*, 3, 553-566.
- MURRAY, R. W. (1994): Chemical criteria to identify the depositional environment of Chert: general principles and applications. - *Sedimentary Geology*, 90, 213-232.

- OEGGL, K., MATHIS, F., MOSER, J., SCHNEIDER, I., LEITNER, W., TOMEDI, G., STÖLLNER, T., KRAUSE, R., PERNICKA, E., TROPPER, P., SCHIBLER, J., NICOLUSSI, K., HANKE, K. (2008): The history of mining activities in the Tyrol and adjacent areas: impact on environment and human societies (HiMAT). - *Antiquity* 82, 317.
- OLIVARES, M., TARRINO, A., MURELAGA, X., BACETA, J. I., CASTRO, K. & ETXEBARRIA, N. (2009): Non-destructive spectrometry methods to study the distribution of archaeological and geological chert samples. - *Spektrochimica Acta Part A*, 492-497.
- PRÉAT, A., MORANO, S., LOREAU, J. L., DURLET, C. & MAMET, B. (2006): Petrography and biosedimentology of the Rosso Ammonitico Veronese (middle-upper Jurassic, north-eastern Italy). - *Facies* 52, 265-278.
- PREY, S. (1991): Zur tektonischen Position der Klippe der Antonshöhe bei Mauer - Eine Richtigstellung. - *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 134, 845-847.
- PREY, S. (1975): Neue Forschungsergebnisse über Bau und Stellung der Grestener Klippenzone des Lainzer Tiergartens bei Wien (Österreich). - *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, 1-25.
- PREY, S. (1987): Probleme am Flysch-Kalkalpenrand mit besonderer Berücksichtigung der Klippenzone von Sulz im Wienerwald. - *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 129, 621-629.
- RIND, M. M. (1987): Feuerstein. Rohstoff der Steinzeit. Bergbau und Bearbeitungstechnik. - *Archäologisches Museum der Stadt Kelheim Museumsheft 3, Buch am Erlbach, Verlag Maria Leidorf*, 2-8.
- SLOTTA, R. (1999): Flint und Flinte- Feuerstein als strategischer Rohstoff. - In: Weisgerber, G. (Hrsg.) 5000 Jahre Feuersteinbergbau; Die Suche nach dem Stahl der Steinzeit, Ausstellung im Deutschen Bergbaumuseum Bochum vom 24. Oktober 1980 bis 31. Januar 1981; Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum Bochum Nr. 78, 3. überarbeitete, erweiterte und aktualisierte Auflage, 349-361.
- TOLLMANN, A. (1966): Tektonische Karte der Nördlichen Kalkalpen, 1. Teil, Der Ostabschnitt. - *Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft Wien*, 59, 231-253.
- TOLLMANN, A. (1963): Zur Frage der Faziesdecken in den Nördlichen Kalkalpen und zur Entwurzelung der Hallstätter Zone (Ostalpen). - *Geologische Rundschau*, 55, 151-168.
- VON RAD, U. (1979): SiO<sub>2</sub>- Diagenese in Tiefseesedimenten. - *Geologische Rundschau*, 68, 1025-1036.
- WETZEL, O. (1933): Die in organischen Substanz enthaltenen Mikrofossilien des baltischen Kreidefeuersteins. - *Palaeontographica*, 77, 141-186; 78, 1-110.
- WIGNALL, P. B., NEWTON, R. & BROOKFIELD, M. E. (2005): Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir. - *Paleogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology*, 216, 183-188.
- ZHOU, C. & JIANG, S. Y. (2009): Palaeoceanographic redox environments for the lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence. - *Paleogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology*, 271, 279- 286.

received: 06.04.2010

accepted: 25.05.2010

