

Beispiele diagenetischer Veränderungen pleistozäner Säugerfunde

Elisabeth Stephan und Udo Neumann

Einleitung

An der Erforschung der Lebensbedingungen prähistorischer und historischer Populationen von Mensch und Tier sind seit einigen Jahrzehnten spezielle naturwissenschaftliche Untersuchungen wie z. B. element- und isopenanalytische Verfahren maßgeblich beteiligt. Eine derartige Nutzung bodengelagerter Faunenfunde kann jedoch nicht ohne Berücksichtigung der diagenetischen Einflüsse auf das Knochengewebe erfolgen. Vor und während der Bodenlagerung wirken komplexe physikalische, chemische und biologische Vorgänge auf die anorganische und organische Phase des Knochens ein. Hierbei können Austausch- und Umbauvorgänge stattfinden, die das Gewebe in unterschiedlichen Ausprägungen bis hin zum endgültigen Abbau verändern. Interpretationen von z. B. Spurenelement- und Isotopenanalysen und darauf aufbauende Aussagen zur Ernährung und den klimatischen Lebensbedingungen prähistorischer Lebewesen sind natürlich nur dann sinnvoll, wenn die diagenetischen Veränderungen des Knochengewebes bekannt bzw. einschätzbar sind. Vor dem Einsatz bestimmter analytischer Verfahren muss deshalb ermittelt werden, inwieweit sich die histologischen Strukturen und die chemische Zusammensetzung der Knochenfunde nach Liegezeiten von mehreren hundert bis zu vielen tausend Jahren verändert haben. Im günstigsten Fall kann das Knochengewebe sich nur in so geringem Maße verändert haben, dass es den Zustand zu Lebzeiten des Individuums repräsentiert. Häufiger jedoch sind die Funde durch die Vorgänge während der Bodenlagerung wesentlich beeinflusst. Zur Erfassung und Einschätzung dieser Veränderungen stehen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung, anhand derer Aussagen zur Erhaltung von Knochengewebe getroffen werden können. Im Folgenden soll anhand einiger ausgewählter Beispiele pleistozäner

Faunenfunde aufgezeigt werden, welche diagenetischen Veränderungen mit Hilfe histologischer, mineralogischer und röntgendiffraktometrischer Untersuchungen nachgewiesen werden können. Histologie und Mineralogie präzisieren die Aussagen zum Erhaltungszustand von fossilem Knochengewebe und ermöglichen die Bestimmung knochenexterner mineralischer Substanzen. Ergänzend hierzu bietet die Röntgendiffraktometrie Informationen über die Anwesenheit und den relativen Anteil anderer mineralischer Phasen.

Material

Für die Untersuchungen wurde Tierknochenmaterial aus einer paläontologischen sowie zwei archäologischen Fundstellen in Deutschland verwendet (Tab. 1). Die ältesten untersuchten Funde stammen aus der Hauptfundsicht des Fundplatzes »Mosbach« nahe Wiesbaden, die in einen kühlklimatischen Teil des oberen Cromerkomplexes gestellt wird (BRÜNING 1980; KOENIGSWALD 1997). Der Fundkomplex steht nicht im Zusammenhang mit Hinterlassenschaften prähistorischer Menschen, sondern fand sich in einer Fossilfalle am eiszeitlichen Zusammenfluss von Rhein und Main. Für die Analysen wurden ausschließlich Knochen der hier vertretenen pleistozänen großen Pferde herangezogen. Die Equidenknochen aus dem Fundplatz »In den Wannen« bei Neuwied in der Osteifel wurden zusammen mit mittelpaläolithischen Steinartefakten in Schichten geborgen, die während der vorletzten Kaltzeit im Tiefsee-Isotopenstadium 6 gebildet wurden (JUSTUS et al. 1987; TURNER 1990). Von den Faunenresten aus der Vogelherd-Höhle nördlich von Ulm wurden sowohl Pferde- als auch Rentierknochen beprobt, die in die jungpaläolithischen Schichten des Magdalénien und des Aurignacien datieren (HAHN 1983; MÜLLER-BECK 1983). Für die Analysen wurden ausschließlich Diaphysenfragmente von

Tab. 1: Erhaltung und Datierung der untersuchten Faunenfunde aus pleistozänen Fundorten (OIS: Oxygen Isotope Stage).

Fundplatz	Datierung	Tierart	Erhaltung Oberfläche	Gewebeinneres
Mosbach	Cromer, OIS 14/12?	<i>Equus</i> sp.	braun, aufgeraut, rissig, Manganauflagerungen	durchscheinend-kreidig, Kollagen z. T. erhalten
Wannen IV–VI	Vorletzte Kaltzeit, OIS 6	<i>Equus</i> sp.	gelbbraun, leicht aufgeraut, rissig	eher kreidig, Kollagen überwiegend zerstört
Vogelherd III & V	Letzte Kaltzeit OIS 3 & 2	<i>Equus</i> sp.	gelbbraun, relativ glatt	durchscheinend-kreidig, Kollagen z. T. erhalten
		<i>Rangifer tarandus</i>	braun, relativ glatt	noch durchscheinend, Kollagen überwiegend erhalten

Langknochen subadulter oder adulter Individuen ausgewählt, die nicht pathologisch verändert sind. Poröses Knochengewebe infantiler und juveniler Individuen können während der Bodenlagerung wesentlich stärker chemisch, physikalisch und biologisch beeinflusst werden als das kompakte Gewebe, was einen direkten Vergleich zwischen den verschiedenen Knochenproben erschweren würde.

Methoden

Für die histologischen Untersuchungen wurden Probenstücke aus der Diaphyse quer zur Knochenlängsachse entnommen und Dünnschliffe in einer Stärke von 30–50 µm hergestellt (STEPHAN 1999). Diese Methode wird der Herstellung von Schnittpräparaten vorgezogen, da hierbei aufgrund der schlechten Erhaltung bzw. der Fragilität bodengelagerter Knochen Gewebsstrukturen oder auch die gesamte Probe durch Splintern und Brechen zerstört werden können (GARLAND 1987, 1989; SCHULTZ 1992). Hinzu kommt, dass die Erstellung von Dünnschliffen weniger zeitaufwendig ist, da weder Fixierung noch Entwässerung und Demineralisierung erforderlich sind. Die Betrachtung der Dünnschliffe erfolgte mit einem Polarisationsmikroskop im Durchlicht (Laborlux 12 Pol S von Leitz).

Für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen kamen Pulverpräparate von Proben aus dem Kompaktainneren zum Einsatz (STEPHAN 1999). Die Aufnahmen wurden im Röntgendiffraktometer Siemens D501 mit Szintillationszähler (Cu-Anode, K α -Strahlung mit $\lambda = 0,1542$ nm, 40 kV, 20 mA) im 2 θ -Winkelbereich zwischen 20 und 60° mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0,02°/s je 3,0 Sekunden durchgeführt. Die Bestimmung der gemessenen Verbindungen erfolgte unter Zuhilfenahme der EDV-Datenbank.

Ergebnisse

Histologie

Das Gewebe der untersuchten Tierknochen zeigt unterschiedliche diagenetische Einflüsse. Die Pferdeknochen aus Mosbach besitzen aufgeraute, rissige Oberflächen mit z.T. großflächigen Manganausblühungen (Tab. 1; Abb. 1). Im Knochenquerschnitt sind sowohl periostal als auch endostal Zonierungen zu beobachten (Abb. 2a). Die äußeren Gewebeschichten sind unverfärbt bis leicht rotbraun verfärbt. Weiter im Gewebeinneren verdichtet sich diese Verfärbung zu einer kräftig rotbraunen ca. 3–4 mm breiten Schicht, die zu den inneren, unverfärbten Knochenbereichen scharf begrenzt ist. Die Ausrichtung der rotbraunen Schichten orientiert sich überwiegend an den Knochenaußenkanten. Diese Beobachtung bestätigt sich bei der Betrachtung der Dünnschliffe bei höherer Vergrößerung. Die Grenze zwischen verfärbtem und unverfärbtem Gewebe folgt nicht den relativ gut erhaltenen histologischen Strukturen, sondern verläuft z.T. mitten durch Osteone hindurch (Abb. 3a). Zu beobachten sind jedoch besonders intensive Verfärbungen an den Osteon-

rändern im Bereich der Zementlinien. Bei Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren erscheint die dunkel verfärbte Grenzlinie als gelbbrauner »Schleier«, der über den relativ gut erhaltenen Gewebestrukturen liegt (Abb. 3b). Dieses Material ist nicht kristallin oder sehr fein kristallin und konnte lichtmikroskopisch nicht identifiziert werden. Die dunklen Verfüllungen in den Haversschen Kanälen, Lacunae und Rissen erscheinen bei gekreuzten Polarisatoren gelb-rotbraun und wurden als feinkristalliner Limonit bestimmt. Im Kompaktainneren der Mosbach-Funde zeichnen sich neben gelblich-weißen Bereichen schwarzgraue Verfärbungen ab (Abb. 2a). Bei stärkerer Vergrößerung erweisen diese sich als Manganoxide, die über Trocknungsrisse aus dem umgebenden Sediment bzw. von der Knochenoberfläche in das Gewebe eingewandert sind (Abb. 2b). Die sehr feine Verteilung der Manganoxide in kleinen Rissen im Gewebeinneren zeigt sich auch bei höherer Vergrößerung im Dünnschliff (Abb. 4).

Feinkristalliner Limonit (bzw. andere Eisenhydroxidverbindungen) sowie Manganoxide in Form von verstreut im Gewebe lokalisierten schwarzgrauen Einlagerungen wurden auch in den beprobten Fossilresten aus Wannen und dem Vogelherd beobachtet (Abb. 5a,b; 6a,b; 7). Hier sind diese Verbindungen nicht nur in physiologischen Hohlräumen und kleinen Rissen im Gewebeinneren zu finden, sondern sie wurden auch in diagenetisch entstandenen Hohlräumen besonders in den Knochenrandbereichen sowie in Spongiosahohlräumen und in der Markhöhle nachgewiesen. Zusätzlich weisen einige der untersuchten Knochenproben aus dem Fundplatz Wannen dunkle Einlagerungen hauptsächlich in den Haversschen Kanälen und größeren Rissen auf. Bei der Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren erscheinen sie als stark anisotrope Calcit-Kristalle (Abb. 5a,b). Darüber hinaus wurden an den Geweberändern weitere kristalline Substanzen aus dem Sediment an- und eingelagert. So sind an der spongiösen endostalen Oberfläche des Pferdehumerus aus Wannen neben größeren Mengen Calcit, auch Quarz, Glimmer, chloritisierter Biotit und Pyroxen oder Amphibol vorhanden (Abb. 6a,b). Am Pferdemetapodium aus dem Vogelherd fanden sich Feldspat und Quarz sowie an Spongiosarändern sekundärer Apatit mit einer später aufgewachsenen Limonitschicht (Abb. 7). Die Markhöhle des Rentiermetatarsus aus dem Vogelherd ist verfüllt mit diagenetisch veränderten Knochenbruchstücken. Ein Teil der Bruchstücke ist verschieden stark limonitisiert oder limonitverkrustet. Andere Stücke weisen eine durchgehende Schwarzfärbung auf, die wahrscheinlich auf eine Imprägnierung mit Manganoxiden zurückzuführen ist (Abb. 8). Da frisches Knochengewebe SiO₂-frei ist, müssen diese siliziumhaltigen kristallinen Phasen externen Ursprungs und aus dem umgebenden Sediment eingeschwemmt worden sein (vgl. »mineral inclusions« GARLAND 1987 & 1989; TUROSS et al. 1989).

Neben den auffälligen Verfärbungen und Einlagerungen manifestieren sich im histologischen Bild auch andere



Abb. 1: Mosbach. *Equus* sp. Tibia, endostale Diaphysenoberfläche (Bildlängskante 8 mm): Aufgeraute, rissige Oberfläche mit Manganausbildungen.

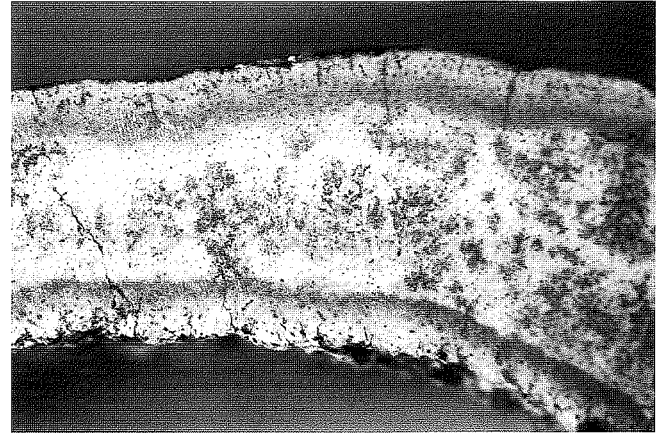


Abb. 2a: Mosbach. *Equus* sp. Tibia, Diaphysenquerschnitt (Bildlängskante 25 mm): Kräftige Rotfärbung im periostalen und endostalen Randbereich; Manganausbildung im Gewebeinneren.

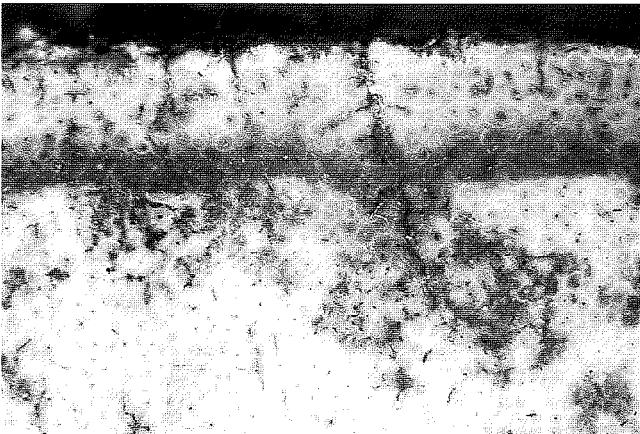


Abb. 2b: Mosbach. Detail von Abb. 2a (Bildlängskante 10 mm): Periostaler Randbereich: Rotfärbung und Manganausbildung über Risse in das Gewebeinnere.

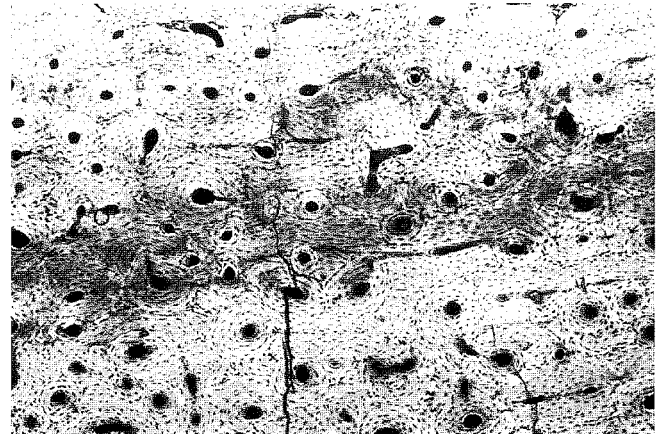


Abb. 3a: Mosbach. *Equus* sp. Tibia, Diaphysenquerschnitt siehe Abb. 2 (Dünnschliff; Bildlängskante 2,2 mm; ein Polarisator): Grenzlinie von schwach zu kräftig rotbraun verfärbtem Bereich mit guter Erhaltung der Osteone und Lacunae im Kompaktainnere.



Abb. 3b: Mosbach. *Equus* sp. Tibia (wie Abb. 3a, aber gekreuzte Polarisatoren): Anisotropie erhalten; in gefärbtem Bereich alle Haversschen Kanäle und z.T. Lacunae mit Limonit verfüllt; dunkle Verfärbungen an Grenzlinie »unverfärbt-verfärbt« als gelbbrauner »Schleier« sichtbar.

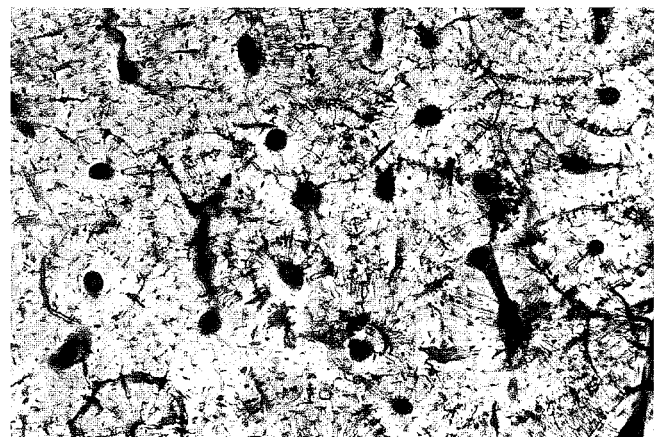


Abb. 4: Mosbach. *Equus* sp. Metatarsus, Diaphysenquerschnitt (Dünnschliff; Bildlängskante 1,1 mm; ein Polarisator): Schlecht erhaltene histologische Strukturen im Kompaktainnere; viele radiale Mikrorisse an Osteonrändern; Limoniteinlagerungen in Haversschen Kanälen und häufige grauschwarze Einlagerungen (vermutlich Manganoxide) in Haversschen Kanälen und Rissen.



Abb. 5a: Wannen IV–V. *Equus* sp., Humerus, Diaphysenquerschnitt, endostaler Bereich (Dünnschliff; Bildlängsseite 2,2 mm; ein Polarisator): Gewebestrukturen nur selten gut erhalten; überall im Gewebe und radial an Osteonrändern Mikrorisse (wahrscheinlich mit Manganverbindungen verfüllt).

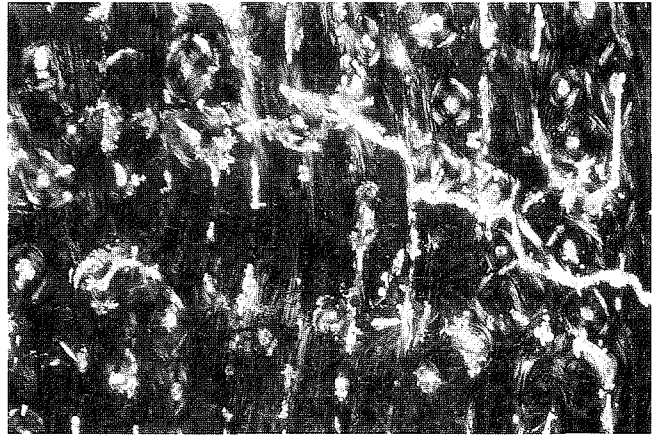


Abb. 5b: Wannen IV–V. Wie Abb. 5a, aber gekreuzte Polarisatoren: Anisotropie z.T. erhalten; alle größeren Risse und Haverssche Kanäle mit Calcitkristallen oder seltener mit kristallinem Limonit verfüllt.

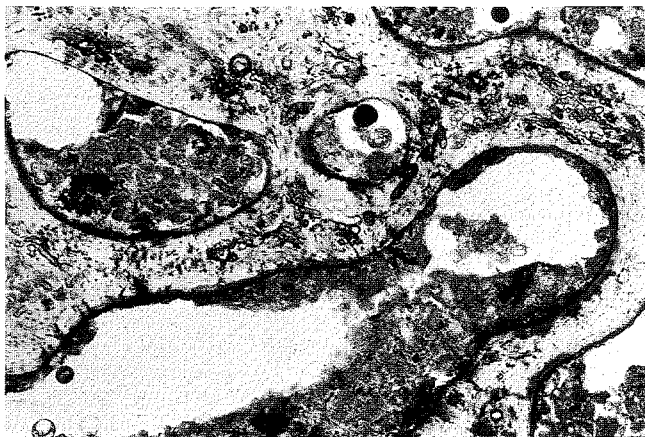


Abb. 6a: Wannen VI. *Equus* sp., Humerus, Diaphysenquerschnitt, spongiöser endostaler Bereich (Dünnschliff; Bildlängsseite 2,2 mm; ein Polarisator): Histologische Strukturen vollständig zerstört; verstreut im Gewebe und in Spongiosahohlräumen kristalline Substanzen: überwiegend Calcit, daneben Limonit, Quarz, Glimmer, chloritisierter Biotit und Pyroxen oder Amphibol.

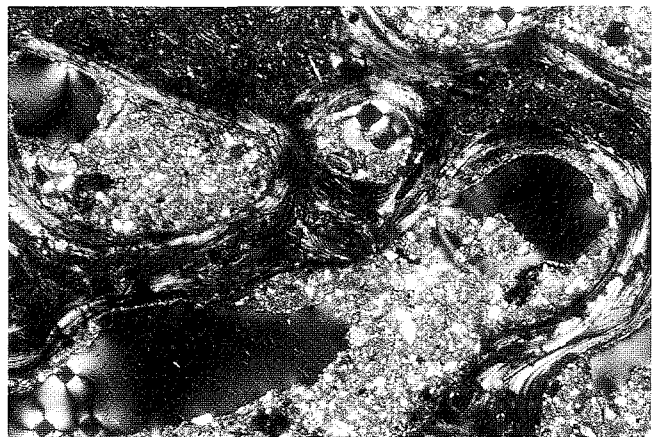


Abb. 6b: Wannen VI. Wie Abb. 6a, aber gekreuzte Polarisatoren: Kristalline Einlagerungen siehe Abb. 6a; Anisotropie nicht erhalten.

Dekompositionerscheinungen. Die ältesten Funde aus Mosbach weisen überwiegend gut erhaltene histologische Strukturen auf und das Material zeigt die für intaktes Gewebe typischen Brewster-Kreuze (Abb. 3a,b). Es existieren aber auch Gewebebereiche, die durch Auflösung der Strukturen durch radiale Mikrorisse an den Osteonrändern gekennzeichnet sind (Abb. 4). In diesen schlechter erhaltenen Gewebebereichen ist die Anisotropie reduziert (vgl. z. B. SCHULTZ 1994). Auch im Rentiermetatarsus aus dem Vogelherd wechseln Areale mit gut und schlecht erhaltenen histologischen Strukturen einander kleinräumig ab. Dabei überwiegt die gute Erhaltung, was sich auch makroskopisch im Zustand der Oberflächen und des Knocheninneren widerspiegelt. Ein ausgeprägter Verlust der Doppelbrechungseigenschaften ist bei den Equiden-Funden aus Wannen und dem

Vogelherd zu verzeichnen (Abb. 5b; 6b; 7). Das Material ist überwiegend körnig und weist nur noch wenige anisotrope Strukturen auf. Nur selten sind hier Haverssche Kanäle und Osteonränder zu erkennen.

Zustand des Hydroxylapatits

Als Bezugspunkte für die Beurteilung der Messungen dienen einerseits die Röntgenspektren rezenten, unveränderten Knochengewebes und andererseits das Spektrum synthetischen pulverförmigen Hydroxylapatits (MERCK $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Nr. 102 196). Das frische Knochengewebe einer Rindertibia zeigt Spektren mit sehr verschwommenen, flachen Peaks (Abb. 9). Diese niedrigen Intensitäten sind typisch für biogenen Apatit. Sie werden durch die sehr geringe Größe ($400 \times 200 \times 50 \text{ \AA}$) und Ordnung

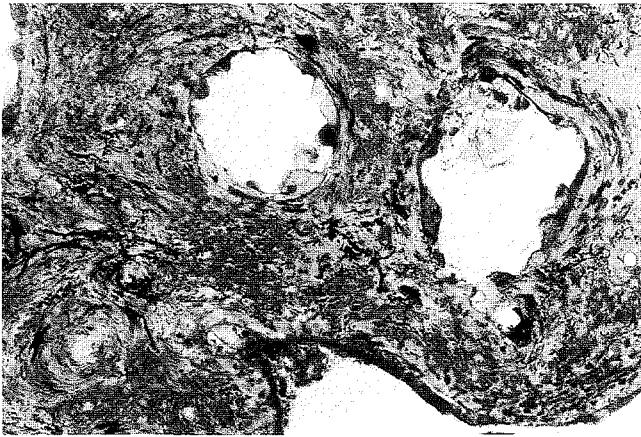


Abb. 7: Vogelherd (Schicht V: Aurignacien). *Equus* sp., Metapodium, Diaphysenquerschnitt nahe distalem Gelenk (Dünnschliff; Bildlängskante 2,2 mm; ein Polarisator): Histologische Strukturen überwiegend zerstört, Haverssche Kanäle z.T. noch erkennbar; im Gewebe verteilt kristalliner Limonit und wahrscheinlich Manganoxid; in größeren Hohlräumen und Spongiosa Feldspat, Quarz und Limonit sowie an Spongiosarändern sekundärer Apatit mit später aufgewachsener Limonitschicht.

der Kristallbereiche (= Kristallinität) sowie die geringe Orientierung der Apatitkristalle aufgrund von Fehlstellen und der Anwesenheit anderer Ionen und Moleküle hervorgerufen (POSNER 1969; HANDSCHIN & STERN 1994). Im Gegensatz dazu belegen die deutlich steileren und höheren Peaks des Spektrums synthetischen Hydroxylapatits größere und besser orientierte Kristalle. Die röntgendiffraktometrischen Messungen der fossilen Knochenfunde weisen als kristallinen anorganischen Knochenbestandteil durchweg Hydroxylapatit nach (Abb. 9). Beim Rentiermetatarsus aus dem Vogelherd und den *Equus*-Funden aus Wannen sind die Peaks im Vergleich zum rezenten Rinderknochen relativ wenig verändert. Etwas stärkere Veränderungen zeigen die Equidenknochen aus Mosbach. Eine deutliche Aufsteilung der Apatit-typischen Beugungsmuster gegenüber rezentem Knochengewebe belegt die Analyse des Pferdemetapodiums aus dem Vogelherd (vgl. PIEPENBRINK 1984; TUROSS et al. 1989; MICHEL et al. 1996). Das heißt, der Hydroxylapatit dieser Knochen hat sich im Verlauf der Ab- und Umbauvorgänge des Gewebes, die mit dem Todeszeitpunkt der Tiere beginnen und bis zum Zeitpunkt der Ausgrabung anhalten können, verändert. Die Spektren weisen auf bessere Kristallinität und somit Rekristallisation hin (POSNER 1969; FRANCILLON-VIEILLOT et al. 1990). Diese Beobachtungen werden gestützt durch die lichtmikroskopischen Untersuchungen, durch die die Bildung sekundären Apatits an Spongiosarändern des Pferdemetapodiums aus dem Vogelherd nachgewiesen wurde (s. o.; Abb. 7). Entsprechend der histologischen Befunde zeigt sich im Röntgenbeugungsspektrum der Knochenprobe aus Wannen IV-V ein deutlicher Calcit-Peak (Abb. 9.2: Wannen: *Equus* sp.). Die lichtmikroskopisch bestimmten Ei-

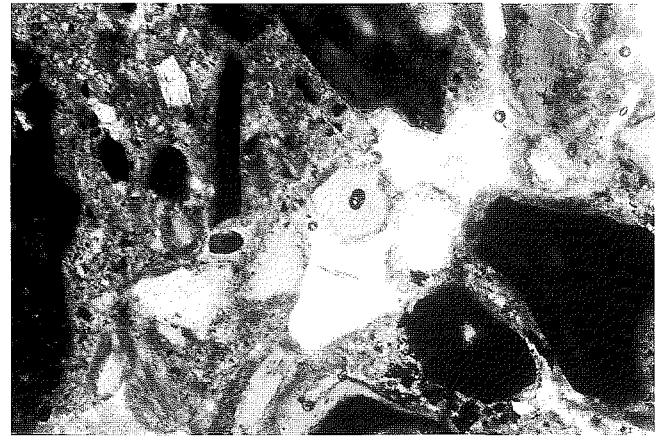


Abb. 8: Vogelherd (Schicht III: Magdalénien). *Rangifer tarandus*, Metatarsus, Querschnitt durch Markhöhle nahe distalem Gelenk (Dünnschliff; Bildlängskante 2,2 mm; ein Polarisator): Markhöhle verfüllt mit einigen großen Calcitkristallen sowie Knochenbruchstücken, diese z.T. schwarz verfärbt (Mangan-impregniert?), z.T. verschieden stark limonitisiert oder mit Limonit oder Calcit ummantelt.

sen- und Manganverbindungen wurden röntgendiffraktometrisch nicht nachgewiesen, da sie aufgrund der geringen Mengen mittels dieser Methode nicht detektiert werden können. Die siliziumhaltigen Substanzen an den endostalen Oberflächen und der Markhöhle der Wannen- und Vogelherd-Proben spiegeln sich ebenfalls nicht in den Röntgenspektren wider. In diesem Fall ist das Fehlen jedoch darauf zurückzuführen, dass ausschließlich Proben aus dem Gewebeinneren für die Messungen verwendet wurden.

Diskussion

Die Untersuchungen ergeben, dass bei der Diagenese keine einfachen Prozesse ablaufen, die von der Knochenoberfläche gleichmäßig nach innen fortschreiten. Dies wird besonders an den rot verfärbten Zonen der Knochenfunde aus Mosbach deutlich. In diesem Bereich hat eine kleinräumige Durchdringung des gesamten Knochengewebes über das verzweigte System der Blutversorgungskanäle mit knocheninternen und/oder -externen Substanzen stattgefunden, die sich auch an der Verfüllung der Haversschen Kanäle und Lacunae dieser Proben mit Limonit ablesen lässt. Die Einwanderung der nachgewiesenen Eisen- und Manganverbindungen scheint durch die fragmentarische Erhaltung der äußeren und inneren Generallamellen und Risse wesentlich erleichtert gewesen zu sein. Derartige Anreicherungen von Eisen und auch Mangan in den äußeren Gewebebereichen werden häufig mit der Zerstörung der organischen Knochensubstanz in den äußeren Schichten und dem nachfolgenden Eindringen dieser Elemente erklärt (z. B. LAMBERT et al. 1983). Für das Element Eisen wird diese Beobachtung gestützt durch den Nachweis negativer Korrelationen zwischen Eisenkonzentration und

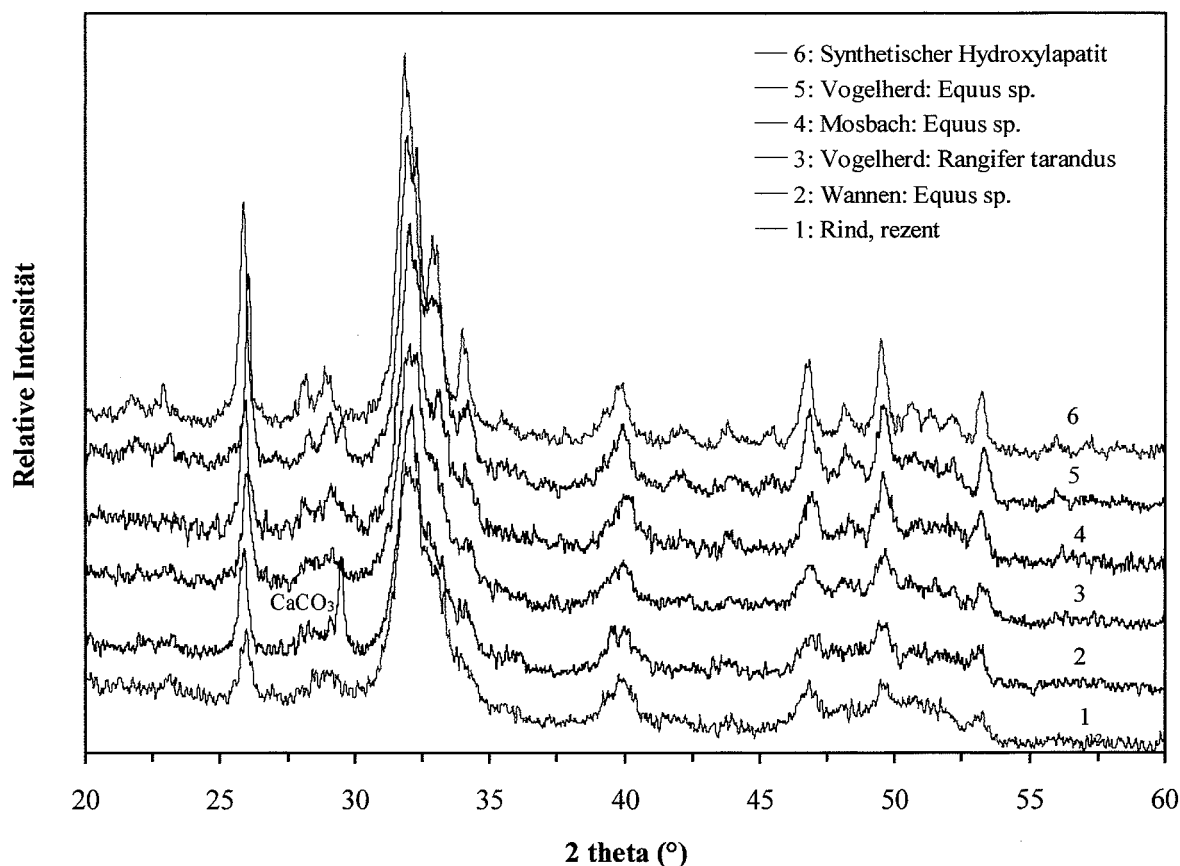


Abb. 9: Röntgendiffraktometer-Spektren (CuK α) pleistozäner Knochenfunde aus Mosbach, Wannen und dem Vogelherd im Vergleich mit den Spektren eines rezenten Rinderknochens und synthetischen Hydroxylapatits.

organischem Gehalt in prähistorischen Knochenfunden unterschiedlicher Erhaltung (STEPHAN 1997). Das bedeutet, je weniger organische Substanz in Knochenfunden erhalten ist desto höher sind die Eisenkonzentrationen. Da die Funde aus Mosbach durchschnittlich nur noch ca. 1/6 des organischen Gehalts rezenter Knochen aufweisen ($\bar{x}$ $4,7 \pm 1,9\%$ der Einwaage, $n = 14$; STEPHAN 1999, 86–90), scheint dieser Zusammenhang für sie bestätigt zu werden.

Auffallend ist jedoch, dass sowohl in den rot gefärbten Randbereichen als auch im unverfärbten Gewebeinneren Osteone, Lacunae und Canaliculi wie die Doppelbrechungseigenschaften gut erhalten sind. In diesem Fall kann die Begrenzung der Verfärbung auf die Randbereiche nicht auf einen schlechteren Erhaltungszustand der äußeren Gewebeschichten zurückgeführt werden. Die scharfe Trennlinie der Rotfärbung deutet eher auf eine relativ schnelle Ausfällung der Eisenverbindungen durch Veränderungen der chemischen Bedingungen im Liegemilieu wie z. B. pH-Wert, Redox-Potenzial, Elementkonzentrationen und Wassergehalt hin.

Der relativ niedrige organische Gehalt der Mosbach-Funde würde eher eine deutliche Abnahme der Anisotropie im gesamten Gewebe nahe legen. Ihre anisotropen Eigenschaften sind jedoch auch nach der Dekomposition eines großen Teils des ursprünglich vorhandenen Kollagens vorhanden. Das würde bedeuten, dass diese Ei-

genschaften überwiegend durch die histologischen Strukturen hervorgerufen werden und nicht direkt an die Erhaltung der Kollagenfasern selbst gebunden sind. Erklärbar wäre die Erhaltung der Doppelbrechungseigenschaften durch kleinräumige chemische Auflösung und einen schrittweisen Ersatz der Kollagenfibrillen durch Apatitkristalle unter Beibehaltung der histologischen Strukturen bzw. der konzentrischen Schichtung lamellärer Knochen. Die Apatit-Rekristallisation findet zwar unter Orientierung an den Resten physiologischer Knochenstrukturen statt (POSNER 1969; PIEPENBRINK 1984). Da die strikte Orientierung des Knochenapatits auf die Kollagenfasern bei einer Auflösung des Kollagens nicht mehr gegeben ist und aufgrund von Auflösungserscheinungen häufig mehr Hohlräume als zu Lebzeiten der Individuen vorhanden sind, können Apatitkristalle entstehen, die größer sind als in rezentem Knochengewebe, und deren Anordnung nicht mehr streng durch die Kollagenfasern bestimmt ist (TUROSS et al. 1989; HEDGES & MILLARD 1995). Dies führt zu den beobachteten Spektren mit aufgesteiltten Peaks bzw. höheren Intensitäten. Da sich in den Mosbach-Funden nicht oder nur in sehr geringem Umfang unphysiologische Hohlräume gebildet haben, scheint die Rekristallisation trotz der Zerstörung der organischen Bestandteile relativ eng an bestehenden Strukturen orientiert gewesen zu sein.

Für die Knochenfunde aus Wannen und dem Vogelherd

existieren keine derartigen Diskrepanzen. Der besser erhaltene Rentiermetatarsus aus dem Vogelherd zeigt relativ gute Doppelbrechungseigenschaften. Die Equidenfunde aus dem Vogelherd und Wannen besitzen dagegen deutlich schlechter erhaltene histologische Strukturen und weisen einen stärkeren Verlust der Anisotropie auf. Im Fall der Wannen-Proben scheinen relativ hohe organische Anteile dem schlechten histologischen Erhaltungszustand zu widersprechen ($\emptyset 12,6 \pm 5,1\%$ der Einwaage, $n = 11$: STEPHAN 1999, 86–90). Diese hohen Werte sind jedoch sehr wahrscheinlich auf eingedrungene organische Härtungsmittel zurückzuführen und repräsentieren nicht die ursprünglichen organischen Knochenbestandteile.

Bei den hier untersuchten Faunenfundorten erfolgt die Ausbreitung der Manganoxide anders als die der Eisenverbindungen vorzugsweise entlang von mechanisch entstandenen Defekten wie z. B. größeren Rissen an den Knochenaußenkanten und/oder Mikrorissen an den Osteonrändern. Besonderen Einfluss hat die für lamelläre Knochen typische Rissbildung an den Osteonrändern, die durch sehr kurze, nicht untereinander verbundene Risse ohne spezielle Orientierung gekennzeichnet ist. Diese Mikrorisse durchbrechen die hochmineralisierten Zementlinien und verbinden so die Osteone untereinander. Dies öffnet zusätzliche Diffusionswege im Knochengewebe und ermöglicht z. B. die Ausbreitung der Manganoxide im Kompaktinneren der Mosbach-Funde als auch allgemein den Transport des für die Apatitkristallisation notwendigen Calciums und Phosphats (vgl. PFRETSCHNER, 2000).

Weitergehende Zerstörungen des Gewebes verursacht die Bildung der relativ großen Calcit-Kristalle. Die Herkunft des Calcits kann mit den verwendeten Methoden nicht festgestellt werden. Calcit kann sich einerseits unter Einbau des Calcium aus dem Knochenapatits vor Ort bilden. Es kann sich andererseits aber auch um Carbonat aus dem umgebenden Sediments handeln, wobei die Kristallisation mit der Aktivität von Pilzen und Bakterien in Zusammenhang stehen kann (vgl. z. B. PIEPENBRINK 1989; MICHEL et al. 1996).

Die vorliegende Untersuchung von Material unterschiedlichen Alters macht deutlich, dass die Erhaltung von Knochenfunden und des Hydroxylapatits nicht mit dem Alter der Funde korreliert und dass die Erhaltungszustände auch innerhalb eines Fundortes variieren. Dies hat sich sowohl in eigenen Arbeiten (STEPHAN & NEUMANN 1996; STEPHAN 1999) als auch in Studien anderer Arbeitsgruppen gezeigt (z. B. HEDGES et al. 1995; PERSON et al. 1995). Das Ausmaß diagenetischer Veränderungen wird sowohl von den Eigenschaften des Knochengewebes als auch des umgebenden Sediments bestimmt und kann dementsprechend für Knochenfunde aus unterschiedlichen Fundorten im Detail sehr stark variieren. Der Verwendung von Knochenfunden für weitergehende naturwissenschaftliche Analysen sollten deshalb entsprechende Untersuchungen zur Erhaltung vorangestellt werden und die gewonnenen Ergebnisse in die Interpretation der Analysedaten miteinbezogen werden.

Danksagung

Für die Herstellung der Dünnschliffpräparate danken wir Herrn Jürgen Mällich am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Tübingen.

Anschrift der Verfasser:

Dr. Elisabeth Stephan
Landesdenkmalamt Baden-Württemberg
Arbeitsstelle Konstanz
Stromeyersdorfstr. 3
78467 Konstanz

Dr. Udo Neuman
Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie
Universität Tübingen
Wilhelmstr. 56
72074 Tübingen

Literatur

- AYLIFFE, L. K., CHIVAS, A. R. & LEAKEY, M. G. (1994): The retention of primary isotope compositions of fossil elephant skeletal phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 529–5298.
- BRÜNING, H. (1980): Die eiszeitliche Tierwelt von Mosbach. Ihre Umwelt – ihre Zeit. Rheinische Naturforschende Ges. zu Mainz in Verbindung mit dem Naturhistorischen Museum in Mainz, 60 S.
- BRYANT, J. D., LUZ, B. & FROELICH, P. N. (1994): Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a record of continental paleoclimate. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 107, 303–316.
- FRANCILLON-VIEILLOT, H., DE BUFFRÉNIL, V., CASTANET, J., GÉRAUDIE, G., MEUNIER, F. J., SIRE, J. Y., ZYLBERBERG, L., & DE RICOLÉS, A. (1990): Microstructure and mineralization of vertebrate skeletal tissue. In: CARTER, J. G. (Hrsg.): *Skeletal biomineralization: Patterns, processes, and evolutionary trends*, 1, Van Nostrand Reinhold, New York, 471–530.
- GARLAND, A. N. (1987): A histological study of archaeological bone decomposition. In: BODDINGTON, A., GARLAND, A. N. & JANAWAY, R. C. (Hrsg.): *Death, decay and reconstruction. Approaches to archaeological and forensic sciences*. Manchester University Press, Manchester/UK, 109–126.
- GARLAND, A. N. (1989): Microscopical analysis of fossil bone. *Applied Geochemistry. First Int. Workshop on Fossil Bone. Proceed. of the Conference held at Oxford University, Oxford, U. K., 18–21 July 1988, Vol. 4*, 215–229.
- HAHN, J. (1983): Eiszeitliche Jäger zwischen 35 000 und 15 000 vor heute. In: MÜLLER-BECK, H. (Hrsg.): *Urgeschichte in Baden-Württemberg*. Theiss, Stuttgart, 273–330.
- HANDSCHIN, R. G. & STERN, W. B. (1994): Crystallographic and chemical analysis of human bone apatite (crista iliaca). *Clinical Rheumatology* 13, 75–90.
- HEDGES, R. E. M., MILLARD, A. R. & PIKE, A. W. G. (1995): Measurements and relationship of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites. *J. Archaeol. Sci.* 22, 239–250.

- JUSTUS, A., URMERSBACH, K.-H. & URMERSBACH, A. (1987): Mittelpaläolithische Funde vom Vulkan »Wannen« bei Ochending, Kreis Mayen-Koblenz. Arch. Korr. 17, 409–417.
- KOENIGSWALD, W. v. (1997): Die fossilen Säugetiere aus den Sanden von Mauer. In: WAGNER, G. A. & BEINHAEUSER, K. W. (Hrsg.): *Homo heidelbergensis* von Mauer. Das Auftreten des Menschen in Europa. Universitätsverlag C. Winter (HVA), Heidelberg, 215–240.
- LAMBERT, J. B., SIMPSON, V. S. M., BUIKSTRA, J. E. & HARRISON, D. (1983): Electron microprobe analysis of elemental distribution in excavated human femurs. Am. J. Phys. Anthr. 62, 409–423.
- MICHEL, V., ILDEFONSE, P. & MORIN, G. (1996): Assessment of archaeological bone and dentine preservation from Lazaret Cave (Middle Pleistocene) in France. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 126, 109–119.
- MÜLLER-BECK, H. (1983): Sammlerinnen und Jäger von den Anfängen bis vor 35 000 Jahren. In: MÜLLER-BECK, H. (Hrsg.): Urgeschichte in Baden-Württemberg. Theiss, Stuttgart, 241–272.
- PARKER, R. B. & TOOTS, H. (1980): Trace elements in bones as paleobiological indicators. In: BEHRENSMEYER, A. K. & HILL, A. P. (Hrsg.): Fossils in the making. University of Chicago Press, Chicago, 197–207.
- PERSON, A., SALIÈGE, J.-F., PARIS, F., ZEITOUN, V. & GÉRARD, M. (1995): Early diagenetic evolution of bone phosphate: X-ray diffractometry analysis. J. Archaeol. Sci. 22, 211–221.
- PFRETZSCHNER, H. U. (2000): Microcracks and fossilization of Haversian bone. N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 216, 413–432.
- PIEPENBRINK, H. (1984): Beispiele biogener Dekompositionsercheinungen an Knochen unter längerer Liegezeit. Anthrop. Anz. 42, 241–251.
- PIEPENBRINK, H. (1989): Examples of chemical changes during fossilisation. Applied Geochemistry. First Int. Workshop on Fossil Bone. Proceed. of the Conference held at Oxford University, Oxford, U. K., 18–21 July 1988, Vol. 4, 273–280.
- POSNER, A. S. (1969): Crystal chemistry of bone mineral. Phys. Rev. 49, 760–792.
- SCHULTZ, M. (1992): Methoden der Licht- und Elektronenmikroskopie. In: KNUSSMANN, R. (Hrsg.): Anthropologie. Handbuch der vergleichenden Biologie des Menschen. Bd. 2. Fischer, Stuttgart/Jena/New York, 698–730.
- SCHULTZ, M. (1994): Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen an archäologischen Skelettfunden. Ein Beitrag zur Paläopathologie. Beiträge zur Archäozoologie und prähistorischen Anthropologie. Forsch. & Ber. Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg 53, 107–116.
- STEPHAN, E. (1997): Patterns of chemical changes in fossil bones and various states of bone preservation associated with soil features. Anthropozoologica 25/26, 173–180.
- STEPHAN, E. (1999): Sauerstoffisotopenverhältnisse im Knochengewebe großer terrestrischer Säugetiere: Klimaproxies für das Quartär in Mittel- und Westeuropa. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Reihe E, Bd. 6/99. Shaker Verlag, Aachen, 218 S.
- STEPHAN, E. & NEUMANN, U. (1996): Abiogene Dekompositionsercheinungen prähistorischer Menschen- und Tierknochen. European Journal of Mineralogy 8, No. 1, Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, 276.
- TURNER, E. (1990): Middle and late macrofaunas of the Neuwied basin region (Rhineland-Palatinate) of West Germany. Jb. RGZM 37, 133–403.
- TUROSS, N., BEHRENSMEYER, A. K. & EANES, E. D. (1989): Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. J. Archaeol. Sci. 16, 661–672.