

# Zur Geochemie in Basel

Autor(en): **Stern, Willem B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Neujahrsblatt / Gesellschaft für das Gute und Gemeinnützige Basel**

Band (Jahr): **190 (2011)**

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-1006779>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Zur Geochemie in Basel

Willem B. Stern

## Vorwort

Der Berichtersteller beschränkt sich in den folgenden Ausführungen auf die analytisch ausgerichtete Geochemie, wie sie sich im Bernoullianum entwickelt hat, und streift die Nachbardisziplinen lediglich, wenn es zum Verständnis notwendig erscheint. Er fühlt sich nicht aufgerufen, die allgemeine Geschichte der Erdwissenschaften in Basel zu skizzieren. Eine gute historische Übersicht hierzu gibt Günthert (1977).

Seit seinem Studienbeginn 1958 ist der Schreibende mit «dem Bernoullianum» verbunden gewesen, als Student, Nationalfonds-Assistent, Privatdozent, a.o. Professor und schliesslich als federführender Leiter des Mineralogisch-Petrographischen Instituts und für kurze Zeit als stellvertretender Leiter des Departements Erdwissenschaften.

Der Text ist für ein allgemein interessiertes Publikum geschrieben und richtet sich primär nicht an den Fachkollegen; er gliedert sich in drei Hauptabschnitte. Teil 1 ist historisch ausgerichtet und bildet den ursprünglichen Text. Die Teile 2 und 3 kamen später auf Wunsch der GGG-Redaktion hinzu: Teil 2 streift die instrumentelle Entwicklung der geochemischen Analyse im Bernoullianum der letzten fünfzig Jahre, Teil 3 versucht in leicht lesbarer Weise zu berichten, mit welchen Themen sich die geochemische Analytik in dieser Zeitspanne unter anderem beschäftigt hat.

## 1. Historische Entwicklung

Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), seit 1835 Ordinarius für Physik und Chemie an der Universität Basel, war nicht nur Entdecker des Ozons (1839) und Erfinder der Schiessbaumwolle (1846), sondern auch ein äusserst vielseitiger Experimentator und Forscher. 1840 zum Ehrenbürger von Basel ernannt, kümmerte er sich als Grossrat intensiv um die Belange der Universität, die nach den Wirren der Kantonstrennung 1830/33 um ihr Überleben zu kämpfen hatte.

Schönbein prägte 1838 in Basel den Begriff «Geochemie». Er schreibt: «Wir müssen mit grösster Genauigkeit die Eigenschaften jedes geognostischen Gebildes kennen lernen, wir müssen die Beziehungen, in welchen diese Erzeugnisse hinsichtlich ihrer chemischen Natur, physikalischen Beschaffenheit und chronologischen Aufeinanderfolge zueinander stehen, so scharf genau als nur möglich ausmitteln, und zu gleicher Zeit die Producte, welche durch die, heutigen Tages noch wirksamen, Kräfte hervorgebracht werden, mit den unorganischen Körpern der Umwelt sorgsamst vergleichen. Es muss mit einem Worte erst eine vergleichende *Geochemie* geschaffen werden, ehe die Geognosie zur Geologie werden, und das Geheimnis der Genese unseres Planeten und der ihn constituierenden unorganischen Masse enthüllt werden kann.»



**Abb. 1:** Christian Friedrich Schönbein, Photographie von Franz Hanfstaengl (Universitätsbibliothek Basel, Kartensammlung Portr. BS Schoenbein CF 1799, 1a-c).



**Abb. 2:** Carl Schmidt (Universitätsbibliothek Basel, Kartensammlung AN VI 67: 76).

Es ist anzunehmen, dass Schönbein an den seit 1860 (400-Jahr-Feier der Universität) laufenden Vorbereitungen zum Bau des Bernoullianums beteiligt war, obwohl erst sein Nachfolger als Ordinarius für Chemie, Jules Piccard (1840–1933, der Vater des Stratosphären- und Tiefseeforschers Auguste), die neue «Anstalt für Chemie» im Ostflügel des Bernoullianums planen (Bernoullianum, 1876) und in Betrieb nehmen konnte. Es ist kein Zufall, dass die östliche Längsfassade des Bernoullianumbaues an der Schönbeinstrasse liegt.

Schönbein war dank den Bemühungen von Peter Merian (1795–1883) nach Basel gekommen. Merian, Professor der Physik und Chemie, hatte 1824 die ersten Vorlesungen über Geologie gehalten, während sein Kollege Christoph Bernoulli (1782–1863), Professor für Naturgeschichte und Botanik, über Mineralogie zu lesen begann. 1865 wurde auf Betreiben von Merian ein neuer Lehrstuhl eingerichtet und Albrecht Müller (1840–1931), Autodidakt und von Beruf Kaufmann, zum Ordinarius für Geologie gewählt. 1895 erfolgte die Gründung einer «Mineralogisch-Geologischen Anstalt» mit Sitz im Rollerhof am Münsterplatz. Erster Leiter wurde Carl Schmidt (1862–1923), der sich 1888 von Freiburg i.Br. aus in Basel habilitiert hatte und 1891 Ordinarius für Mineralogie und Geologie wurde. Um 1905 wurden im Rollerhof die ersten gravimetrischen Gesteins- und Mineralanalysen durch Fritz Hinden durchgeführt. Hinden wirkte bis nach dem Ersten Weltkrieg auch als Experte für die Rohstoffbeschaffung der Schweiz.

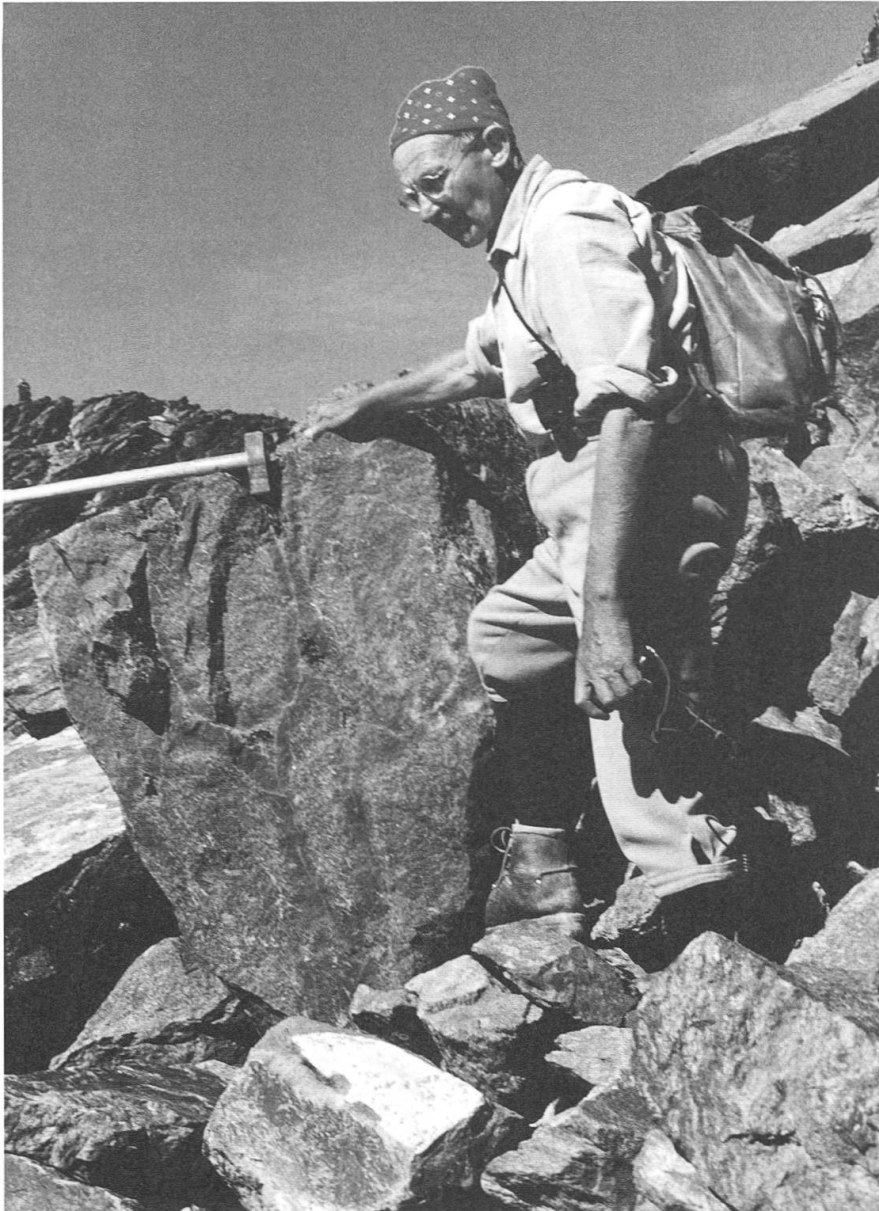


**Abb. 3:** Im Vordergrund stehend, v.l.n.r.: Dr. Otto Grütter, Prof. Max Reinhard, unbekannt, Dr. Fritz Spaenhauer, in der Mitte sitzend, v.l.n.r.: Dr. August Tobler, Dr. Alfred Werenfels sowie die Doktoranden Albert Streckeisen und Paul August Meesmann, hinterste Reihe: unbekannt (Photoarchiv Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Basel).

1918 wurde die Mineralogisch-Geologische Anstalt der Universität geteilt in eine Geologisch-Paläontologische Anstalt unter Leitung von Prof. August Buxtorf und in eine Mineralogisch-Petrographische Anstalt bis 1923 unter Leitung von Prof. Carl Schmidt (1862–1923). In Schmidts Amtsdauer von 1891 bis 1923 entstanden unter seiner Leitung 263 wissenschaftliche Publikationen, nämlich 142 geologische (davon 24 Dissertationen), 11 paläontologische (1 Dissertation), 26 petrographische (12 Dissertationen), 30 mineralogische (2 Dissertationen) und 54 lagerstättenkundliche (9 Dissertationen).

Als Schmidts Nachfolger wurde 1923 Max Reinhard, a.o. Professor in Genf, nach Basel berufen, wo er bis zu seinem siebzigsten Altersjahr (1952) als Ordinarius wirkte.

Nach rund fünfzig Jahren war das Bernoullianum zu klein geworden für die drei Universitätsanstalten Astronomie, Chemie und Physik, die in grössere, geeignetere, neuerbaute Domizile wechselten. Das Bernoullianum wurde ein erstes Mal umgebaut und beherbergte 1926 neu die Anstalten für Geologie-Paläontologie, für Mineralogie-Petrographie und später auch für Geographie.



**Abb. 4:** Peter Bearth während einer Exkursion zu den Metapillows der Zone Zermatt/Saas Fee. Der Felsblock ist ein schönes Beispiel einer metamorph überprägten Pillowlava (Photoarchiv Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Basel).

1938 erhielt Peter Bearth (1902–1989) die *venia docendi* für Mineralogie und Petrographie. Bearth befasste sich aber auch mit Gesteinsanalyse, seitdem er nach seinem Doktorat in Basel 1932/33 in Göttingen beim berühmten Geochemiker Victor Moritz Goldschmidt das geochemisch-analytische Rüstzeug erworben hatte. Seine Habilitationsvorlesung hielt Bearth 1940 über Geochemie.

Während für die Beschreibung und Klassifikation kristalliner Gesteine seit dem 19. Jahrhundert die polarisationsmikroskopische Dünnschliffuntersuchung Methode der Wahl war, hatte sich parallel dazu auch eine chemische Methodik für die Analyse der Hauptkomponenten von silikatischen Gesteinen und Mineralien entwickelt: Eine repräsentative Teilprobe eines Gesteins oder Minerals wurde gemahlen, das Pulver gelöst und in einer Folge von gravitativen Fällungsprozessen schrittweise durch Wägung quantifiziert. Spurenelemente konnten ohne Anreicherungsverfahren auf diese Weise weder bestimmt noch quantifiziert werden.

Die gravimetrische Silikatanalyse wurde auch im Bernoullianum praktiziert. Die Methode bedurfte neben Kapelle, Chemikalien, Laborgeschirr und Waage keiner grossen Investitionen, war aber sehr zeitaufwendig. Je nach Organisationsgrad schaffte ein Analytiker pro Woche eine bis drei sogenannte «Vollanalysen». Die Analyse galt als zuverlässig, bis kurz nach dem Zweiten Weltkrieg in internationalen Ringversuchen gezeigt wurde, dass die Richtigkeit für viele Analyseelemente weit schlechter war, als von den meisten Teilnehmern der Ringversuche für möglich gehalten wurde. Dies führte einerseits zur Entwicklung neuer, namentlich physikalisch-instrumenteller Analysemethoden und andererseits zur Herstellung und Validierung von silikatischen Gesteins*standards*, die seither weltweit als Referenzsysteme dienen und ein eigenes Wissensgebiet der analytischen Geochemie geworden sind. Am Geochemischen Labor wurde seit 1960 eine Sammlung an zertifizierten geochemischen Referenz- und Standardproben aufgebaut, welche bis heute die Basis jeder Art quantitativer Analytik bilden.

Im ausgehenden 19. und in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts tobte in der geologischen wissenschaftlichen Welt ein Streit über die korrekte Ansprache kristalliner Gesteine: Sollte eine solche im Sinne Schönbeins auf quantitativen chemischen Analysen oder auf mikroskopischen Dünnschliffuntersuchungen beruhen (Ronner, 1963)? Die Frage war nicht trivial, denn einerseits konnten zwei chemisch ähnliche Gesteine in ihrer makro- und mikroskopischen Erscheinung völlig verschieden sein – etwa Obsidian und Granit – und auch einen völlig verschiedenen Entstehungsprozess hinter sich haben, andererseits konnten makroskopisch identische Mineralien – etwa Muskowitkristalle in Pegmatiten und Graniten – unterschiedlichen Bildungsprozessen entstammen, was sich durch Unterschiede im Gehalt an chemischen Nebenkomponenten und Spurenelementen belegen lässt. Im Verlaufe des 20. Jahrhunderts hat sich gezeigt, dass petrographische Mikroskopie (heute vorzugsweise ergänzt durch Röntgendiffraktometrie) und chemische Analyse nicht nur in der petrographisch-petrologischen Forschung ihre Berechtigung haben, sondern in den anorganischen Materialwissenschaften ganz allgemein. Aus diesem Grunde gehören heute Mineralogie und Geochemie zur Basisausbildung angehender Erd- und Materialwissenschaftler.

Hier mag ein Hinweis auf Änderungen der Begrifflichkeit im Verlaufe der Zeit erlaubt sein: Ende des 18. Jahrhunderts waren «Geognosie» und «Geologie» praktisch gleichzeitig in Gebrauch gekommen, wobei die Geognosie (wie es Schönbein andeutet) eher beschreibenden, die Geologie jedoch deutenden Charakter hatte. War im ausgehenden 19. und in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts Geologie ein umfassender Terminus, so ist heute hierfür eher der Begriff «Erdwissenschaften», «Earth Sciences», «Sciences de la Terre» in Gebrauch, während «Geologie» mehrheitlich als Spezialgebiet der Erdwissenschaften verstanden wird, insofern es sich mit Sedimentgesteinen befasst. Seit einigen Jahren ist ein Begriffswandel von Erdwissenschaften hin zu «Geowissenschaften» zu verzeichnen, in denen auch Sparten der Geographie enthalten sind. Es liegt nahe, dass sich auch der begriffliche Inhalt «Geochemie» seit Schönbeins Zeiten verändert, differenziert und erweitert hat. So definiert Wikipedia den Begriff heute in einem sehr breit angelegten Ansatz als:

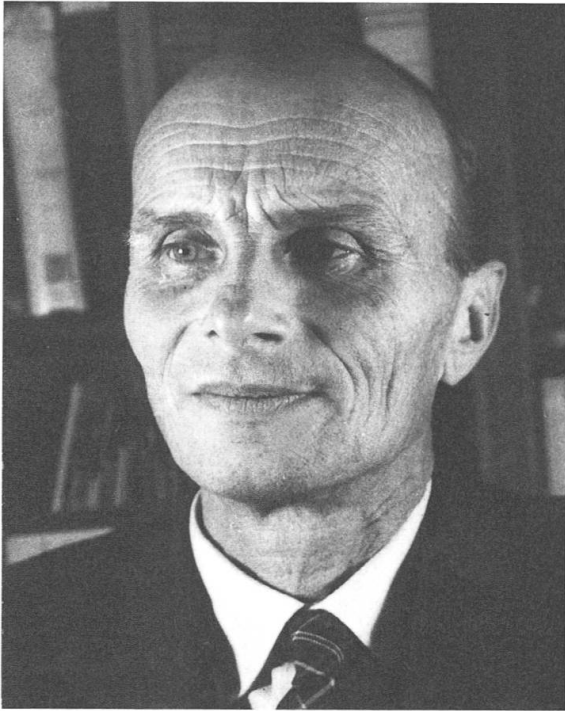
The field of geochemistry involves study of the chemical composition of the Earth and other planets, chemical processes and reactions that govern the composition of rocks, water, and soils, and the cycles of matter and energy that transport the Earth's chemical components in time and space, and their interaction with the hydrosphere and the atmosphere.

Some subsets of geochemistry are:

- Isotope geochemistry: Determination of the relative and absolute concentrations of the elements and their isotopes in the earth and on earth's surface.
- Examination of the distribution and movements of elements in different parts of the earth (crust, mantle, hydrosphere, etc.) and in minerals with the goal to determine the underlying system of distribution and movement.
- Cosmochemistry: Analysis of the distribution of elements and their isotopes in the cosmos.
- Biogeochemistry: Field of study focusing on the effect of life on the chemistry of the earth.
- Organic geochemistry: A study of the role of processes and compounds that are derived from living or once-living organisms.
- Water Geochemistry: Understanding the role of various elements in watersheds, including Cu, S, Hg, and how elemental fluxes are exchanged through atmospheric-terrestrial-aquatic interactions.
- Regional, environmental and exploration geochemistry: Applications to environmental, hydrological and mineral exploration studies.

Victor Goldschmidt is considered by most to be the father of modern geochemistry and the ideas of the subject were formed by him in a series of publications from 1922 under the title 'Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente' (Wikipedia, 27. November 2010).

Doch zurück zur Geochemie im Bernoullianum. 1959 wurde der Erweiterungsbau des Bernoullianums nach längeren planerischen Vorarbeiten und drei Jahren Bauzeit fertiggestellt (Ratschlag, 1955). Im selben Jahr begann Hans Schwander (\*1926) im Mineralogisch-Petrographischen Institut (der ominöse Begriff «Anstalt» war stillschweigend ersetzt worden) unter der Leitung von Eduard Wenk (1907–2001), Ordinarius seit 1952, mit dem Aufbau eines Geochemischen Labors, in dem anstelle der früheren gravimetrischen Fällungsanalysen physikalisch-instrumentelle Methoden für die Erfassung und Quantifizierung von chemischen Hauptkomponenten und Spurenelementen in silikatischen Gesteinen und Mineralien eingesetzt werden sollten. Nach dem Doktorat in Chemie an der Universität Basel hatte sich Schwander 1954 am Institut für angewandte Spektroskopie in Dortmund in spektroskopischer Analytik spezialisiert. Zunächst kam ein Gitterspektrograph mit Spektralfilm als Registrierungsmedium zum Einsatz, später ein eigentliches Spektrometer mit Photomultipliern. Ab 1963 wandte sich Schwander der Elektronenmikroanalytik zu; die erste Mikrosonde der Schweiz wurde von ihm im Geochemischen Labor Basel in Betrieb genommen und nicht nur für qualitative Elementnachweise, sondern



**Abb. 5:** Eduard Wenk (Universitätsbibliothek Basel, Kartensammlung Portr. BS Wenk E 1907, 1).



**Abb. 6:** Hans Schwander.

### **Spektrometrie**

Wird einem Körper Energie zugeführt und dieser dadurch zur Abgabe einer charakteristischen eigenen, meist komplexen Strahlung angeregt, so kann diese durch geeignete dispergierende Mittel (Prisma, Strichgitter, Kristall) spektral in einzelne, distinkte Energien/Wellenlängen zerlegt und mittels geeigneter Detektoren (Film, Photomultiplier, Zählrohr) registriert werden. Von der Energie/Wellenlänge wird auf das angeregte chemische Element und von der Intensität auf die Masse des beteiligten Elementes geschlossen. Da die Intensität von zahlreichen äusseren Faktoren abhängt, gibt es keine direkte Beziehung zwischen gemessener Intensität und beteiligter Masse, vielmehr muss für jedes Element, für jede Elementkonstellation, für jede instrumentelle Anordnung eine Eichung mittels unabhängiger Referenz- und Standardproben bekannter Zusammensetzung vorgenommen werden. Ohne sie ist weder eine Quantifizierung von chemischen Hauptkomponenten noch von Spurenelementen möglich.

Von den zahlreichen, prinzipiell verschiedenen spektrometrischen Methoden – Emissions- bzw. Absorptionsspektrometrie, Atom- bzw. Molekülspektroskopie – wurden im Geochemischen Labor Basel ab 1959 zunächst lichtoptische Atomemissionsspektrographie und -spektrometrie (Wellenlängenbereiche im sichtbaren Licht bzw. von nahem Infrarot bis nahem Ultraviolett, 10000 Å bis 1800 Å), später kurzwellige Atomemissionsspektrometrie im Energiebereich der Röntgenstrahlung (0.2 bis 35 KeV) analytisch genutzt. Neben dem Nachweis von Elementen in unbekanntem Untersuchungsproben galt das Hauptaugenmerk der Quantifizierung der nachgewiesenen Elemente, eine aufwendige und permanent verbesserungsfähige Aufgabe im Hinblick auf die Optimierung präparativer Schritte und Optimierung instrumenteller Möglichkeiten.



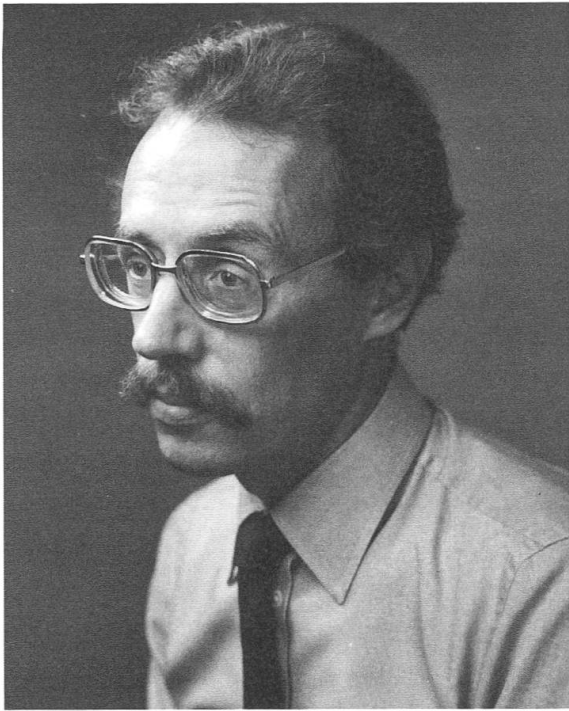


Abb. 7: Willem Stern.

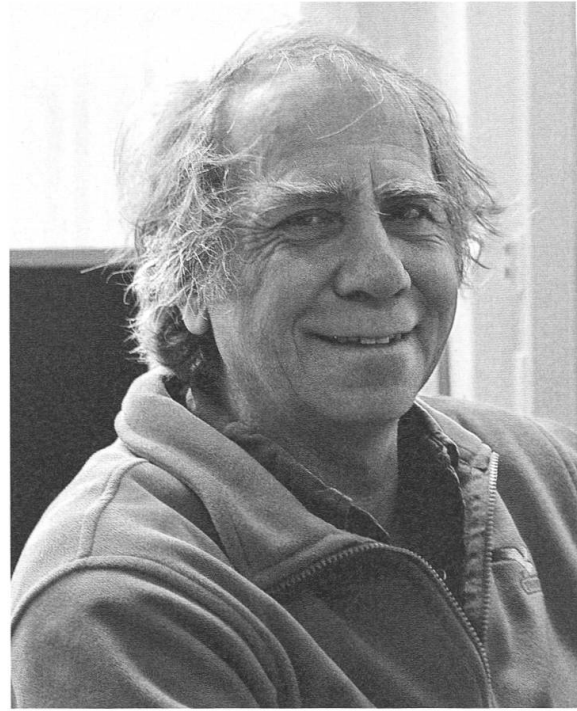


Abb. 8: Christian de Capitani.

auch für eigentliche *quantitative* Mikroanalysen getrimmt. *Qualitative* Mikroanalysen mit Nachweis einzelner chemischer Elemente sowie von Elementverteilungsbildern waren schon früher in manchen Laboratorien realisiert worden. Zuverlässige Mikroanalysen wären ohne eine besonders ausgefeilte Probenpräparation nicht möglich gewesen; in diesem Sinne profitierte die geochemische Forschung in Basel von den Erfahrungen der petrographischen Dünnschliffherstellung und -untersuchung bzw. von einer kompetenten Werkstatt für Dünnschliffpräparation. Nach seiner Habilitation 1960 erhielt Schwander 1963 einen Lehrauftrag für «Silikatanalyse und geochemische Untersuchungen», 1966 wurde er zum a.o. Professor ernannt. 1987 konnte Schwander zusammen mit dem Autor die Anschaffung einer neuen Mikrosonde validieren und die äusserst komplexe Finanzierung einer JXA 8600 (Gesamtinvestition 1994 rund eine Million Franken) durchsetzen. 1989 initiierte er die Anschaffung eines Plasmaspektrometers für Spurenelemente in Flüssigkeiten mit dem Ziel, Spurenelemente in Trinkwasser zu quantifizieren. Zwar wäre durch Eindampfen von Wasser eine Analyse des festen Rückstandes mittels konventioneller spektrometrischer Methoden möglich, aber ebenso unrationell gewesen wie umgekehrt die Untersuchung ursprünglich fester Proben (Gesteine, Böden) durch Lösung und anschliessende Flüssigkeitsmessung – beide Wege wären mit erheblichem Mehraufwand und vermeidbaren Fehlerquellen verbunden. Für alle Instrumentarien hat Hans Schwander zusammen mit jeweils einer Laborantin bis 1991 die notwendigen Analyseverfahren entwickelt und in den Lehrcurricula des Fachbereichs Geochemie vertreten, ab 1972 in Zusammenarbeit mit dem Autor.

Seit 1966 hat sich der Schreibende (\*1938) an den Arbeiten im Geochemischen Labor und am Ausbau des analytischen Angebots beteiligt. Er hatte an den

Universitäten Basel, Bern und Zürich studiert und seine Dissertation in Basel 1965 über ein geochemisch-mineralogisches Thema verfasst. Ab 1968 baute er röntgenspektrometrische Methoden (wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse WD-XFA) für Hauptkomponenten und Spurenelemente in Gesteinen und Mineralien auf, 1978 gefolgt von zerstörungsfreien Techniken der energiedispersiven Fluoreszenzanalyse (ED-XFA). Gleichzeitig wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Identifizierung von Mineralien im Phasengemisch in Betrieb genommen, ab 1984 als Computer-/Datenbank-gestützte Methode. 1991 folgte die Verbrennungsanalyse für die Analysen von Kohlenstoff, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (erste Anwendung an einer Schweizer Universität), und 1992 konnte mit kombinierter Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse (TG/DTA) eine weitere Lücke im analytischen Angebot geschlossen werden.

Ohne den Einsatz von PCs bei der Steuerung der Instrumentarien und der Datenauswertung und ohne eine konsequente Parallelführung der Arbeitsprozesse wären die aufwendigen Geräte nicht effizient zu nutzen gewesen. Insgesamt resultierte aber eine vielseitig verwendbare Palette von analytischen Optionen, die nicht nur von Studierenden und Kollegen der hiesigen Universität genutzt wurden, sondern auch in zahlreichen interdisziplinären Forschungsvorhaben zum Tragen kamen. Eine Spezialität des Basler Labors wurde darüber hinaus die zerstörungsfreie Analytik, die bei der Untersuchung von Kulturgütern (Stern, 2001), aber auch in Forensik, Gemmologie und Numismatik zum Einsatz kam. Ein Schwerpunkt europäischen Zuschnitts wurde ab 1994 – in Zusammenarbeit mit dem Institut für Sozial- und Präventivmedizin der Universität Basel – die zerstörungsfreie Analyse von Luftfiltern, genauer von serienmässig gewonnenen Luftstäuben auf Filtern.

Der Autor hatte sich 1972 habilitiert und 1976 eine programmatische Antrittsvorlesung zum Thema «Geochemie und Archäometrie» gehalten. Als Archäometrie wird heute das interdisziplinäre Forschungs- und Wissensgebiet zwischen Geistes- und Naturwissenschaften bezeichnet, in dem das Studienobjekt in der Regel aus dem historischen Bereich (z.B. der Archäologie) stammt, die Untersuchungsmethodik aus den Naturwissenschaften (chemische und statistische Analytik). Der Begriff «Archäometrie» hat sich seit 1960 in allen Kultursprachen eingebürgert, als Eintrag oder Stichwort aber noch längst nicht in alle gedruckte Nachschlagwerke Eingang gefunden. In Basel wurden erstmals in der Schweiz Reihenuntersuchungen an archäologischen Objekten durchgeführt. Zwar gab es Stimmen, die der exemplarischen Einzelanalyse das Wort redeten, dies aber in Verkennung der Tatsache, dass angesichts der stofflichen Variationsbreiten ein altes Diktum der analytischen Geochemie gilt, nämlich, dass *eine Analyse keine Analyse* sei.

Nach dem altersbedingten Rücktritt von Hans Schwander 1991 wurde Christian de Capitani (\*1953 in Genf, Doktorat 1987 in Bern) als Spezialist für Phasenpetrologie/Thermodynamik nach Basel berufen und in der Nachfolge Schwanders mit der Führung des mikroanalytischen Labors betraut (Elektronenstrahl-Mikrosonde), unterstützt durch eine Postdoc-Assistentenstelle. Gleichzeitig übernahm der Autor die Verantwortung für den übrigen Bereich des Geochemischen Labors. Der effiziente Betrieb eines instrumentell breit aufgestellten analytischen Labors mit nur zwei festen



Abb. 9: Martin Frey.

Stellen – einem akademischen (Stern) und einem technischen Mitarbeiter (Heinz Hürlimann) – war auf Dauer nur unter besonderen konzeptuellen und planerischen Anstrengungen möglich.

Martin Frey (1940-2000) wurde als Nachfolger Wenks 1976 Ordinarius in Basel und Leiter des Mineralogisch-Petrographischen Instituts. Zum einen führte er 1991 das Konzept der «virtuellen Arbeitsgruppen» ein. Ausgehend von der Tatsache, dass ein kleines, wenn auch gut ausgerüstetes Universitätsinstitut mit seinen wenigen Mitarbeitern nicht alle relevanten Sachgebiete kompetent abdecken kann, wenn jeder Einzelne nur die eigene Spezialität pflegt, wurden die Kollegen für bestimmte Forschungsprojekte eingeladen, ihr Fachwissen in Teilzeit beizusteuern. Dies wurde institutsintern, institutsübergreifend und auch in internationaler Kooperation realisiert. Gleichzeitig sorgten zeitlich gestaffelte Nationalfondsprojekte auf unterschiedlichen Gebieten dafür, dass zahlreiche Doktorierende nach Basel kamen und jeweils für drei bis vier Jahre nicht nur an einem Forschungsprojekt wissenschaftlich mitarbeiteten, sondern mit ihrer Einbindung in die akademischen und technischen Arbeitsabläufe selber einen Teil des jeweils notwendigen Know-hows aufbauten und an Studierende und im Bedarfsfall an neue Doktorierende weitergaben. Das Geochemische Labor hätte ohne dieses Stafettensystem von Doktorierenden die Instrumentarien nicht effizient bewirtschaften können. Zum anderen sorgte eine rollende Planung in gegenseitiger Absprache mit den Kollegen dafür, dass alle 10 bis 15 Jahre die notwendigen Mittel für den Ersatz überalterter Instrumentarien aus ordentlichen oder ausserordentlichen Budgetmitteln bereitgestellt und im Unterricht die jeweils aktuellen Instrumente und Methoden vorgestellt werden konnten. Beide Ansätze – das Konzept der virtuellen Arbeitsgruppen und die Aufrechterhaltung hoher instrumenteller Standards und Methoden – führten zu einem grossen Out-

put an Publikationen, zu einer stattlichen Summe an eingeworbenen Finanzmitteln und zu erwirtschaftetem Soft Money, das namentlich für archäometrische Intramuros-Projekte verwendet wurde. Anlässlich seiner Emeritierung liess der Autor den fünfstelligen Restbetrag der von ihm erwirtschafteten Mittel in einen von ihm veranlassten und vom Rektorat abgesegneten Archäometriefonds überweisen.

Zwischen 1963 und 2010 sind von den Inhabern der 10 akademischen Planstellen des Mineralogisch-Petrographischen Instituts (4 permanente Dozierende, 2 Postdocs, 4 freie/fremdfinanzierte Mitarbeiter) und von deren Doktorierenden rund 600 wissenschaftliche Publikationen erschienen, von denen 127 der analytischen Geochemie zuzuweisen sind (mit Stern als Erst- oder Mitautor), und zwar mit folgenden Forschungsthemen:

Archäometrie (Glas, Keramik, Pigmente, Metalle)	48
Biologie, Medizin, Forensik	8
Geochemie, geochemische Analytik	31
Mineralogie, Kristallchemie, Tonmineralogie, Gemmologie	33
Umweltanalytik, Staub aus städtischen Milieus	7

Hinzu kommen die Veröffentlichungen aus der Arbeitsgruppe von Christian de Capitani zwischen 1991 und 2010, die vor allem thermodynamisch ausgerichtet sind oder mikroanalytische Daten enthalten.

Die Anzahl der Publikationen und die Höhe der eingeworbenen/erwirtschafteten Mittel sollten schon bald eine Rolle spielen, als nämlich auf Initiative des Bundes (Staatssekretariat Ursprung, Bern) eine internationale Expertenkommission alle schweizerischen erdwissenschaftlichen Universitätsinstitute auf Effizienz und Nachhaltigkeit prüfen musste mit dem erklärten Ziel, Empfehlungen für die Schliessung der weniger effizienten Institute abzugeben.

Auch die Erdwissenschaften in Basel hatten sich (im Gegensatz zu Nachbardisziplinen) diesem Screening zu stellen, und sie schnitten glänzend ab. Im Schlussbericht an die Schweizerische Hochschulkonferenz (SHK 175/95) schreibt die Expertenkommission 1995: «The earth science department at Basel represents a medium-size but vigorous institution of high scientific quality», und «No significant reductions are possible without jeopardizing the viability of the entire group».

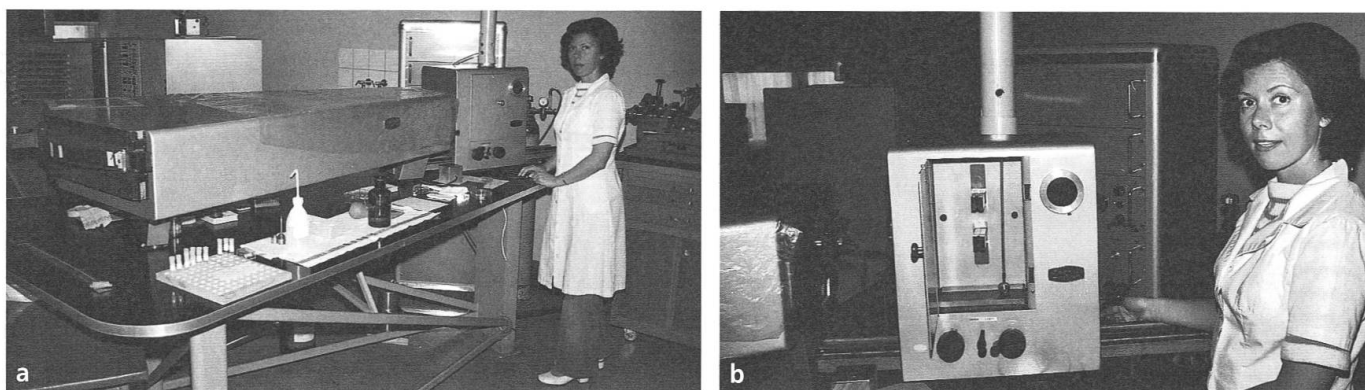
Aber schon wenige Jahre nach der gesamtschweizerischen Evaluation setzten unter der Ägide von Rektor Ulrich Gäbler (Theologie) in den beiden erdwissenschaftlichen Instituten die ersten Stellenblockaden ein, die 2001 zu einer «angedachten» und 2004 zu einer dekretierten formalen Schliessung der Erdwissenschaften in Basel führten. Da die Gründe nicht öffentlich genannt wurden, ist eine Beurteilung jener schwierigen Jahre nicht leicht. Dass diese Schliessungsmassnahmen nicht nur die Erdwissenschaften und die Astronomie an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, sondern auch die Slawistik an der Philosophisch-Historischen Fakultät betreffen sollten, ist kein Trost.

Einige der vordergründig wirksamen «Argumente» lassen sich wie folgt umreissen:

Mit dem von der Politik geforderten Globalbudget der Basler Universität samt Neuausrichtung ihrer Führungsstrukturen zu Beginn der 1990er Jahre versuchten einzelne universitäre Bereiche, Umwidmungen von Planstellen anderer Institutionen in die jeweils eigene zu erreichen, weil an neue Stellen ohne Streichungen in anderen Sektoren nicht mehr zu denken war. Als scheinbar objektives Kriterium für die Berechtigung von Umwidmungen wurde das «Betreuungsverhältnis» herangezogen, das heisst der Quotient der Anzahl der Studierenden und der Anzahl der Dozierenden, obschon nicht deutlich wurde, weshalb alle Fachrichtungen von der Sache her ein identisches Betreuungsverhältnis aufweisen sollten. Nachforschungen hatten zudem ergeben, dass das «Betreuungsverhältnis» in Basel genau dem Mittel aller erdwissenschaftlichen Institute der Schweiz entsprach und somit keineswegs personalintensiv war.

Nach dem plötzlichen Unfalltod von Martin Frey im Herbst 2000 und der Verschleppung der Wiederbesetzung seines Ordinariats waren am Mineralogisch-Petrographischen Institut im Bernoullianum zwei von vier akademischen Planstellen durch das Rektorat blockiert und der ordentliche Betrieb von Lehre und Forschung kaum mehr aufrechtzuerhalten. Mittlerweile war erstmals ein Argument für die Schliessung des gesamten Fachbereiches zu hören, nämlich die angeblich zu geringe Anzahl Studierender in Erdwissenschaften. Ein Blick auf die zugängliche Dozenten- und Studierendenstatistik zeigt freilich, dass im Fachbereich Erdwissenschaften in jenen schwierigen Jahren mehr Studierende eingeschrieben waren als in der gesamten Theologischen Fakultät, an der zu jener Zeit über zwanzig Ordinarien, Extraordinarien und Dozierende tätig waren (Vorlesungsverzeichnisse der Universität Basel 2000, 2005). Aber der Rektor betrieb in jenen Jahren keine Aufhebung oder Umwidmung der Theologischen Fakultät, sondern die Liquidierung der Fachbereiche Astronomie, Erdwissenschaften und Slawistik.

Durch weitere Streichung von Stellen aus dem Bereich der Geochemie war ab 2003 die Nutzung der auf dem neuesten Stand befindlichen Instrumentarien im Wert von 1,5 Millionen Franken mittelfristig nicht mehr sichergestellt. Dass auf diesem Wege Steuergelder vernichtet wurden, war und ist kein Thema.

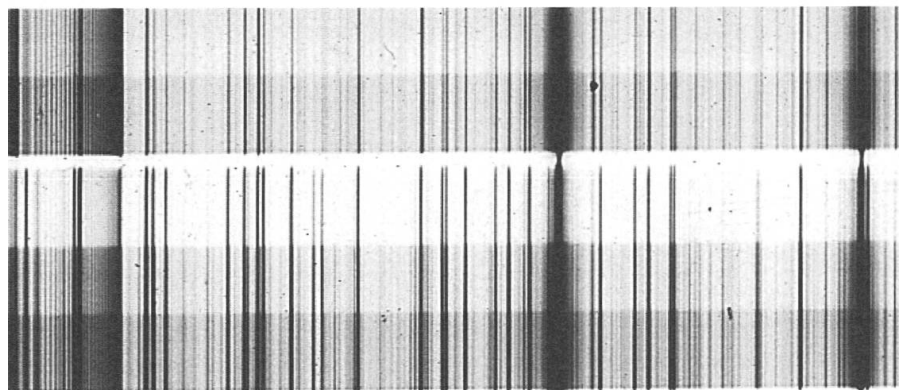


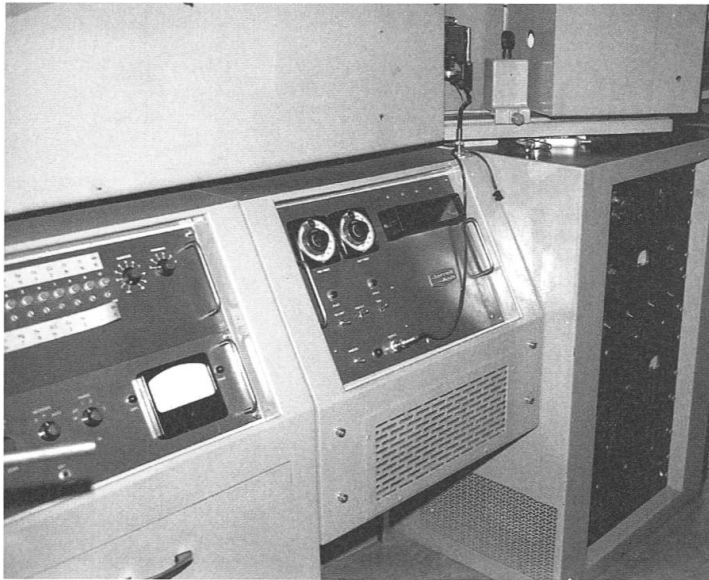
**Abb. 10:** Gitterspektrograph, im Geochemischen Labor Basel 1958 bis 1975 im Einsatz, zunächst für die Bestimmung von chemischen Hauptkomponenten in silikatischen Gesteinen und Mineralien, später für die Analyse von Spurenelementen.

Dank den früher eingeworbenen Drittmitteln und unbezahlter Arbeit konnten zwischen 2003 und 2009 noch einige Studien weiterverfolgt und abgeschlossen werden. Insgesamt aber ist wegen Umwidmung von technischem Personal und von Assistentenstellen sowie der Liquidierung notwendiger präparativer Laboratorien eine anspruchsvolle archäometrische und erdwissenschaftliche Analytik ab 2005 unmöglich geworden. Was als Folge künftig an Forschungsergebnissen ausbleiben wird, mögen die keineswegs vollständigen Fallbeispiele in Teil 3 exemplarisch zeigen. Sie repräsentieren weniger den täglichen Lehr- und Forschungsbetrieb des Labors, als was nebenher an fesselnder Praxis *auch* möglich gewesen ist.

## 2. Historisches zur instrumentellen geochemischen Analytik im Bernoullianum

Abb. 10a (links) zeigt Laborantin Birgit Brunner am Gitterspektrograph, bestehend aus dem liegend angeordneten Teil zur spektralen Zerlegung der vom Funkenstand (b) eintreffenden «Analysenstrahlung». Hinter dem zu Demonstrationszwecken geöffneten Funkenstand mit der Klemmvorrichtung für Anode und Kathode mit dem pulverförmigen Untersuchungsobjekt ist der Anregungsteil zur Erzeugung des Lichtbogens erkennbar. Die mittels eines Strichgitters spektral zerlegte Analysenstrahlung belichtet einen besonders feinkörnigen Spektralfilm (c), auf dem durch vertikales Verschieben der Filmkassette auf einem Filmstreifen mehrere Spektren aufgenommen werden können. Jedes Spektrum ist durch einen Graustufenfilter zwischen Funkenstand und Spektrograph in Segmente unterschiedlicher Helligkeit aufgeteilt, damit die Auswertung mittels Mikrophotometer (d) in jeweils optimalen Schwärzungsbereichen erfolgen kann. Die Elementspektren im sichtbaren Wellenlängenbereich (nahes UV bis nahes IR) zeigen je nach Untersuchungsobjekt mehrere tausend Spektrallinien, deren Identifizierung über tabellierte Kompendien sowie Schwärzungsmessung zur Quantifizierung des gefundenen Elementes einige Erfahrung voraussetzt. Die Quantifizierung ist wie bei allen spektralen Analysemethoden nur über den Vergleich unbekannter Analysenproben mit Standardvergleichsproben möglich; zudem müssen alle präparativen, analytischen und auswertenden Schritte unter streng normierten

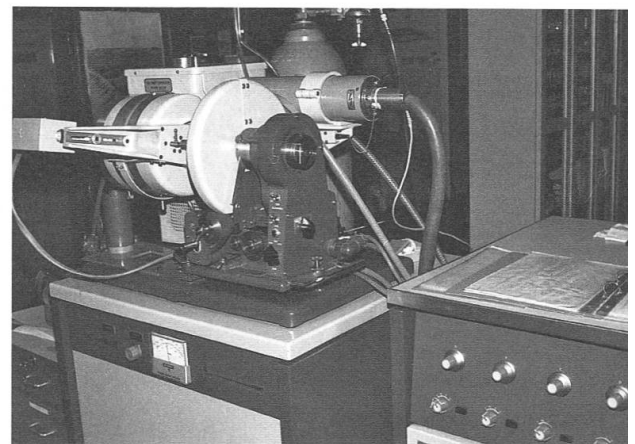
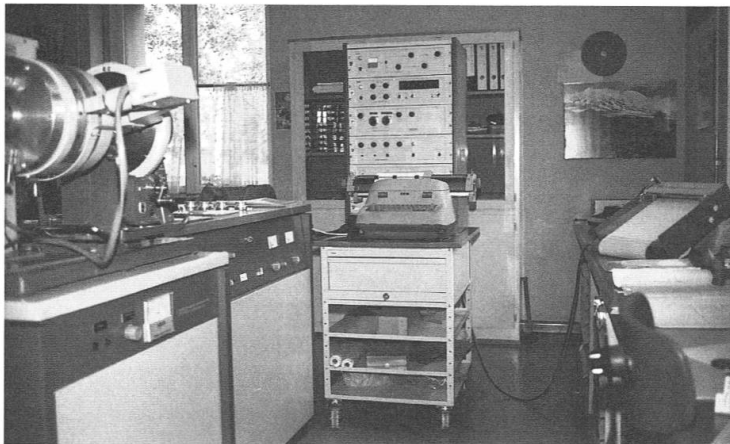




**Abb. 11:** Gitter-Simultanspektrometer, «Atomcounter», 1963 bis 1973 zur Analyse von chemischen Haupt- und Nebenkomponten in Silikaten verwendet.

Bedingungen erfolgen. Das Untersuchungsobjekt wird durch die Anregung im Funken- oder Abreisslichtbogen zerstört, jede Analyse erfordert somit neue Untersuchungs- und Standardpräparate (vgl. unten).

Beim Gitter-Simultanspektrometer (Abb. 11) wird die analytische Information mit Hilfe von fest eingebauten Photomultipliern (anstelle des Spektralfilms) aufgezeichnet und ihre Intensität digital ausgegeben, weshalb hier von einem Spektrometer und nicht mehr von einem Spektrographen gesprochen wird. Die Intensitäten



**Abb. 12:** Handgesteuertes sequentielles Röntgenspektrometer, 1971 bis 1985 zur Analyse von chemischen Haupt- und Nebenkomponten sowie einzelner Spurenelemente eingesetzt.

müssen in Laborjournale übernommen und von Hand ausgewertet, mit Standards geeicht und mittels Eichkurven elementweise in Konzentrationswerte überführt werden. Es konnten zehn Elemente gleichzeitig registriert werden.

Das sequentielle Röntgenspektrometer (Abb. 12) arbeitet nicht mit sichtbarem Licht, sondern mit kurzweiliger elektromagnetischer Röntgenstrahlung. Ein Hochspannungsgenerator betreibt eine liegend angeordnete, wassergekühlte Röntgenröhre, die das Untersuchungsobjekt zur Abgabe einer sekundären «Fluoreszenz»-Strahlung anregt. Diese wird von einem dispergierenden Medium (analog zum oben erwähnten Strichgitter der lichtoptischen Emissionsspektrographie), meist einem anorganischen oder organischen Kristall, spektral zerlegt und durch ein von Hand gesteuertes Zählrohrgoniometer aufgezeichnet. Eine elektrische Schreibmaschine druckt die gemessene Intensität aus. Die Intensitäten jedes Analyselements müssen von Hand mittels Standards elementweise ausgewertet und über Eichkurven zu Konzentrationswerten umgerechnet werden. Untersuchungs- und Standardmaterialien werden durch den Analysenprozess nicht zerstört und können mehrfach verwendet werden. Diese frühe Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA, englisch XFA) verfügte bereits über eine evakuierbare Spektrometerkammer und erfasste im Prinzip alle Elemente der Ordnungszahlen  $Z = 11$  (Natrium) bis 92 (Uran); ultraleichte Elemente mit  $Z < 9$  waren hingegen nicht zugänglich.

Abb. 13 zeigt ein automatisches, wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Sequenzspektrometer (WD-XFA) mit Probenwechsler, seit 1998 im Einsatz für die Festkörperanalyse (Gesteine, Gläser, Keramik, Metalle) von Haupt- und Nebenkomponenten sowie von Spurenanteilen der Elemente mit  $Z = 5$  (Bor) bis 92 (Uran). Die



**Abb. 13:**  
Wellenlängendispersives  
Röntgenspektrometer,  
seit 1998 in Betrieb.

hohe Anregungsleistung von 4 kW ermöglicht zwar eine hohe Analysenempfindlichkeit, kann aber bei organischen Untersuchungsobjekten und Gläsern/Edelsteinen zu Farbveränderungen führen. Die Untersuchungsobjekte und Referenzmaterialien müssen in der Regel konditioniert werden, um definierte und dreidimensional homogene Prüflinge zu erhalten. Die Probenvorbereitung basiert in vielen Fällen





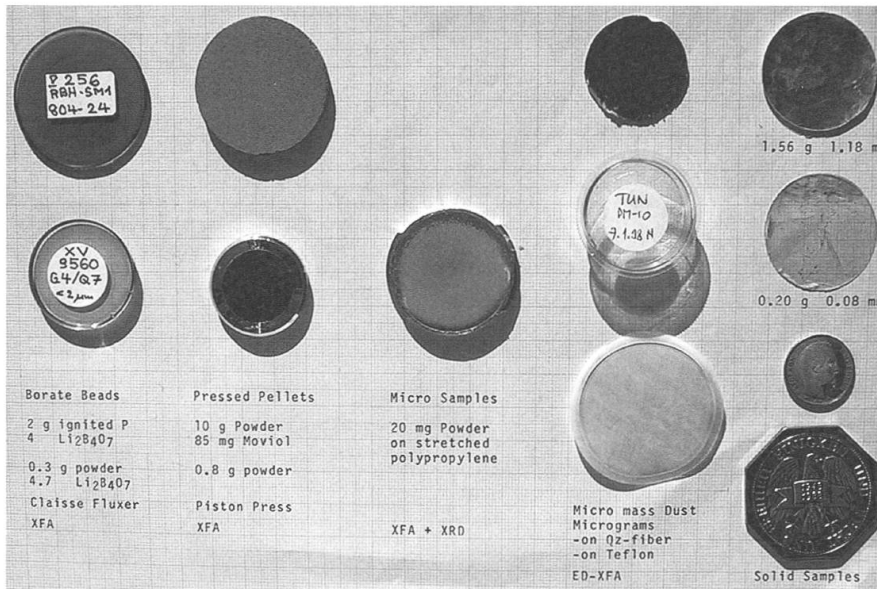
**Abb. 14:** Energiedispersives Spektrometer, seit 2000 in Betrieb.

somit auf Entnahme von repräsentativen Teilproben und ist im strengen Wortsinn destruktiv, obwohl der nachfolgende Analysenprozess das Untersuchungsobjekt chemisch in der Regel nicht verändert und die Messpräparate erhalten bleiben. Für unterschiedliche Materialgruppen werden jeweils verschiedene Analysenroutinen am PC konzipiert, die eine automatische Identifizierung, Quantifizierung sowie die Datenverwaltung der gefundenen Ergebnisse ermöglichen. Der Zeitaufwand für eine Probenserie wird so optimiert, dass ein Schichtbetrieb automatisch abläuft und eine parallele Arbeitsstrukturierung des analytischen Labors möglich wird, indem ein einziger Verantwortlicher mehrere Arbeitsabläufe gleichzeitig überwachen kann. Dies ist nicht nur für kleine Laboratorien mit dünnster Personaldecke wesentlich, sondern auch für grössere Materialprüfungsstellen mit grossem Probendurchsatz. Die Einführung in Röntgenfluoreszenzanalytik und Diffraktometrie gehörte denn auch zum Unterrichtsstoff des erdwissenschaftlichen Diplom-Curriculums.

Abb. 14 zeigt ein automatisches energiedispersives Simultan-Röntgenfluoreszenzspektrometer (ED-XFA) mit Probenwechsler, seit 1998 im Einsatz für die zerstörungsfreie archäometrische, forensische, gemmologische und umweltrelevante Analytik. Die Anregung der Untersuchungsobjekte erfolgt mit einer geringen Leistung von maximal 50 W, so dass keine Verfärbungen von Glas oder Edelsteinen und keine Desintegration von organischen Trägermaterialien zu befürchten sind. Bei der ED-XFA wird nicht der



**Abb. 15:** Edith Ammann am Arbeitsplatz Probenpräparation, um 1969.



**Abb. 16:** Verschiedene Präparationsformen/ «Darreichungsformen» für die XFA.

Wellenlängencharakter der Fluoreszenzstrahlung analytisch genutzt, sondern der Energiecharakter. Zur Registrierung der Energie dient ein stickstoffgekühlter Si-Li-Detektor. Erfasst werden alle Elemente der Ordnungszahl  $Z = 9$  (Natrium) bis 92 (Uran).

Eine Grundvoraussetzung der instrumentellen Analytik ist in jedem Fall eine normierte, zuverlässige Probenpräparation, ohne die keine quantitativen Ergebnisse möglich sind (Abb. 15, 16). Zu den zentralen vorbereitenden Schritten gehört die repräsentative Probenahme durch die Projektverantwortlichen ebenso wie die kontaminationsfreie Probenaufbereitung, die Konditionierung der zu analysierenden Teilproben durch die Laborsachverständigen, gefolgt von Kontrolle der Arbeitsergebnisse und Bereitstellung von Protokollen und Analysenberichten. Insofern als jede instrumentelle Analytik eine Tendenz zur «Degeneration», das heisst zu einer meist alterungsbedingten Verschlech-



**Abb. 17:** Manuelles Röntgendiffraktometer, von 1968 bis 1985 in Betrieb.



**Abb. 18:** Zwei über PCs programmgesteuerte Röntgendiffraktometer (1984, 1993), von denen eines (links) mit einem Probenwechsler ausgerüstet ist. Im Unterbau befindet sich jeweils der Hochspannungsgenerator, im oberen Teil das eigentliche Diffraktometer mit wassergekühlter Röntgenröhre, Probenhalter und Zählrohrgoniometer im Strahlenschutzgehäuse.

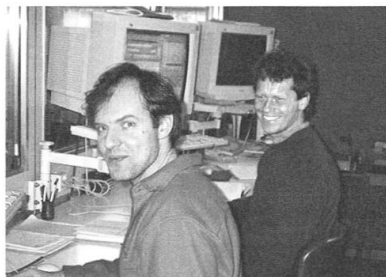
terung der Instrumentarien und der Einhaltung von Arbeitsvorschriften aufweist, ist auch die regelmässige Optimierung der Arbeits- und Analysenabläufe durch die jeweiligen Spezialisten eine (zeitaufwendige) Grundvoraussetzung.

Neben der geochemischen Analytik spielt die mineralogische Identifizierung von Mineralien eine wesentliche Rolle bei der korrekten Ansprache von kristallinen Materialien. Als zuverlässiges Hilfsmittel bei feinkörnigen Proben dient die Röntgenbeugung (Röntgendiffraktometrie/Zählrohrgoniometrie/X-ray diffraction XRD); Abb. 17, 18).

Die neueren Diffraktometer sind online mit der internationalen JCPDS-Datenbank verbunden, in der die Basisdaten von über 100 000 kristallinen Materialien (anorganische und organische Kristalle und technische Produkte) gespeichert sind



**Abb. 19:** Blick in den «Kommandoraum», 2003.



**Abb. 20a:**  
Doktorierende, um 1999.



**Abb. 20b:**  
Archäometrieassistentin lic.  
archaeol. Yvonne Gerber, 2000.



**Abb. 20c:**  
Archäometrie Kurs, 2002.

und auf die zu Vergleichszwecken zugegriffen werden kann. Diese Hilfsmittel wurden von zahlreichen universitären Institutionen mitgenutzt.

Seit 1990 befinden sich PC- und Steuerungseinheiten in einem durch Glasfenster vom klimatisierten Instrumentenlabor abgetrennten «Kommandoraum» (Abb. 19). Die vier Arbeitsplätze geben jeweils Zugang zu einem wellenlängendispersiven (links) und einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (rechts), die beiden mittleren Konsolen zu den Diffraktometern.

Da die Arbeitsplätze sowohl für länger dauernde Studien gedacht sind als auch für Kurse mit mehreren Teilnehmern, sind die Monitore und Tastaturen für sitzende und stehende Arbeitsweise konzipiert (Abb. 20).

### **Diffraktometrie, Röntgenbeugung**

Diffraktometrie und Röntgenspektrometrie sind methodisch-instrumentell nahe miteinander verwandt, insofern als in beiden Fällen ein Hochspannungsgenerator eine Röntgenröhre betreibt und Strahlung spektral zerlegt wird. Im Fall der Diffraktometrie wirkt das kristalline Untersuchungsobjekt – Gestein, Keramik, Metall, Mineral – als dispergierendes Medium; die an ihm gebeugte primäre Röhrenstrahlung wird mittels Zählrohr registriert. Beugungswinkel und Intensität lassen Rückschlüsse auf die kristallinen Basisgrößen (Gitterdimensionen, Volumen der Einheitszelle) der beugenden Materie zu und erlauben damit ihre Identifizierung durch Vergleich mit den Literaturkenngrößen bekannter Mineralien. Diese Basisinformationen lagen zunächst in Form von gedruckten Kompendien vor, später als elektronische Datensammlungen samt Suchprogrammen. In modernen Diffraktometern steuert ein PC nicht nur die Messung, sondern hilft auch bei der Auswertung der Daten, indem Beugungswinkel und Intensität sowie im Bedarfsfall auch Fläche und Form eines Röntgenreflexes bestimmt oder Reflexüberlagerungen rechnerisch rückgängig gemacht werden. Auswertungen erfolgen am Bildschirm interaktiv mit der online geschalteten Datenbank kristalliner Phasen, in der gegenwärtig rund 100 000 Einträge vorhanden sind und die bis 2002 laufend erneuert und erweitert worden waren.

Ergänzungen und Nachträge sind im Basler Geochemischen Labor allerdings aus Kostengründen in den letzten zehn Jahren nicht mehr erfolgt, und auch die regelmässig notwendigen instrumentellen Unterhaltsarbeiten sind mangels Finanzmitteln zum Erliegen gekommen – dies gilt für Röntgendiffraktometer und -spektrometer wie auch für das gesamte Instrumentarium des ehemaligen Geochemischen Labors der Basler Universität.

Neben der Untersuchung von ursprünglich festen Proben gehörte auch die Analyse von Flüssigkeiten zum geochemisch-analytischen Repertoire. Erste Versuche zur Plasmaanalytik von Wässern hatte Hans Schwander schon um 1970 ausgeführt (Abb. 21) und vor seiner Emeritierung 1987 ein induktiv gekoppeltes Plasmaspektrometer (Abb. 22) in Betrieb genommen. Mit diesem hat später Heinz Hürlimann (Abb. 23) insbesondere quantitative Analysenroutinen für die Elemente Lithium, Beryllium und Bor als Hauptkomponenten und Spurenelemente in Silikatmineralien aufgebaut, für Elemente also, die genetisch wichtig sind, aber mit röntgenoptischen Analysemethoden nicht quantifiziert werden können.

Weitere im Haupttext erwähnte analytische Hilfsmittel (Differential-Thermoanalyse, Verbrennungsanalyse) sollen hier nicht erläutert werden, obwohl sie bei zahlreichen Publikationen im Bereich Erdwissenschaften einige Bedeutung gehabt haben – ihre Darstellung würde den Rahmen dieses Beitrags sprengen. Ebenso ist der gesamte Bereich der Gesteinsaufbereitung und der Mineralseparation weggelassen.

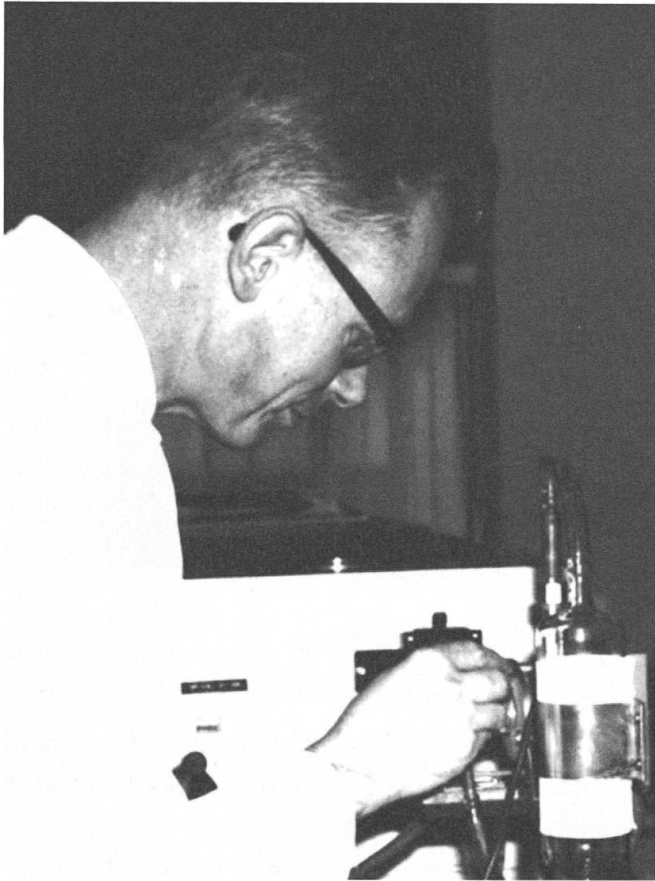


Abb. 21: Hans Schwander, um 1970.

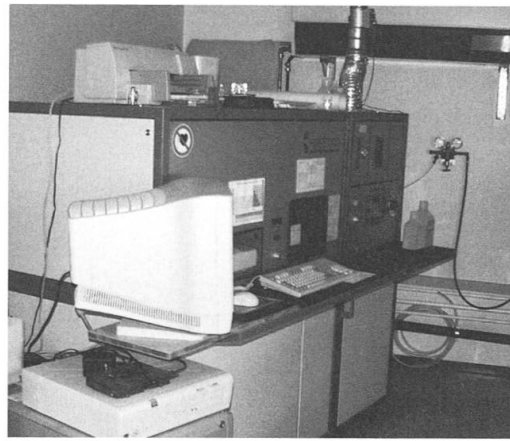


Abb. 22: ICP-Spektrometer, 1987–2005.

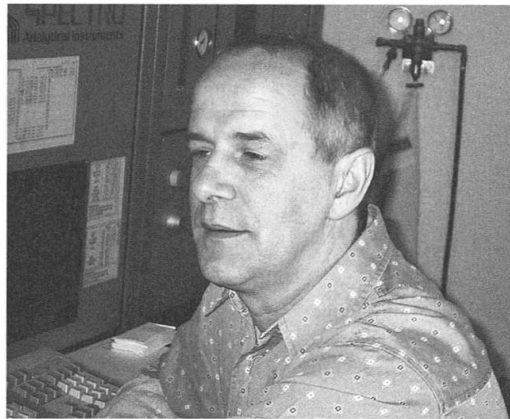


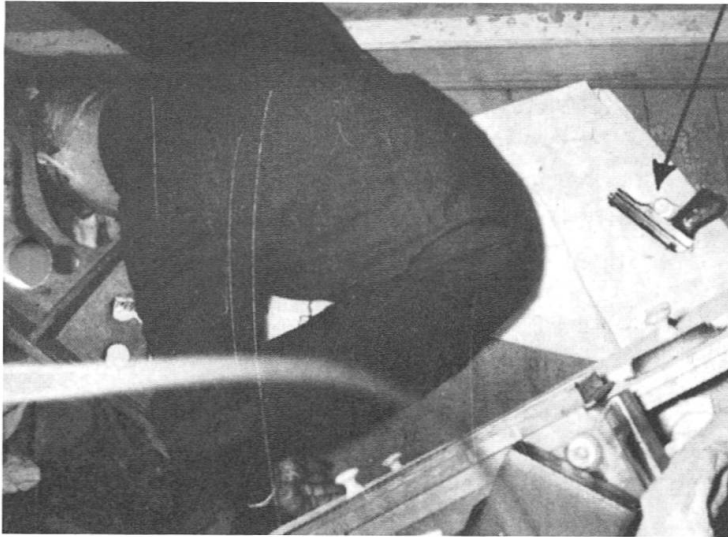
Abb. 23: Heinz Hürlimann, 2001.

### 3. Fallbeispiele aus der Praxis

Wichtiger und für den allgemein interessierten Leser bedeutsamer dürfte eine Auslese dessen sein, was mit den in einiger Breite geschilderten Instrumentarien neben der Lehrtätigkeit möglich geworden ist. Die Fallstudien vermitteln selbstverständlich kein vollständiges oder abschliessendes Bild der vergangenen 50 Jahre Forschung im Geochemischen Labor der Erdwissenschaften an der Universität Basel, aber sie zeigen vielleicht, was mit öffentlichen Mitteln realisiert werden konnte.

#### 1. Schussdistanzbestimmung bei einem Tötungsdelikt, Abb. 24

Ein frühes Beispiel einer zerstörungsfreien Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde 1972 in der Interpol-Zeitschrift beschrieben. In einem verschlossenen Raum war in Kleinbasel eine männliche Leiche aufgefunden worden. Todesursache war ein Nackenschuss, die Tatwaffe zeigte keine erkennbaren Fingerabdrücke und befand sich in Nähe der Leiche. Das Projektil stammte aus der aufgefundenen Schusswaffe, es hatte den Kragen des Pullshirts durchschlagen, war in den Nacken eingedrungen und hatte den Schädel in Nähe des rechten Ohrs verlassen. Schmauchspuren befanden sich auf dem Pullshirt in Nähe des Einschusses, ein aufgesetzter Schuss konnte aber ausgeschlossen werden. Die kriminaltechnische Untersuchung des Opfers und seiner Umgebung kam zu keiner sicheren Antwort auf die Frage, ob hier Suizid oder Fremdeinwirkung vorliege.



**Abb. 24:** Photographie des Tatorts, Blick von oben auf den zusammengekrümmten Toten.

Zur Klärung dieser Frage wurden aus der Tatwaffe mit derselben Munition unter kontrollierten Bedingungen Testschüsse aus unterschiedlichen Entfernungen auf das Pull-shirt abgefeuert, ein runder Bereich mit dem Einschussloch in der Mitte ausgestanzt und mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie auf Blei untersucht in der Annahme, dass das im Treibsatz anwesende Blei sich mit dem Pulverschmauch in der Umgebung niederschlägt und dass sich umso weniger Blei auf dem Textil festsetzt, je grösser die Schussdistanz sei. Ein Vergleich von Blei auf dem Textil im Nackenbereich mit dem Blei der Testschüsse ergab eine Schussdistanz von 20 bis 25 cm, was Fremdeinwirkung zwingend nahelegte. Die Textilproben wurden durch die Analyse nicht verändert oder zerstört und blieben somit als Evidenz für den Fall einer späteren Gegenprüfung erhalten.

Martin, E.P., H. Schwander, W.B. Stern (1972)

## **2. Die Engobe auf römischer Terra sigillata unterschiedlicher Herkunft und der Arbeitsort des Töpfers Sentius, Abb. 25**

Die auffällige, orangerote Terra sigillata ist ein frühes Beispiel einer quasiindustriellen Keramikproduktion in römischer Zeit. Schalen, Becher und Teller tragen auf der Unterseite oft einen Stempel des Fabrikationsbetriebes und zuweilen den Namen des Töpfers. Die orangerote Oberfläche stammt von einer feinen Tonschicht (Engobe), die durch Schlämmen von Ton hergestellt und vor dem Brennen auf die Tongefässe aufgebracht wird. Durch oxidatives Brennen verändert sich die sehr feinkörnige Engobe zu einem fest haftenden, orangeroten, recht kratzfesten, glasartigen Belag. Von mineralogisch-chemischem Gesichtspunkt aus muss die Engobe der keramischen Masse nicht entsprechen und kann potentiell in Abhängigkeit des Produktionsortes variieren, wobei insbesondere unterschiedliche Eisen-, Kalium- und Calciumgehalte zu erwarten sind. In einer archäometrischen Diplomarbeit hat James Ballié 1984 eine Auswahl von gestempelten Terra-sigillata-Scherben aus den Museumssammlungen von Augst und Vindonissa zerstörungsfrei mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie untersucht. Die Scherben waren ihrer Herkunftsstempel nach in

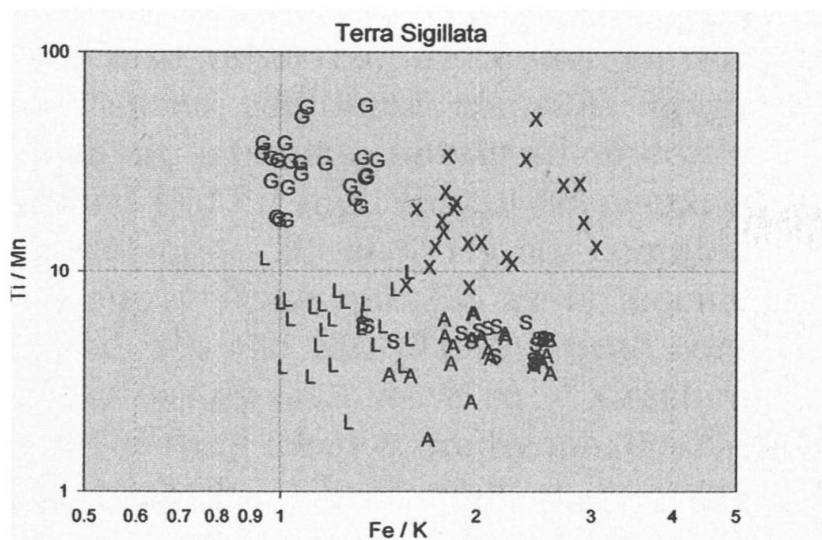


Abb. 25: Terra sigillata, Herkunft und Chemismus.

Arezzo (A), dem klassischen Herkunftsort der römischen Terra sigillata, in La Grauvesenque (G), Lezoux (X) und Lyon (L) hergestellt worden. Neun Scherben trugen die Töpfermarke des Sentius, von dem historisch belegt ist, dass er nicht nur im italienischen Arezzo tätig war, sondern auch in Produktionsstätten des heutigen Frankreich.

Das chemische Diagramm auf Abb. 25 mit den Quotienten aus  $\text{TiO}_2/\text{MnO}$  auf der y-Achse und  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  auf der x-Achse zeigt für die vier Fabrikationsorte distinkte Projektionsfelder, die unerwarteterweise kaum Überlappungen aufweisen, sich somit chemisch recht stark voneinander unterscheiden. Die Stempelmarken des Töpfers Sentius (S) befinden sich in zwei Bereichen, nämlich sieben Mal im Projektionsbereich der aretischen Ware (A) und zwei Mal im Bereich der Werkstätte Lyon (L). Dieser Befund zeigt, dass chemisches «Fingerprinting» bei Fragen der Objektherkunft richtige Zuordnungen/Antworten zu geben vermag. Aber in längst nicht allen Fällen kann die Richtigkeit des Befundes wie hier auch durch A-priori-Informationen (Stempelmarken) belegt werden.

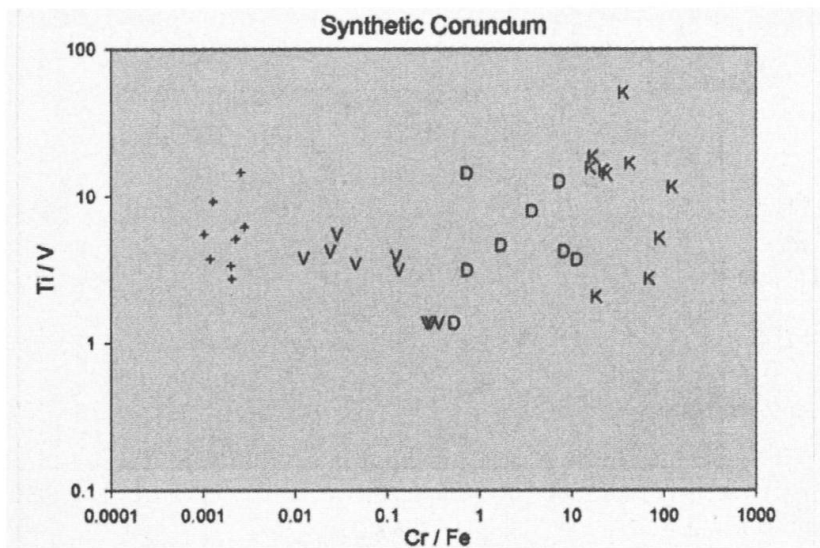
Ballié, J., W.B. Stern (1984)

### 3. Der Herkunftsnachweis von echten und synthetischen Korunden (Rubin, Saphir), Abb. 26

Rubine und Saphire (mineralogisch Korund, chemisch Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden seit Menschengedenken wegen ihrer Seltenheit gefälscht, verfälscht, durch künstliche Massnahmen im Erscheinungsbild verbessert und seit dem 19. Jahrhundert auch synthetisiert, das heisst durch unterschiedliche Hochtemperaturverfahren aus chemisch reinen Grundsubstanzen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , färbende Elementoxide) hergestellt. In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts konnte mittels destruktiver Analysenmethoden gezeigt werden, welche Begleitelemente in welcher Konstellation eine spezifische Färbung hervorrufen können, aber der eindeutige Nachweis von Echtheit im Sinne natürlicher Entstehung des Korunds gegenüber Herstellung blieb im Einzelfall kritisch, unter anderem auch, weil ein möglicherweise echter Edelstein einer destruktiven Prüfung eher nicht überlassen wird.

Im Basler Geochemischen Labor waren seit 1978 zerstörungsfreie Analyseverfahren entwickelt worden, die weder auf der Entnahme von Teilproben beruhten noch das





**Abb. 26:** Künstliche Korunde, Syntheseverfahren und Chemismus.

Untersuchungsobjekt veränderten oder beschädigten. Auf Schmuck- und Edelsteine angewendet, zeigte sich, dass zum Beispiel natürliche und synthetische Saphire aufgrund des Galliumgehaltes voneinander unterschieden werden konnten und dass nach unterschiedlichen Syntheseverfahren – Verneuil (V), Douros (D), Kashan (K) – hergestellte Korunde im chemischen «Fingerprint» deutlich verschiedene Elementverteilungsmuster aufwiesen, vgl. Abb. 26. Die diagnostische Bedeutung von Gallium wurde 1982 veröffentlicht, und bald darauf tauchten auf dem Edelsteinmarkt die ersten mit Gallium dotierten synthetischen Farbsteine auf. Seither werden diagnostische Erkenntnisse nicht mehr publiziert oder aber in verschlüsselter Form dargestellt, beispielsweise in Quotientendarstellung wie in Abb. 26. In der Folge wurde die Brauchbarkeit der zerstörungsfreien ED-XF-Analyse für die Herkunftsbestimmung von Korunden an zahlreichen Steinen gesicherter/bekannter Herkunft (Minen) geprüft und bestätigt.

Die Methode ist seither nicht nur in Europa, sondern auch in den USA und Ostasien als zerstörungsfreies, wenn auch aufwendiges Diagnoseinstrument übernommen worden und heute gängige Praxis.

Hänni, H.A., W.B. Stern (1982), Stern, W.B., H.A. Hänni (1982)

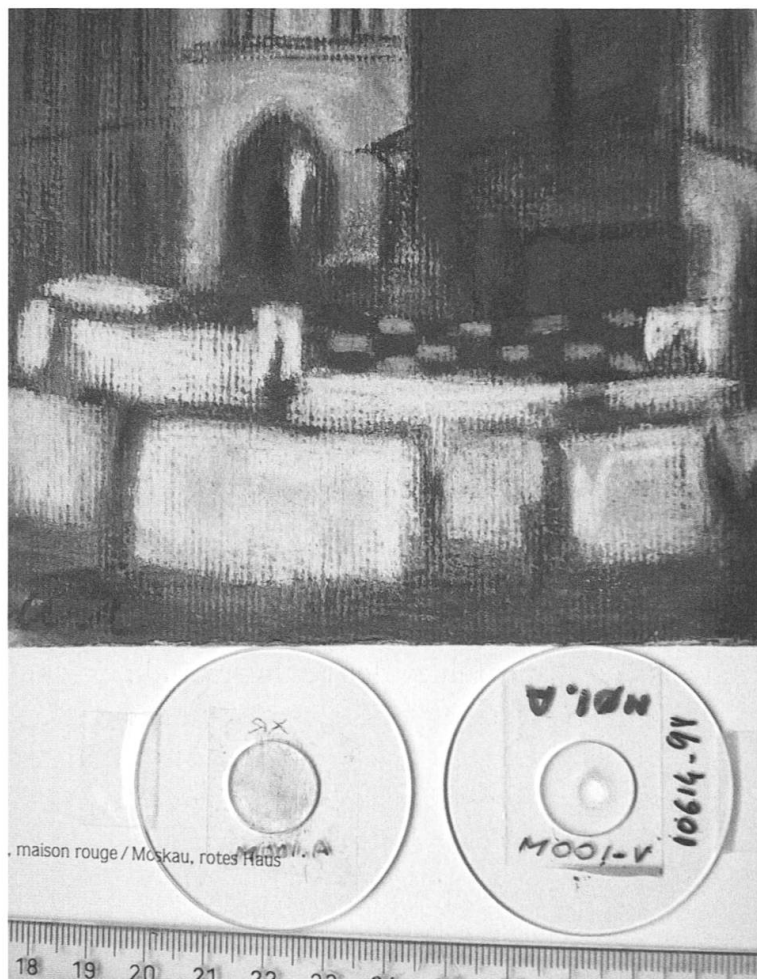
#### 4. Pigmente als Kriterium des Echtheitsnachweises in der bildenden Kunst, Abb. 27

Die Echtheitsbeurteilung eines Kunstwerkes kann je nach Gutachter sehr verschieden ausfallen, ohne dass notwendigerweise ein Kunstfehler der Sachverständigen oder ein wirklicher Widerspruch vorliegt. Wo kein gesichertes Pedigree existiert, das heißt keine anerkannte Linie von Vorbesitzern bis hin zur Werkstatt des Künstlers führt, wird die Beurteilung in der Regel durch eine(n) Kunstsachverständige(n), in seltenen Fällen durch eine Materialanalyse erfolgen. Während die stilkritische Analyse vielleicht für «sicher authentisch» oder gegebenenfalls «sicher falsch» plädiert, lautet die naturwissenschaftliche Analyse desselben Objekts vielleicht «möglicherweise echt». Für Kunstwerke mit einer Entstehungszeit nach 1500 gibt es nach gegenwärtiger

tiger Kenntnis keine zuverlässigen direkten Datierungsmöglichkeiten (Isotopenalter, Thermolumineszenz), und so basiert die naturwissenschaftliche Untersuchung in der Regel auf dem Nachweis zeitwidriger Komponenten. Sind solche vorhanden, muss das Urteil «sicher falsch» lauten, fehlen sie, «möglicherweise echt, weil Kriterien fehlen». Dies bedeutet *implicite*, dass die naturwissenschaftliche Beurteilung nach dem Prinzip der Falsifizierung erfolgt, dass sie aber nicht eigentlich verifizieren kann.

Gegen Ende der 1980er Jahre tauchten in Westeuropa gegen tausend Pastell- und Tuschzeichnungen auf, die angeblich alle vom selben Künstler aus der Zeit vor 1915 stammten und den Übergang von gegenständlicher zu abstrakter Kunst dokumentierten. Eine Auswahl von rund 200 der meist kleinformatigen Blätter wurde in angesehenen öffentlichen und privaten Museen Europas gezeigt, bis ein erstes Gutachten aus den USA aufgrund mikroanalytischer Befunde (Einzelpartikel in Mikrometergrösse) von zeitwidrigen Pigmenten, namentlich Titanweiss ( $\text{TiO}_2$ ), sprach. Es durfte als gesichert gelten, dass Titanoxid in der mineralogischen Form Anatas nach dem Ersten Weltkrieg synthetisiert und als weisses Pigment kommerzialisiert worden ist. (Natürliches Titanoxid ist als Folge von chemischen Verunreinigungen meist schwarz gefärbt und kommt als weisses Pigment nicht in Frage.)

Nach Bekanntwerden dieses Gutachtens wurde eine in der Schweiz laufende Ausstellung der Werke nach heftig geführter Diskussion in den Medien vorzeitig



**Abb. 27:** Pastellzeichnung mit weissen Farbpartien, Mikroproben mit weisser Kreide auf Polizeitape.

geschlossen. Der für die Ausstellung verantwortliche Sammler und Kunstsachverständige sah sich wahlweise mit dem Vorwurf betrügerischer Machenschaften oder künstlerischer Inkompetenz konfrontiert. Die Exponate wurden nach einem bunten Reigen neuer Gutachten von der Staatsgewalt konfisziert und in Sequester genommen, nachdem sie in einem ersten Gerichtsverfahren allesamt als Falsifikate bezeichnet worden waren. Der Sammler wandte sich auf Empfehlung ausländischer Stellen an das Geochemische Labor Basel mit dem Ersuchen um eine gutachterliche Beurteilung, fokussiert auf die Frage nach der Anwesenheit oder Abwesenheit zeitfremder Pigmente, insbesondere in den inkriminierten Pastellzeichnungen.

Da das erste Gutachten aus den USA prinzipielle Fragen aufwarf – kann ein *mikroanalytisch* festgestellter Sachverhalt überhaupt für eine flächige *Makroprobe*/für ein Pigment repräsentativ und aussagekräftig sein? – entschloss sich der Schreibende zur näheren Prüfung, allerdings unter dem ausdrücklichen Vorbehalt, er werde als Gerichtsexperte beigezogen und nicht als Parteigutachter.

Zahlreiche Pastellzeichnungen, vor allem solche mit weissen Farbpartien, wurden nach Basel überführt und zunächst ohne Probenahme direkt zerstörungsfrei auf Titan als chemische Hauptkomponente untersucht. Da der Befund in vielen, aber nicht allen Fällen positiv ausfiel, erfolgte in einem zweiten Durchgang an einer grösseren Anzahl eine modifizierte Untersuchung in zwei unterschiedliche Richtungen, vgl. Abb. 27. Mittels eines Skalpell wurde in weissen Bereichen flächig eine Masse von knapp einem Milligramm entnommen, auf Polzeitape flächig aufgetragen und der ED-XF-Analyse zugeführt. Im Falle von Titan als Hauptbestandteil wurde das entsprechende Klebeband mit seinem Pigmentbelag in einem zweiten Schritt einer röntgendiffraktometrischen Langzeitmessung (10 bis 50 Stunden Exposition) unterzogen.

Das Ergebnis war unerwartet: Titan als Hauptkomponente wurde in weissen oder hellen Bereichen als chemische Hauptkomponente festgestellt und lag mineralogisch nicht als Anatas, sondern als Rutil vor. Das besonders deckkräftige Rutil-Titanweiss war aber erst nach dem Zweiten Weltkrieg synthetisiert und kommerzialisiert worden. Der naturwissenschaftliche Befund lautete in diesen Fällen «nach 1950 hergestellt, Objekt gefälscht». In einzelnen Fällen handelte es sich beim weissen Pigment um Kalzit (chemisch  $\text{CaCO}_3$ ), was zur Aussage «möglicherweise echt» führen musste. Der erhalten gebliebene Pastellkreidekasten des Künstlers wurde vollständig analysiert, in keiner weissen oder hell gefärbten Pastellkreide war Titanweiss vorhanden. Das Gericht stellte aufgrund des Expertenberichtes fest, dass mindestens ein Teil der Pastellzeichnungen gefälscht sei. Die in der Folge angestregten Jahre dauernden Appellations- und Revisionsprozesse kamen zum gleichen Urteil und verfügten eine Kennzeichnung der Pastelle als gefälschte Objekte und nicht ihre Zerstörung, weil die zuletzt mit der Sache befasste internationale Expertenkommission unter Vorsitz des Schreibenden gegen eine Vernichtung der gefälschten Objekte mit dem Hinweis plädiert hatte, die Stücke seien als Lehr- und Referenzbeispiele der Kunstfälschung für spätere Generationen sicherzustellen.

W.B. Stern (1992, 2001)

5. Kristallographische und mineralchemische Veränderungen menschlicher Knochen in Funktion des Lebensalters, Abb. 28

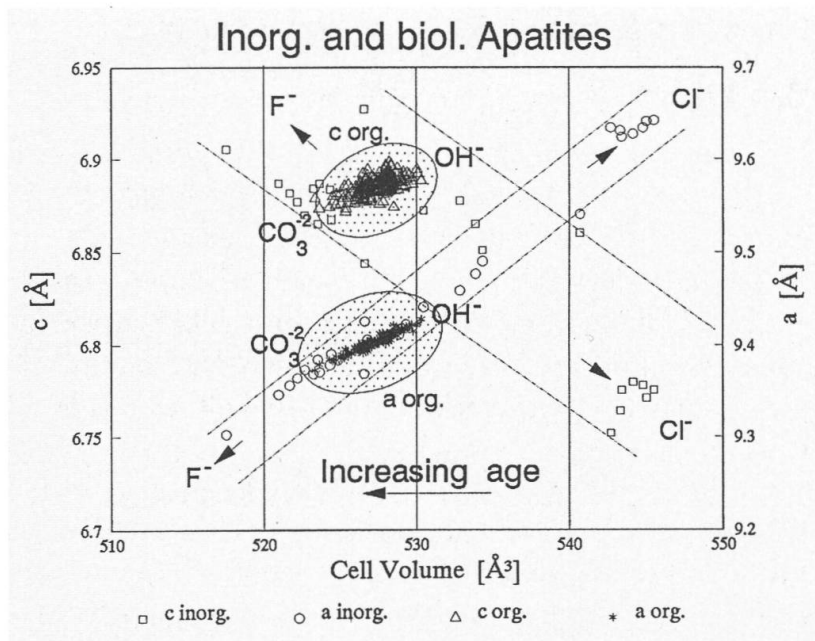


Abb. 28: Kristallographische Daten von anorganischen und menschlichen Apatiten in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung.

Der alterungsbedingte Verlust an mineralischer Knochensubstanz wird für das Brüchigwerden des Knochens im Alter verantwortlich gemacht. Ob neben Massenverlust auch strukturelle Veränderungen der mineralischen Knochensubstanz (Hydroxyl-Apatit) eine Rolle spielen, wurde in einem interdisziplinären naturwissenschaftlich-medizinischen Projekt im Rahmen einer Doktorarbeit im Geochemischen Labor Basel untersucht. Zur kristallographischen und chemischen Analyse gelangten *post mortem* entnommene Proben des Beckenkammknochens (*Crista iliaca*, differenziert in *corticalis* und *spongiosa*) von 117 weiblichen und männlichen Individuen unterschiedlichen Alters zwischen 0 und 90 Jahren sowie von 28 Apatiten anorganischer Herkunft.

Die mineralische Knochensubstanz ist aus sehr klein dimensionierten Kristalliten (ca.  $2 \times 5 \times 15$  nm) aufgebaut und eigentlich nur mit besonderen kristallographischen Methoden erfassbar, wie sie für die Tonmineralogie entwickelt worden sind. Sie beruhen auf röntgendiffraktometrischer Erfassung der Kristallinität bzw. des mikrokristallinen Ordnungszustandes und der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie.

Zum ersten Mal wurde identisches menschliches Knochenmaterial in systematischer Weise kristallographisch *und* chemisch untersucht, und zwar am selben Präparat, um der Problematik unterschiedlicher Teilproben zu entgehen. Es zeigte sich, dass in der Altersgruppe 0 bis 30 die Kristallinität in Richtung der kristallographischen c-Achse zu- und in Richtung der a-Achse abnimmt, begleitet von heteroionischer Substitution ( $\text{OH}^-$  vs.  $\text{CO}_3^{2-}$ ) innerhalb des Apatits. Mit steigendem Alter – zwischen 30 und 70 – scheinen die Veränderungen abzunehmen, um dann wieder anzusteigen. Die Veränderungen betreffen erwartungsgemäss das schwammig

strukturierte Innere des Knochens (*spongiosa*) stärker als den harten Aussenbereich (*corticalis*) und Frauen und Männer in signifikant unterschiedlicher Weise, Abb. 28.

Die publizierten Befunde werden bis heute in der Fachliteratur zitiert, und zwar unter den Stichworten Endokrinologie, Zellbiologie, Materialwissenschaften. Ob die Ergebnisse aber an anderen Orten vertieft und medizinisch-pharmakologisch umgesetzt worden sind, ist nicht nachgeprüft worden.

Handschin, R.G., W.B. Stern (1992, 1994, 1995)

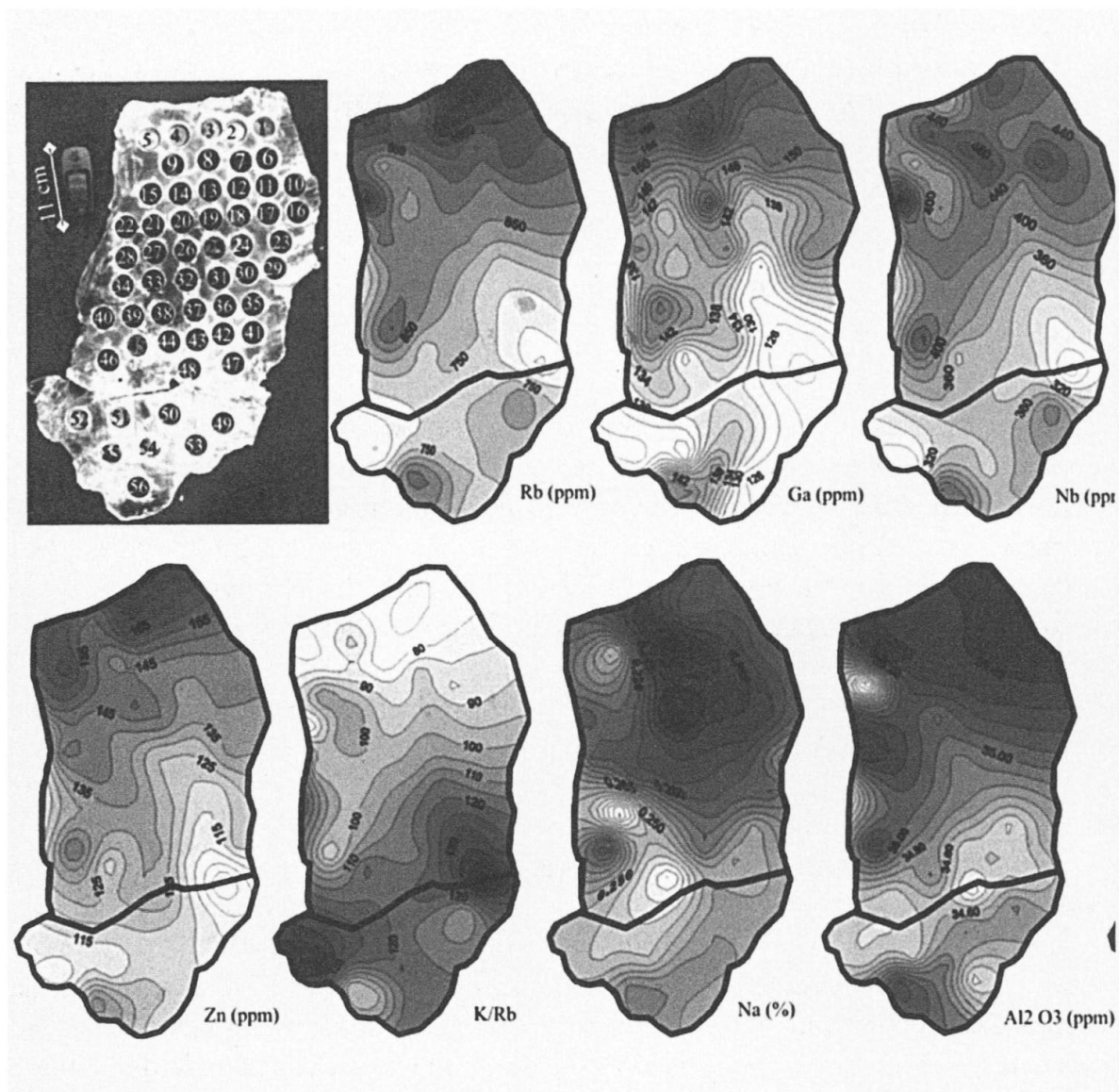
## 6. Geochemische Spurensuche in Brasilien, Abb. 29

Im Verlauf der Entwicklung eines Magmas entstehen nach aktueller Vorstellung als jüngste Differenziate Silikatschmelzen, die reich an Elementen besonders kleiner oder besonders grosser Ionendurchmesser sein können, mobil und dünnflüssig sind, in ältere Nebengesteine eindringen und dort als Pegmatitgänge erstarren. Pegmatite bestehen aus cm- bis m-grossen Quarz-, Feldspat- und Glimmerkristallen, von denen Letztere seltene Elemente als Spuren oder chemische Nebenkomponenten in ihr Kristallgitter einbauen können. Gelegentlich bilden die seltenen Elemente aber auch eigene Mineralien wie Beryll, Columbit, Lepidolith (Lithiumglimmer), Spodumen (Pyroxen), Topas oder Turmalin, um einige wenige zu nennen. Manche kristallisieren zuweilen in besonderer Reinheit aus und sind dann gesuchte Edelsteine wie Aquamarin (Beryll), Spessartin (Granat) oder Rubellit (Turmalin), andere sind als Riesenkristalle ausgebildet (mit einer Prismenlänge von zwei Metern und mehr).

Pegmatite kommen auf allen Kontinenten, wenn auch selten, vor und haben wirtschaftliche Bedeutung als Rohstoffe für Solarzellen und Waver (aus Quarz), Porzellan (aus Feldspäten), Elektroisolationen (aus Glimmer). Während Quarz, Feldspäte und Glimmer (Letzterer meist in Form von Muskowit) die Pegmatitkörper zur Hauptsache aufbauen, ist das Auftreten von seltenen Mineralisationen wie Beryll, Lepidolith oder Turmalin zwar wirtschaftlich von herausragender Bedeutung (etwa die Lithiumerze Lepidolith und Spodumen), aber bisher nicht vorhersehbar und die Nutzung daher akzidentell.

Der Schreibende hat im Juli 1998 vor Kollegen der Bergbauuniversität Ouro Preto im brasilianischen Bundesstaat Minas Gerais in einem Vortrag die Frage diskutiert, ob der in Pegmatit allgegenwärtige Muskowit als Tracer für seltene Begleitmineralien in Frage komme, ob somit der Spurengehalt von Muskowit an Lithium, Cer oder Niob, Wolfram oder Zinn entsprechende Hinweise auf die Anwesenheit von Beryll, Columbit, Lepidolith etc. im Pegmatitkörper geben könne. Es entwickelte sich ein gemeinsames brasilianisch-schweizerisches Forschungsprogramm, das dieser Frage in der Pegmatitprovinz von Minas Gerais in den folgenden Jahren nachgegangen ist.

Nach einer speziell entwickelten Methodik der Probenahme wurden in Minas Gerais Muskowitkristalle gesammelt und nach Basel zur Analyse gebracht. Sie führten zu einer Reihe von Publikationen und einer Dissertation. Eine basale und zentrale Frage betraf die natürliche Variabilität des «Fingerprints» – der kristallchemischen Variabilität – von Pegmatit zu Pegmatit, innerhalb des Pegmatitkörpers (Rand- und Kernzonen) und innerhalb eines einzelnen Muskowit-Megakristalls. Solche systematischen Erhebungen waren bisher nie gemacht, jedenfalls nicht



**Abb. 29:** Muskowit-Megakristall nach Probenahme, Verteilungsbilder einiger wichtiger Elemente.

publiziert worden. Die gängigen theoretisch ausgerichteten Studien beschränkten sich in der Regel auf den exemplarischen Einzelfall; die Praxis belegt aber, dass es diesen angesichts der grossen chemischen Bandbreiten nicht gibt. Abb. 29 zeigt einen Muskowit-Megakristall mit den Bohrlöchern der entnommenen Teilproben sowie die Variabilität der Teilproben für einige Spurenelemente innerhalb des Kristalls (Cruzeiro-Pegmatit). Die Variabilität ist erstaunlich gross und bildet offenbar die zeitliche Differenzierung des allmählich erstarrenden Restmagmas ab, mit möglicherweise den frühesten Kristallisationen in diesem Fall oben (Nr. 1–5) und den jüngsten unten (Nr. 47, 52).

Die geplanten vertiefenden Studien fielen 2003 der Schliessung des Fachbereichs Erdwissenschaften in Basel zum Opfer.

R.R. Viana et al., Diss (2002), Viana, R.R. et al. (2006, 2007)

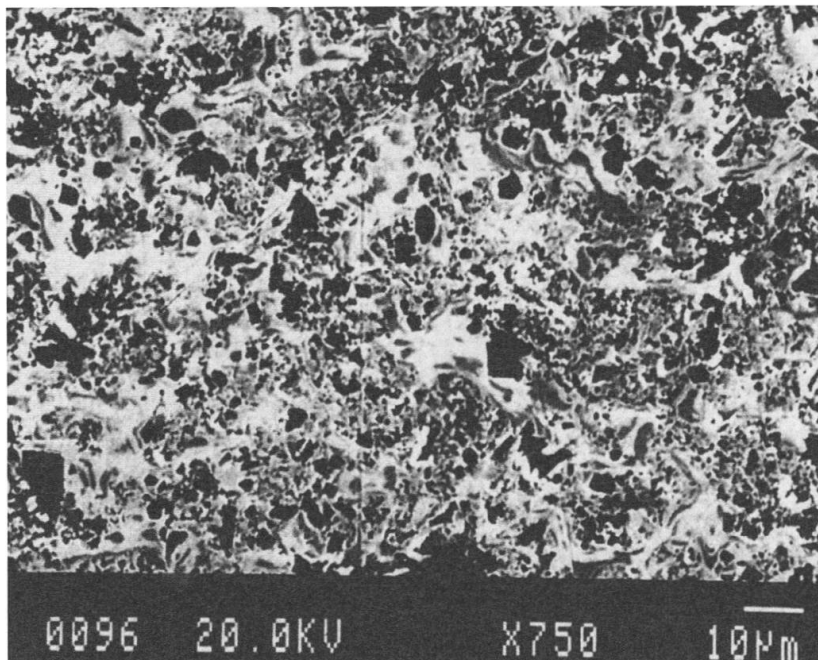
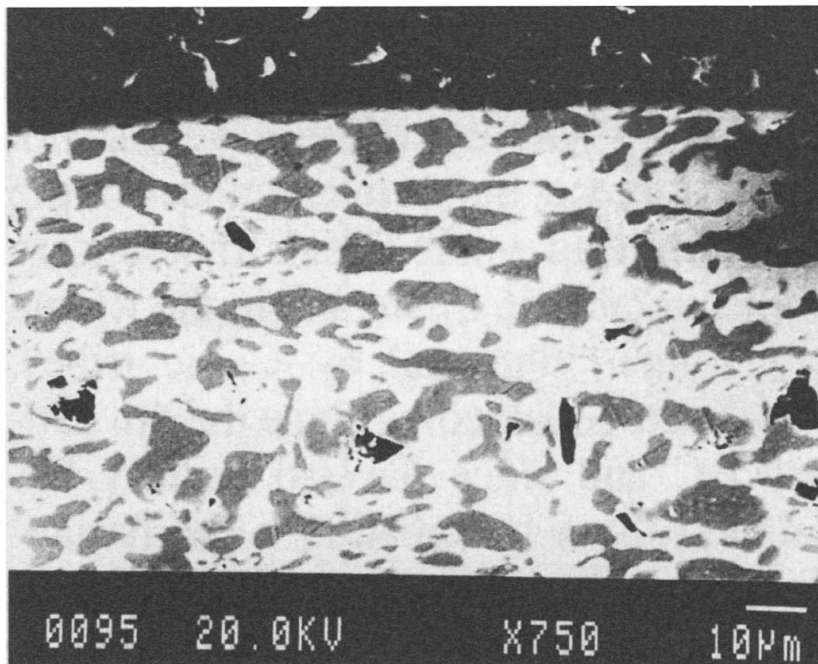
## 7. Archäometrisch-numismatische Analysen, Abb. 30, 31

Die frühesten Münzen wurden im siebten Jahrhundert vor der Zeitenwende aus lokalen Elektronvorkommen (Seifenlagerstätten von metallischem Gold-Silber) in Westanatolien geprägt. Wenig später begann in Attika die Ausbeutung der reichen Bleiminen, deren Silbergehalt von ursprünglich rund 1 % Ag durch Kupellation auf über 99 % angereichert wurde. Münzen aus attischem Silber entwickelten sich zum Währungsträger nicht nur in Griechenland, sondern in vielen Bereichen des Mittelmeeres – bis hin zum Rhonetal, wo die Kelten bis in römische Zeit Münzen nach griechischem Vorbild, wenn auch nicht aus attischem Silber, herstellten (Burkhardt, Stern, Helmig, 1994).

Gold- und Silbermünzen wurden bald gefälscht, indem Schrötlinge aus Kupfer oder Bronze mit einer Folie aus Gold oder Silber versehen, geprägt und von Privaten in Umlauf gesetzt wurden. Schon im 4. vorchristlichen Jahrhundert gab es deshalb in Griechenland amtlich bestellte Münzprüfer, die durch Einkerbungen verdächtiger Stücke die Authentizität kontrollierten. Bemerkenswerterweise verwendeten sie nicht die Dichteprüfung nach dem damals schon bekannten archimedischen Prinzip. Die Dichte plattierter Gold- oder Silbermünzen wäre wegen des unedlen, spezifisch leichten Kerns von massiven Edelmetallmünzen leicht zu unterscheiden gewesen. Plattierte Münzen waren nach geltender numismatischer Lehrmeinung keine Emissionen offizieller Prägestätten, sondern immer private Fälschungen.

Die offiziellen Münzstätten gingen ebenfalls innovative Wege, um aus einer gegebenen Masse Edelmetall immer grössere Mengen an Münzen zu prägen. Sie legierten zu diesem Zweck das Edelmetall mit steigenden Anteilen an unedlerem Metall, meist Kupfer, und führten gleichzeitig eine Veredelung der Münzoberfläche durch einen Siedeprozess ein: Der Schrötling wurde, wie Experimente in Basel gezeigt haben (Zwicky-Sobczyk, Stern, 1997), bei rund 500 bis 700 °C zunächst an Luft getempert. Oberflächennahes Kupfer oxidiert dadurch unter Volumenvermehrung zu einem schwarzen Belag von Tenorit (CuO), der dann in heissem Ammoniak oder in Weinsäure leicht weggelöst werden kann. Zurück bleibt eine an Cu angereicherte, fast reine, aber poröse Reinsilberschicht von 10 bis 30 Mikrometer (0.01 bis 0.03 mm) Dicke, die durch den nachfolgenden Prägeschlag zu einer glänzenden Reinsilberschicht kompaktiert wird. Dieses sogenannte Weiss-Sieden ist seit der Antike bekannt und hat sich bis in die Neuzeit erhalten, auch wenn es nicht immer um das Verschleiern einer Münzverschlechterung ging, sondern um Herstellung einer blank glänzenden, gefälligen Münzoberfläche. Die veredelte Schicht verliert sich nach fünfzig bis siebzig Jahren Münzumlauf aber durch Abnutzung (Zwicky-Sobczyk, Stern, 1997). Für west- und oströmische Goldprägungen hat Jürgen Kraut die Feingehaltsveränderungen in Funktion der Zeit im Rahmen einer Dissertation eingehend untersucht (Kraut, 2001).

Nur in besonderen Fällen darf eine Edelmetallmünze einer invasiven Untersuchung unterzogen und dabei zerstört werden. Dies geschieht selten, und wenn, dann an numismatisch bedeutungslosen Stücken, was Fragen der Repräsentativität und der allgemeinen Bedeutung aufwerfen kann.



**Abb. 30:** Rückstreuielektronenbilder (Röntgenmikrosonde) des Inneren eines Silberdirhams.

In Basel wurde eine solche Analyse durchgeführt: Ein mittelalterlicher Silberdirham wurde äquatorial angeschliffen, die Oberfläche metallographisch poliert und einer Analyse durch die Mikrosonde unterworfen (Stern et al., 1998), Abb. 30. Der Mikrosondensachverständigen, Dr. Susanne Schmidt, verdanken wir eine direkte Einsicht in das Innere dieser weiss-gesiedeten Silbermünze: Die durch Prägung kompaktierte Randzone zeigt im oberen Bild Entmischungerscheinungen von  $\text{Ag}_{94}\text{Cu}_{06}$ -Anreicherungen aus Silber als helle Grundmasse mit grauen  $\text{Ag}_{06}\text{Cu}_{94}$ -Inseln. Das Münzinnere (unten) ist mit über 20% Poren unterschiedlicher Grösse quantitativ nicht fassbar, dürfte aber insgesamt kupferreich sein, wie aus der Verteilung von kupferreichen grauen und silberreichen weissen Bereichen des



Rückstreuелеktronenbildes andeutungsweise erkennbar ist. Die Grössenverhältnisse sind mit der 10-Mikrometerskala jeweils rechts unten angezeigt. Die Porosität eines Münzkörpers verrät sich auch durch ein im Verhältnis zur chemischen Oberflächenanalyse zu geringes spezifisches Gewicht. Ob Porosität erwünscht gewesen ist oder unbeabsichtigte Folge eines bestimmten Schmelzprozesses, bleibt eine offene Frage.

Im Rahmen eines mehrjährigen internationalen und interdisziplinären, von der Volkswagenstiftung finanzierten Forschungsprojektes wurden im Geochemischen Labor Basel zwischen 1996 und 2000 rund 5500 mittelalterliche Münzen zerstörungsfrei untersucht, davon 460 Gold- und 2767 Silbermünzen aus Zentralasien (Ilisch, Lorenz, Stern, Steuer, Hg., 2003). Auf sie soll hier kurz eingegangen werden, weil sie bezüglich Prägestätte und Prägejahr numismatisch besonders gut dokumentiert sind, eine analytische Herausforderung darstellen und bezüglich zeitkorrelierten Feingehaltsänderungen neue Einsichten vermittelt haben.

Für das umfangreiche Münzmaterial wurde am Geochemischen Labor Basel zunächst eine eigene analytische Edelmetall-Messroutine eingerichtet, mit der 23 Elemente pro Objekt und 20 Objekte in zehn Stunden gemessen werden konnten (20 pro Tag, das heisst im Schichtbetrieb 140 pro Woche). Die Ergebnisse der Serienuntersuchungen zeigen bezüglich Feingehaltsänderungen, dass einzelne Münzstätten schon früh eine Verminderung des Silbergehaltes betrieben, die meisten anderen aber erst nach dem Jahr 350 (nach Hedschra, das heisst um 1010 christlicher Zeitrechnung) oder nach 370. Bei den Goldmünzen scheinen einzelne Prägeorte während der gesamten erfassten Zeitperiode einen hohen Feingehalt von über 80% Au aufrechterhalten zu haben, die meisten aber begannen ebenfalls nach 370 mit einer Gehaltsminderung, die um 500 (1120 n. Chr.) die Tiefstmarke von 20% Au erreicht hat, Abb. 31. Für die Aufschlüsselung des Herkunftscodes konsultiere man die angegebene Originalliteratur.

Zentralasiatische Silbermünzen sind entlang der Seidenstrasse in grosser Zahl nach Nordeuropa gelangt und als Bodenfunde erhalten geblieben. Ihr Verschwinden in Nordeuropa scheint zeitlich mit dem Beginn der Feingehaltsverschlechterung in Zentralasien und dem Beginn des mittelalterlichen Silberbergbaus in Europa zu korrelieren, wenn nicht ursächlich zusammenzuhängen.

Die geprüften Silbermünzen sind mehrheitlich einem Veredelungsprozess der Oberfläche unterzogen worden, dem oben diskutierten Weiss-Sieden. Plattierte Silber- oder Goldmünzen wurden nicht festgestellt, aber das kann mit dem kritischen Auge der Sammler zu tun haben, denen das grosse Kollektiv zu verdanken ist. Hierzu sei am Rande bemerkt, dass die bedeutende Sammlung römischer Silbermünzen im British Museum kaum plattierte Objekte enthält, während solche im Grabungsmaterial der römischen Provinz (Augusta Raurica) mit 28% häufig sind (Zwicky-Sobczyk, Stern, 1997).

Bibliographische Angaben im Text.



chemisch untersucht werden durften. Dank dem Entgegenkommen des Lufthygieneamtes beider Basel konnten auch Luftfilter der eben erst angelaufenen Basler Feinstaubuntersuchungen (PM 10, später PM 2.5) mitanalysiert werden. Thorium oder Uran waren im mongolischen Material nicht nachweisbar, aber es zeigte sich, dass die Spurenanalyse von Staub insgesamt eine analytische Herausforderung darstellt, weil die Gesamtmenge an verfügbarem Filterstaub bestenfalls im Milligrammbereich liegt, die Masse eines interessierenden Spurenelementes – Blei, Brom, Schwefel, Silizium oder Zink – sich somit im Nanogrammbereich ( $10^{-9}$  Gramm) bewegt. Die Röntgenfluoreszenzanalytik jener Jahre zeichnete sich nicht durch besonders gute analytische Empfindlichkeit aus. Die an und für sich leistungsfähige wellenlängendispersive XFA kommt bei Filtern mit organischem Trägermaterial nicht in Frage, und für die energiedispersive XFA lagen keine direkten Erfahrungswerte vor. Von Spurenanalysen klein dimensionierter Festkörper (Edelsteine, vgl. Fall 3) war aber bekannt, dass die Nachweisempfindlichkeit durch besondere Massnahmen der Anregung (optimierte Filterung der Primärstrahlung, später Sekundäranregung) sowie durch lange Messzeiten und Probenrotation stark verbessert werden kann, insbesondere wenn die vorgelegte Probe grossflächig dimensioniert ist, wie dies (im Gegensatz zu Edelsteinen) bei Filtern tatsächlich der Fall ist. Als besondere Schwierigkeit erwies sich das weitgehende Fehlen von zuverlässigen Standards zur Eichung und Prüfung der analytischen Wiederfindung. Die ersten Analysenserien an Filtern erfolgten denn auch durch Studium der Relativabweichung einzelner Spurenelemente wie Blei oder Zink und nicht durch Vergleich von gefundenen Elementkonzentrationen (Kneifel, 1998) oder Massenbelegungen pro  $\text{cm}^2$  Filterfläche.

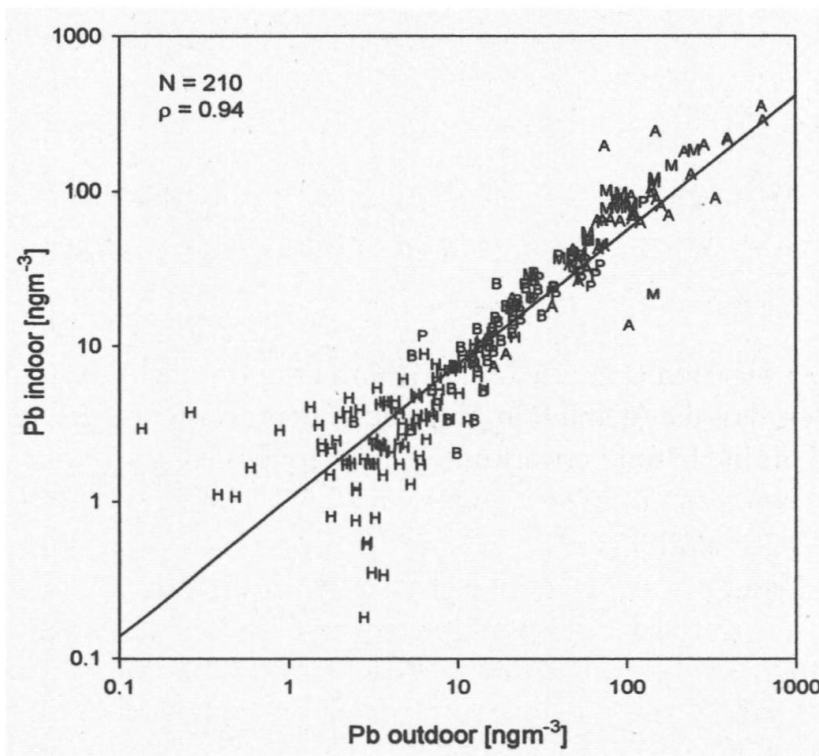


Abb. 32: Blei in Luft im Hausinnern und im Freien in einigen europäischen Städten.

In der Folge wuchs das Interesse an dieser leistungsfähigen analytischen Neuentwicklung. Bei den umweltwissenschaftlich interessierten Kollegen standen folgende Fragen im Vordergrund:

1. Welche chemischen Elemente sind neben Kohlenstoff (Russ) im Staub auf Luftfiltern vorhanden?
2. Gibt es Unterschiede zwischen grobem Staub PM 10 und dem lungengängigen Feinstaub PM 2.5?
3. Sind alle Elemente im Tages-, Wochen- oder Jahresgang gleich verteilt?
4. Ist der Staubanfall örtlich oder regional ähnlich oder variiert er beispielsweise innerhalb der Stadt Basel?
5. Ist der Staubanfall im Freien korreliert mit dem Staubanfall im Hausinnern?

Eine erste Diplomarbeit stellte nicht nur die noch immer ausgeprägte Präsenz von Blei im städtischen Staub fest (Kohler, 1999), sondern auch die regelmässige Anwesenheit von Brom, das in der Umweltdiskussion bis heute aber kaum eine Rolle spielt. Vermutlich beruht dies auf der Tatsache, dass manche der gängigen Analysemethoden nicht in der Lage sind, Brom überhaupt nachzuweisen. Die Präsenz von Blei erstaunte zunächst, weil verbleiter Kraftstoff schon länger ausgedient haben sollte. Die Diplomarbeit konnte aber zeigen, dass Blei noch immer neu in die Umwelt gelangt, zum Beispiel durch den Abrieb gewisser Bremsbeläge und Autoreifen.

Ob diese Erkenntnisse zu praktischen Konsequenzen für die Öffentlichkeit geführt haben, ist nicht nachgeprüft worden und somit nicht bekannt. Man darf diesen Sachverhalt selbstkritisch als eine Schwäche der universitären Forschung jener Jahre bezeichnen – heute werden Arbeitsergebnisse und neue wissenschaftliche Resultate professionell aufbereitet und der Allgemeinheit öffentlichkeitswirksam nahegebracht.

Eine mehrjährige Dissertationsarbeit entstand sodann in interdisziplinärer Zusammenarbeit (EXPOLIS-Studie) mit dem Basler Institut für Sozial- und Präventivmedizin (Mathys, 2001). In zahlreichen europäischen Städten waren im Rahmen von internationalen Sammelprogrammen repräsentative Filterstäube unter normierten Bedingungen gesammelt und bereitgestellt worden, die unter anderem Antwort auf die nicht ganz triviale Frage geben sollten, ob denn die Qualität der Aussenluft identisch sei mit jener der Luft im Hausinneren. Schadstoffe werden in der Regel im Freien gesammelt; der Mensch verbringt aber die meiste Lebenszeit im Hausinneren, jedenfalls in europäischen Grosstädten. Eine signifikante Korrelation kann für Blei in den fünf geprüften Städten Athen (A), Basel (B), Helsinki (H), Mailand (M) und Prag (P) nachgewiesen werden; es lässt sich feststellen, dass die Atemluft in Athen besonders belastet ist, gefolgt von Mailand, während die Luft in Helsinki erwartungsgemäss am besten abschneidet, vgl. Abb. 32. Der eigenartige trompetenförmige Charakter der Korrelationsfunktion bei Werten zwischen 0.1 und 5 ngm<sup>-3</sup> Blei in Luft dürfte ein analytisches Artefakt darstellen, indem die Streuung der Messwerte in Nähe der Nachweisgrenze zunimmt.

Mit der durch den Rektor jener Tage veranlassten Blockierung von Stellenneubesetzungen kam die sehr fruchtbare interdisziplinäre Zusammenarbeit zu Beginn der 2000er Jahre zum Erliegen. Publikationen mit den in Basel früher erhobenen Daten sind aber noch bis 2005 im Druck erschienen.

Leider musste auch die bedeutsame Frage nach der Spezierung der in Staub ange-  
troffenen Elemente unbeantwortet bleiben. («Spezierung», englisch «speciation»,  
bildet, wie im entsprechenden Wikipedia-Eintrag formuliert, «eine wichtige Grund-  
lage bei der Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen im Boden, bei der Darreichungs-  
form von Medikamenten und bei der Giftigkeit toxischer Stoffe gegenüber Mensch,  
Tier und Pflanze. Je nach lokaler Umweltbedingung im Boden, im Wasser oder im  
Magen-Darm-Trakt [pH-Wert, Redoxpotential, Chelatbildner und andere inter-  
agierende Stoffe] kann sich die Spezierung und damit die Resorbierbarkeit und  
Reaktionsfähigkeit einer Substanz drastisch verändern.»)

Kneifel, O. (1998), Kohler, J. (1999), Mathys, P. (2001), Götschi, Th. et al. (2005)

### 9. Historisches Glas, Abb. 33, 34

Natürliches, vulkanisches Glas (meist Obsidian) ist im prähistorischen Europa, Afrika  
und Amerika zu schneidenden Werkzeugen verwendet worden, wegen seiner Sprödig-  
keit aber selten für Objekte der plastischen Kunst. Glas gehört zusammen mit Keramik  
zu den frühen Erfindungen der Menschheit. Um die Mitte des zweiten Jahrtausends  
vor der Zeitenwende ist Glas in Ägypten und Mesopotamien aus quarzreichem Sand  
als Netzwerkbildner und aus der Asche halophiler Pflanzen als Netzwerkwandler/  
Schmelzmittel hergestellt worden, meist mit Zusatz von Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) als Stabilisator.  
Zwar lässt sich auch reiner Quarz bei sehr hohen Temperaturen (um  $1700^\circ\text{C}$ ) direkt  
schmelzen, aber solche sind mit Holz als Energielieferant nicht zu erzeugen.

Halophile Pflanzen wachsen in der Gezeitenzone und in abflusslosen Senken  
unter ariden Verhältnissen; sie reichern Natrium in ihrem Gewebe ein, ihre Asche  
ist infolgedessen reich an Natriumsalzen, etwa Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), das als Flussmittel  
bei der Glasherstellung schmelzpunkterniedrigend wirkt. Waren Gefässe aus Glas  
zunächst klein dimensioniert, so gab es mindestens seit römischer Zeit und – nach  
der Erfindung der Glasmacherpfeife im Nahen Osten – im gesamten römischen Ein-  
flussbereich Glas in Form von Hohlgefässen und in selteneren Fällen auch von Fens-  
terglas. Fast immer handelte es sich um Natrium-Calcium-Glas. Natrium in Form  
von Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kommt als natürliches Mineral wegen seiner hohen Löslichkeit  
in Wasser nur in ariden Gebieten vor, nicht jedoch in gemässigten Klimazonen. Die  
primäre Produktion von Glas fand deshalb vorrangig wohl in Ägypten und dem  
Mittleren Osten statt, wo auch anorganische Soda verfügbar war (beispielsweise an  
den Ufern des Wadi Natrun in Unterägypten), während in Zentraleuropa möglicher-  
weise Recycling von Altglas betrieben wurde.

Nach dem Ende des (west-)römischen Imperiums und der Verschlechterung  
der Transportwege begann ab dem 9. Jahrhundert in Zentraleuropa die Herstellung  
von Kalium-Calcium-Glas, das mit dem romanischen und gotischen Kirchenbau für  
die Herstellung der Glasfenster grosse Bedeutung erhalten sollte. Weil Soda nicht  
mehr verfügbar war, wurde die Asche von Bäumen anstelle von halophilen Pflanzen,  
vielleicht auch von Farnen als Schmelzmittel verwendet. Anstelle von Natriumsalzen  
enthalten Aschen aus terrestrischen Pflanzen typischerweise Kaliumsalze, unter an-  
deren auch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sowie Ca-Salze, die als Stabilisator wirken und somit nicht eigens

in Form von Kalk zugesetzt werden müssen. Mit lediglich zwei Komponenten konnte ein K-Ca-Glas hergestellt werden, indem ein oder zwei Teile Buchenasche, mit einem Teil feinem Quarzsand gut gemischt, bei 1000 bis 1400 °C schmelzen und wegen der in der Asche enthaltenen färbenden Elemente (u.a. Eisen und Magnesium) meist ein gelbliches, braunes oder grünes Glas ergeben, wegen seiner Herstellung in den Wäldern oder der grünen Färbung später «Waldglas» genannt. Waldglas blieb in Zentral- und Nordeuropa bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts das am weitesten verbreitete Glas, bis es schliesslich mit der billigen Produktion von industrieller Soda durch den Solvayprozess ab 1865 verdrängt wurde.

Da Holzasche lediglich 0.5 bis 1 Gew.-% Asche enthält, war die mittelalterliche und neuzeitliche Glasproduktion an walddreiche Gebiete gebunden und hat dort schon bald zu Umweltschäden geführt, die an manchen Orten eine zeitliche Reglementierung der Glasproduktion (jeweils Ostern bis Martini) notwendig machte. Glas galt als kostbares Erzeugnis und wurde entsprechend mehrfach genutzt, also recycelt.

Abb. 33 zeigt die chemischen Hauptbestandteile von Waldglas. Eingebledet sind die Projektionspunkte von historischem K-Ca-Glas aus der Literatur (+), das

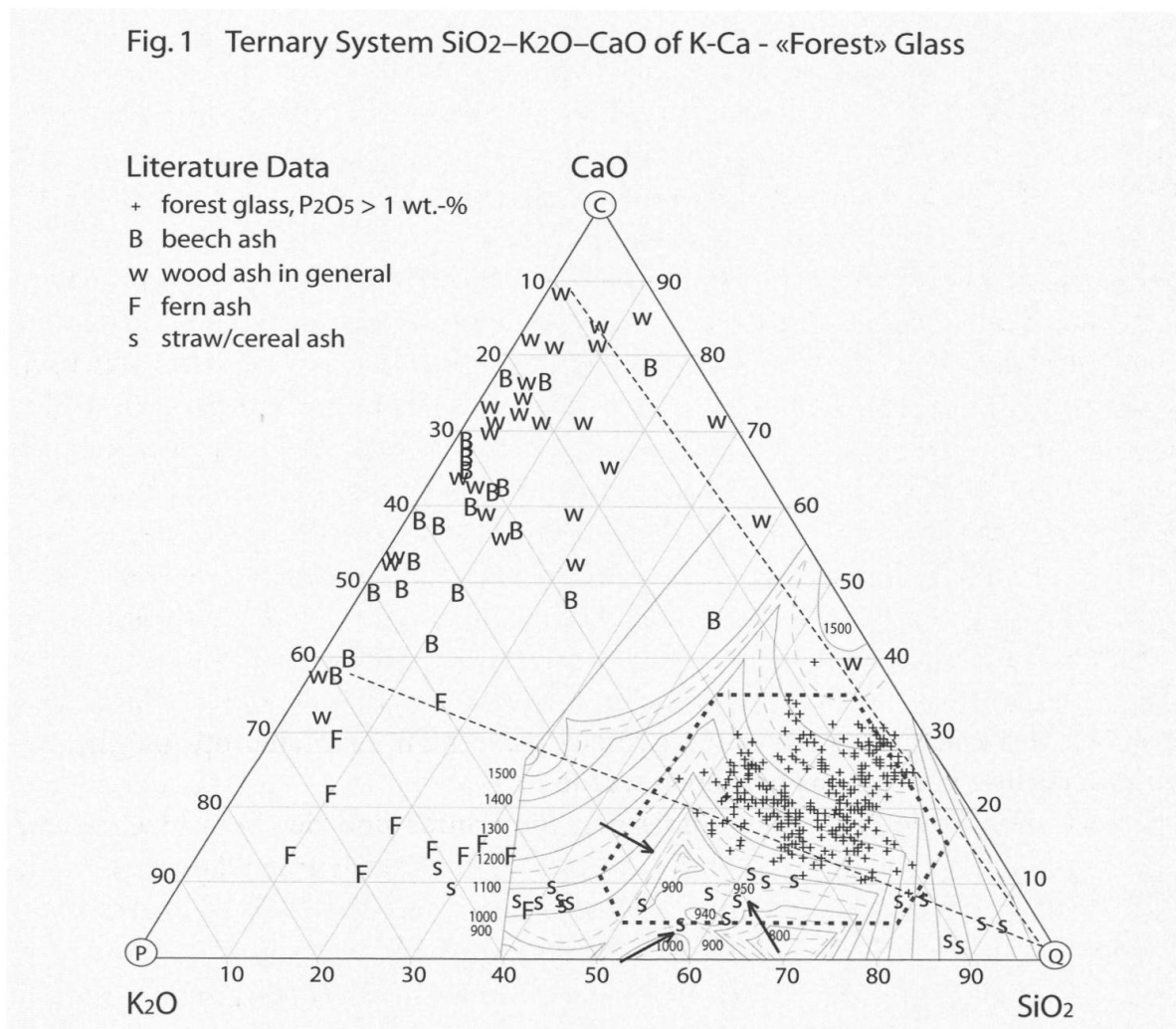


Abb. 33: Dreiecksdiagramm mit den glasbildenden chemischen Hauptkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$ .

aus der Literatur bekannte Schmelzdiagramm des ternären Systems  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$  sowie die Projektionspunkte von Baumasche im Allgemeinen (W), Buchenasche (B) und Farnasche (F).

Waldglas, hergestellt aus Baumasche und Quarzsand (Q), liegt auf einer (gedachten) Verbindungsgeraden zwischen Asche und Sand. Das Diagramm zeigt, dass Gläser aus Farnasche und Sand im Literaturmaterial höchst selten vertreten sind. Experimentell aus Strohasche hergestelltes Glas (S) liegt teilweise im Bereich eutektischer Minimaltemperaturen ( $\rightarrow$ ), ist aber durch keine Analysen historischen Glases abgedeckt. Bei Strohglas handelt es sich, wie die Experimente in Basel erstmals gezeigt haben, um ein «Einkomponentenglas», es kann – im Gegensatz zu Waldglas – ohne Quarzsand direkt aus der Asche bei tiefer Schmelztemperatur hergestellt werden (Stern, Gerber 2004, 2009).

Im Rahmen einer archäometrischen Lehrveranstaltung 2002 an der Universität Basel wurde Holz von Laub- und Nadelbäumen gesammelt, verascht und mit Quarzsand in unterschiedlichen Massenverhältnissen gemischt; im Labor wurde daraus Glas hergestellt. Die Aschen wurden röntgendiffraktometrisch analysiert, was zuvor in halbwegs systematischer Weise nie unternommen worden war. Wohl waren seit 1847 Pflanzenaschen chemisch analysiert worden, aber ihre mineralogische Zusammensetzung war kein Thema gewesen, weil die gängigen mikroskopischen Prüfmethode bei sehr feinkörnigem Material versagen. Es zeigte sich, dass mehrere verschiedenartige Kalium-Mineralisationen vorliegen, von denen nur wenige für die Glasherstellung als nützlich gelten können, und dass eine Prozessierung der Asche mit Anreicherung des schmelzpunktsenkenden Kaliumkarbonats ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Pottasche) experimentell leicht möglich ist. Der Vergleich von labortechnisch aus den unterschiedlichen Ausgangsmaterialien hergestellten Gläsern mit früher publizierten Analysen mittelalterlicher und neuzeitlicher historischer Gläser zeigt sowohl Ähnlichkeiten als auch in einzelnen Fällen klare Unterschiede (Stern, Gerber, 2004). Historische Gläser enthalten fast ausnahmslos  $\text{P}_2\text{O}_5$  als chemische Hauptkomponente, wie dies bei Glas aus integraler Holzmasche mit reinem Quarzsand auch anzunehmen ist, Glas aus Aschenextrakt und Quarzsand hingegen ist arm an Phosphat, weil bei der Extraktion der Pottasche aus der ursprünglichen Holzgesamtmasche schwer lösliche Bestandteile wie  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Lösungsrückstand zurückbleiben und nicht in das Glas gelangen. Dieses ist denn auch oft farblos im Gegensatz zu Waldglas im Allgemeinen (Stern, Gerber, 2009). Technologisch gesehen, gibt es demzufolge zwei grundsätzlich verschiedene Methoden der Kaliglasherstellung, nämlich eine mittels Gesamtmasche und Sand, die bei hohen Schmelztemperaturen (1100 bis 1400 °C) zu bräunlichem oder grünem Waldglas führt, sowie eine aus Pottaschenextrakt und Sand, die bei tieferen Schmelztemperaturen (900 bis 1200 °C) zu wenig gefärbtem oder farblosem Pottascheglas führt. Ob für historisches Glas auch Strohasche verwendet worden ist, konnte nicht mit Sicherheit abgeklärt werden.

Abb. 34 zeigt im Labor experimentell aus Asche von Strohhalmen und Spelzen ohne Sand hergestellte Gläser. Je nach Mischungsverhältnis von Halm und Spelzen variiert die Schmelztemperatur im Laborexperiment zwischen 1150 und 1400 °C.

Stern, W.B., Y. Gerber (2004, 2009)

**Abb. 34:** Strohglas, experimentell hergestellt aus einer einzigen Komponente (Asche von Weizen-/Dinkelstroh).

<b>Straw Glass : Mixtures of Cereal Ashes</b> from Straw/Stalks (Wheat Biotherm) and Chaff (Spelt Kleeb)			
Stalks %	Chaff %	Furnace Temp. °C	XF-Analysis XV
010	090	1400°	10663 opaque blue
030	070	1400°	10660 opaque white
050	050	1250°	10661 transparent
070	030	1150°	10664 transparent
090	010	1250°	10659 transparent
100	000	1250°	10662 transparent

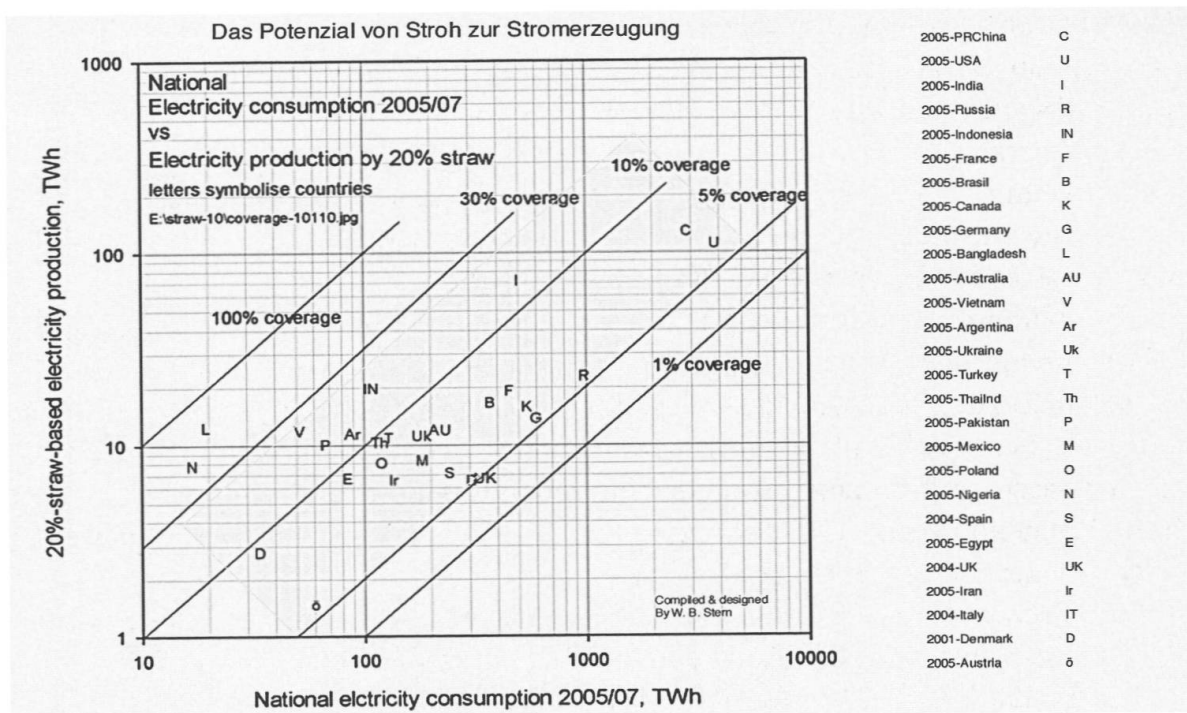
E:\Strawglass-07\Strawglass-6.jpg

## 10. Archäometrische Experimente und ihre Bedeutung für alternative Methoden der Energiegewinnung, Abb. 35

Jährlich werden weltweit geschätzte 2.5 bis 3 Gigatonnen Stroh produziert, von denen nur ein Teil für landwirtschaftliche Zwecke genutzt wird. Stroh weist mit 17 GJ/t bzw. 4.8 MWh/t einen etwas höheren Energieinhalt auf als Holz. Aber im Gegensatz zu Holz wird Stroh gegenwärtig noch als Abfall betrachtet und auf offenem Feld abgefackelt, eine Ursache vermeidbarer Umweltverschmutzung. In den vergangenen zehn Jahren wurde Stroh nur vereinzelt in Skandinavien, England, Spanien und der VR China in eigentlichen Strohkraftwerken verwertet, was 2010 rund 4 TWh elektrischen Strom generiert hat. Bisher sind Anlagen mit Kraft-Wärme-Kopplung aber noch nirgends realisiert worden.

Das Potential von Stroh als CO<sub>2</sub>-neutralem, nachwachsendem Non-food-Rohstoff ist beträchtlich: das insgesamt weltweit anfallende Stroh würde rund 3.3 PWh (3.3 10<sup>15</sup> Wh) elektrischen Strom und gegen 10 PWh an thermischer Energie pro Jahr generieren. Der Stromausstoß aller 440 zivilen stationären Kernkraftwerke weltweit lag 2007 mit 2.7 PWh in einer ähnlichen Größenordnung. Auch wenn nur ein Teil des jährlich anfallenden Strohs zur Erzeugung von elektrischer und thermischer Energie herangezogen würde, so könnten doch in zahlreichen Entwicklungs- und Industrieländern in nachhaltiger Weise Energielücken geschlossen werden, vgl. Abb. 35.





**Abb. 35:** Die potentielle Bedeutung von Stroh als Energieträger.

Die vorgebrachten Argumente gegen die Nutzung von Stroh – logistische Probleme beim Transport des Strohs vom Getreidefeld zum Kraftwerk sowie namentlich Sinterungseffekte beim Verfeuern von Stroh in Hochtemperaturöfen – hatten in der Vergangenheit eine gewisse Berechtigung, lassen sich heute aber nicht mehr aufrechterhalten. Es hat sich nämlich bei archäometrischen Studien zur Herstellung von Kalium-Calcium-Glas (vgl. Fall 9) gezeigt, dass die Asche von Getreidespreu (ausgedroschene Getreideähren von Weizen, Dinkel, Reis) sehr viel mehr  $\text{SiO}_2$  (in Form von Cristobalit und nicht von Quarz) aufweist als die entsprechenden Halme. Im Laborexperiment beginnt die Asche des Spreus erst oberhalb 1350 bis 1400 °C zu schmelzen, während die Asche der Halme von Natur aus eine nahezu eutektische Schmelztemperatur von 800 bis knapp 1000 °C aufweist und deshalb bei Verfeuerung zur Energiegewinnung in der Tat sehr schädlich sein kann, weil dadurch im schlimmsten Fall die Brennkammer versintert. Durch gleichzeitige Verbrennung von Halmen *und* ausgedroschenen Ähren ist diese Gefahr aber gebannt und bildet kein Argument gegen Stroh als Energieträger mehr.

Zwar wird Stroh in vielen Ländern zum Teil landwirtschaftlich zur Einstreu im Stall und zum Unterpflügen verwendet. Ein Teil wird aber als Abfall verbrannt, was zu Luftverschmutzung führt und den Strassen- und Flugverkehr behindert. Würden getreideproduzierende Länder 20% ihres national anfallenden Strohs als Energieträger bei der Erzeugung elektrischen Stroms verwenden, so könnten sie je nach Bevölkerungsgröße und Industrialisierungsgrad zwischen 2 und 20% des nationalen Stromkonsums durch Verbrennung von einheimischem Stroh decken. Für Länder wie Ägypten oder Argentinien läge der Deckungsgrad bei rund 10%, in Indien, Indonesien oder Vietnam bei gegen 20%, Abb. 35.

Die Gewinnung von Energie aus Stroh ist nur in Ländern mit einem Überschuss an Stroh und nur dezentral in kleineren Kraftwerken möglich, aber sie weist mehrere positive Aspekte auf. Im Gegensatz zur Biomasse Mais, Raps, Reis, Weizen, Zuckerrohr konkurrenziert Stroh die menschliche Nahrungskette nicht und vermeidet eine Vergrößerung des Hungers als Folge von Energieproduktion. Stroh ermöglicht eine nachhaltige und CO<sub>2</sub>-neutrale, stabile Energiegewinnung ohne saisonale Abhängigkeiten, wie sie für Solar- und Windenergie typisch sind.

Die Nutzung von Stroh ist als Erweiterung einer Wertschöpfungskette zu verstehen, die mit dem Anbau von Getreide beginnt und über Energiegewinnung aus Stroh zur Nutzung der Strohasche als Kaliphosphatdünger oder als Rohstoff für neue Baumaterialien (vgl. Fall 9) führt, zum Beispiel zur Herstellung von Schaumglas aus Strohasche mit Prozesswärme der Energieproduktion. Und schliesslich ist eine Kraft-Wärmekopplung bei der Nutzung von Stroh eher möglich als bei Kernenergie, weil ein dezentrales, kleines Strohkraftwerk in Nähe einer Siedlungszone betrieben und die Prozesswärme für Warmwasser und Heizung etwa im kommunalen Verbundsystem genutzt werden kann. Die Kopplung von Kraft- und Wärmeenergie verdoppelt faktisch den Wirkungsgrad der Energieproduktion.

Interessanterweise ist aber diese Art der alternativen Energiegewinnung heute in nur ganz wenigen Ländern ein Thema. Insbesondere stark auf Kernenergie fokussierte Nationen wie die Getreideproduzenten USA oder Frankreich sind bisher an der Verwertung von Stroh nicht interessiert, im Gegensatz etwa zu Dänemark, Spanien oder der VR China.

Stern, W.B. (2010)

### **Nachwort**

Die vorliegenden Ausführungen sind für ein allgemein interessiertes Publikum geschrieben, enthalten aber unvermeidlicherweise einzelne Fachausdrücke, die zu erläutern weitere Spezialtermini mit sich bringen würden. Für wissenschaftliche Basis- und Detailinformation zur Analytik im Allgemeinen und für Spektrometrie im Besonderen sei auf das Standardwerk von Potts (1992), für Erläuterungen z.B. zu Kristall, Mineralien wie Lepidolith, Muskowit etc., Kupellation, Magma, Mikroskopie, Silikate etc. auf Wikipedia verwiesen.

Die Textbeiträge in der vorliegenden Publikation hätten sich selbstverständlich nicht auf das Einzelgebiet «Analytische Geochemie» beschränken sollen. Geplant war vielmehr eine Sammlung von Fachbeiträgen aller Kollegen der Basler Erdwissenschaften im Bernoullianum zu den Themen Geologie, Paläontologie, Sedimentologie und Tektonik sowie Mineralogie-Kristallographie, Petrographie/Phasenpetrologie und Thermodynamik. Dazu ist es leider nicht gekommen.

## Bibliographie

- Ballié, P.J., W.B. Stern (1984): Non-Destructive Surface Analysis of Roman Terra Sigillata: A Possible Tool in Provenance Studies? *Archaeom* 26, 62–68
- Bernoullianum (1876): Anstalt für Physik, Chemie und Astronomie an der Universität Basel. Beschreibung und Pläne, hg. von Eduard Hagenbach, Julius Piccard, Johann Jacob Stehlin. Basel
- Burkhardt, A., W.B. Stern, G. Helmig (1994): Keltische Münzen aus Basel. Numismatische und metallanalytische Untersuchungen. *Antiqua* 25, Schw Ges Ur- und Frühgesch Basel. ISBN 3-908006-17
- Götschi, Th., M.E. Hazenkamp-von Arx, J. Heinrich, R. Bono, P. Burney, B. Forsberg, D. Jarvis, J. Maldonado, D. Norböck, W.B. Stern, S. Sunyer, K. Toren, G. Verlato, S. Villani, N. Küenzli (2005): Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations. *Atmospheric environment* 39, 5947–5958. Elsevier
- Günthert, A. (1977): Abriss der Geschichte der Mineralogisch-Geologischen Anstalt der Universität Basel bis 1913 und der Mineralogisch-Petrographischen Anstalt der Universität Basel von 1913 bis 1977, ungedrucktes Typoskript
- Hänni, H.A., W.B. Stern (1982): Über die Bedeutung des Gallium-Nachweises in Korunden, *Zs Deutsche Gemmol Ges*, 31, 255–260
- Handschin, R.G., W.B. Stern (1992): Crystallographic lattice refinement of human bone. *Calcif Tissue Intern* 51, 111–120
- Handschin, R.G., W.B. Stern (1994): Crystallographic and Chemical Analysis of Human Bone Apatite (Crista Iliaca). *Clinical rheumatol* 13, 75–90
- Handschin, R.G., W.B. Stern (1995): X-Ray Diffraction Studies on the Lattice Perfection of Human Bone Apatite (Crista Iliaca). *Bone*, 16 no 4
- Ilisch, L., S. Lorenz, W.B. Stern, H. Steuer, Hg. (2003): Dirham und Rappenpfennig. Mittelalterliche Münzprägungen in Bergbauregionen, Analysenreihen. Bonn, ZAM Beiheft 17. ISBN 3-7749-3086-4
- Kneifel, O. (1998): Elementanalyse von Schwebstaub in der Aussenluft. Praktikumsbericht im Rahmen von BRISKA (Basler Risikostudie Aussenluft). Umwelttechnik FH Wiesbaden und Lufthygieneamt beider Basel
- Kohler, J. (1999): Staub in Basel. Messung von Spurenelementen in geogenem und anthropogenem Schwebstaub (PM 10) in Basel und Umgebung. Diplomarbeit Basel
- Kraut, J.C. (2001): Zerstörungsfreie Untersuchungen mittels röntgenanalytischer Methoden an römischen und byzantinischen Goldmünzen des ersten bis elften Jahrhunderts. Diss Basel
- Martin, E.P., H. Schwander, W.B. Stern (1972): A bullet in the back of the neck – suicide or murder? *Intern Criminal Pol Rev* no 254, 27, 9–19
- Mathys, P. (2001): Elemental Analysis of Airborne Fine Particulate Matter. Diss Basel
- Nolte, P. (1999): Christian Friedrich Schönbein. Ein Leben für die Chemie. ISBN 3-9802924-6-0
- Potts, P.J. (1992): A Handbook of Silicate Rock Analysis. Blackie & Sons, Glasgow. ISBN 0-216-93209-2
- Prijs, B. (1983): Chymia Basiliensis. Episoden aus der Basler Chemiegeschichte. Karger, Basel. ISBN 3-8055-3786-7
- Ratschlag 5187 (1955): Ratschlag betreffend Erweiterung und Umbau des Bernoullianums sowie Schaffung einer öffentlichen Parkanlage auf der Schanze. Dem Grossen Rat des Kantons Basel-Stadt vorgelegt am 1. Dezember 1955.
- Ronner, F. (1963): Systematische Klassifikation der Massengesteine. Springer, Wien.
- Schönbein, C.F. (1838): Über die Farbveränderung, welche manche Körper unter dem Einfluss der Wärme erleiden. *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 15, 263. Leipzig
- SHK 175 (1995): Concentration Scenarios for the Earth Sciences in Switzerland, Dal Piaz, G. (Padua), Schlager, W. (Netherlands), Seifert, F. (Bayreuth). Staatssekretariat des Bundes, Bern
- Stern, W.B., H.A. Hänni (1982): Energy Dispersive X-Ray Spectrometry: a Non-Destructive Tool in Gemmology. *J Gemmol* 18, 285–296
- Stern, W.B. (1992, 2001): unveröffentlichte Expertenberichte
- Stern, W.B., A. Burkhardt, S. Schmidt, J. Kraut (1998): Was leistet die chemische Analyse in der Numismatik? Festschrift Ludwig Berger. *Forschungen in August* 25, 235–241. ISBN 3-7151-0025-7
- Stern, W.B. (2001): Archaeometry – Analyzing the Cultural Heritage. *Chimia* 55, 915–922
- Stern W.B., Y. Gerber (2004): Potassium-Calcium Glass: New Data and Experiments. *Archaeom* 46, 137–156
- Stern, W.B. Y. Gerber (2009): Ancient Potassium-Calcium Glass and its Raw Materials (Wood-Ash, Fern-Ash, Potash) in Central Europe. *Mitt Naturf Ges beider Basel* 11, 107–122
- Stern, W.B. (2010): Stroh als Quelle erneuerbarer Energie. *Swiss Bull angew Geol*, 15, 95–103

- Viana, R.R., H. Jordt-Evangelista, W.B. Stern, G.M. da Costa (2002): Crystal Chemistry of Muscovite from the Eastern Brazilian Pegmatite Province: a clue to Petrogenesis and Mineralization Potential of Granitic Pegmatites (Abstracts) in: Tese de Doutorado by Rubia Ribeiro Viana, presented at UFOP (Universidade Federal de Ouro Preto), 81–96
- Viana, R.R., H. Jordt-Evangelista, W.B. Stern (2006): Chemical Zoning of Muscovite Megacrystal from the Brazilian Pegmatite Province. *Ann Brazil Accad Sc*, 79, 431–439. ISSN 0001-3765
- Viana, R.R., H. Jordt-Evangelista, W.B. Stern (2007): Geochemistry of muscovite from pegmatites of the Eastern Brazilian pegmatite province: a clue to petrogenesis and mineralization potential. *Eur J Mineral* 19, 745–755
- Vorlesungsverzeichnisse der Universität Basel 2000, 2005
- Wikipedia, «Geochemistry», access nov 27, 2010
- Wikipedia, «Speciation, Speziierung», Zugang 11. Mai 2011
- Zwicky-Sobczyk, C.N., W.B. Stern (1997): X-ray fluorescence and density measurements on surface-treated Roman silver coins. *Archaeom* 39, 393–405