

# Über Aussagemöglichkeiten von Grün- und Schwarzfärbungen an (prä)historischem Knochenmaterial

SEBASTIAN C. OTTO, FRITZ SCHWEINSBERG,  
MATTHIAS GRAW und JOACHIM WAHL

## 1. Einleitung

Im Rahmen anthropologischer und archäologischer Untersuchungen haben Spurenelemente in den vergangenen Jahren große Bedeutung erlangt. Dabei erlauben die analytisch aus Tier- und Menschenknochen ermittelten Mengenverhältnisse bestimmter Elemente Rückschlüsse auf die Hauptnahrungsmittelkomponenten (prä)historischer Bevölkerungen und gestatten so Aussagen über die Ernährungsgewohnheiten und Nahrungserwerbsstrategien unserer Vorfahren.<sup>1</sup> Diese Aspekte waren bislang vor allem durch archäozoologische und -botanische Untersuchungen beleuchtet worden. Nach neueren Untersuchungen müssen die Aussagemöglichkeiten an- bzw. abgereicherter Spurenelemente als Nahrungsanzeiger jedoch wieder relativiert werden, da bei bodengelagertem Knochenmaterial die Einflüsse des Liegemilieus sowie diagenetischer Prozesse noch nicht hinlänglich geklärt sind.<sup>2</sup>

Andere Ansätze zielen auf das Migrationsverhalten unserer Vorfahren.

Die chemische Zusammensetzung der Skelettreste liefert allerdings nicht nur Hinweise für die Beurteilung des Ernährungsverhaltens, sondern auch Anhaltspunkte hinsichtlich des Gesundheitszustandes bzw. des Vorliegens bestimmter (Mangel-)Erkrankungen eines Individuums bzw. der untersuchten Population, d. h. generell der Wechselwirkungen zwischen dem Menschen und seiner Umwelt.<sup>3</sup>

Mit einer kürzlich abgeschlossenen Studie war der Frage nachgegangen worden, ob und in welchem Ausmaß Schwarz- und/oder Grünverfärbungen an Knochen unterschiedlichster Provenienz und verschiedenen Alters auf Verbindungen der Spurenelemente Kupfer oder Mangan zurückzuführen sind.<sup>4</sup> Die Untersuchungen widmeten sich folgenden Teilaspekten:

- Die Schwarzfärbung eines Knochens wird bei archäologischem Fundmaterial oft auf einen erhöhten Mangengehalt des umgebenden Erdreichs zurückgeführt. Ist diese Vermutung korrekt, und lassen sich derartige Verfärbungen von Feuereinwirkungen unterscheiden?
- Knochen, die bekanntermaßen aus der Zeit vor der Bronzezeit stammen, wurden auf ihren Kupfergehalt hin untersucht. Gibt es Hinweise darauf, dass Kupfer bereits vor der Bronzezeit als Gebrauchsmetall genutzt wurde?
- Inwieweit führt Kupfer als Bestandteil von Grabbeigaben zu Verfärbungen an (prä)historischem Knochenmaterial?

---

1 GRUPPE/HERRMANN 1988; PRICE 1989; GRUPE 1992; LAMBERT/GRUPE 1993; SANDFORD 1993; SCHUTKOWSKI/HERRMANN 1996, 1999.

2 FABIG 2002.

3 ADRIANO 1986; MERTZ 1986.

4 OTTO 2002.

- Wie ist das Erscheinungsbild der Schwarz- oder Grünverfärbungen von Knochen in Relation zu ihrem jeweiligen Mangan- bzw. Kupfergehalt zu beurteilen?
- Haben die Gehalte an diesen Elementen Einfluss auf die Art und Intensität der Einfärbungen?

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Beschreibung des Untersuchungsgutes

Gegenstand der Untersuchung waren 56 Knochen (44 humane und 12 tierische) unterschiedlicher Liegezeit. Davon wiesen 24 Knochen grünliche, 27 schwärzliche und drei sowohl grünliche als auch schwärzliche Verfärbungen auf. Zwei Knochen ohne Einfärbungen dienten als Vergleichsmaterial. Zusätzlich wurden in einer Pilotstudie 13 nicht verfärbte, nicht bodengelagerte, rezente menschliche Knochen untersucht. Das archäologische Skelettmaterial wurde vom Osteologischen Archiv des Landesdenkmalamtes Baden-Württemberg in Rottenburg a. N. zur Verfügung gestellt und ist verschiedenen Fundorten und Fundzusammenhängen Südwestdeutschlands zuzuordnen.

Ein Kriterium für die Auswahl des Materials stellte die Datierung der Knochen dar. Dabei sollte eine möglichst weite Zeitspanne erfasst werden. Die ältesten Knochen stammen aus der frühen Jungsteinzeit (ca. 5000 v. Chr.), einer Epoche ohne jegliche bekannte Metallbearbeitung, die quasi als Referenz zu den anderen Zeitstufen dienen konnte. Das jüngste Untersuchungsmaterial ist rezent. Als weiteres Auswahlkriterium galten die Verfärbungen an den Knochen selbst. Hinsichtlich der Art der Einfärbung wurde darauf geachtet, eine möglichst breite Palette abzudecken. So wurden nicht nur Knochen aufgrund ihrer Farbspuren an sich, sondern insbesondere auch unter Berücksichtigung deren Erscheinungsformen, wie gepunktet, flächig, klar abgegrenzt, diffus oder schwach eingefärbt, mit in die Auswahl aufgenommen. Das Knochenmaterial sollte zudem möglichst verschiedene Fundregionen Baden-Württembergs abdecken. Es konnte allerdings nicht geprüft werden, ob die beprobten Individuen Spuren einer systemischen Erkrankung aufwiesen, die u. U. Auswirkungen auf das Spurenelementmuster haben könnten.

Die Knochenproben repräsentieren unterschiedliche Regionen des Skeletts. Im Rahmen einer Pilotstudie wurde rezentes Knochenmaterial aus aktuellen forensischen Untersuchungsfällen untersucht. Hierzu wurden bei fünf Individuen (drei weiblichen und zwei männlichen) Proben aus der Kalotte entnommen. Dies erlaubte eine Aussage über den Gehalt an Spurenelementen im nativen, nicht bodengelagerten Knochen. Pro Kalotte wurden drei Proben analysiert, jeweils aus dem Os frontale, Os parietale links und Os parietale rechts.

Weiterhin wurden sieben unterschiedliche Knochen (Scapula links, Halswirbelknochen, Clavicula links, Rippe rechts, Humerus links, Femur links, Calcaneus rechts) eines im Wald gefundenen Skeletts untersucht (Liegezeit ca. 2 Jahre; vermutlich Suizid). Es sollte geprüft werden, ob es Unterschiede in der Kupfer- und Manganverteilung innerhalb eines Skeletts gibt. Je Knochen wurden wiederum drei Proben entnommen, die dicht beieinander lagen, um konstitutionelle Phänomene, z. B. aufgrund möglicher Dichteunterschiede innerhalb des Knochens, weitgehend ausschließen zu können. Die in der Nähe einer aufgefundenen Gürtelschnalle gelegenen Knochen wiesen zum Teil grünliche Verfärbungen auf, insbesondere der mit einbezogene Halswirbelknochen. Beprobte wurden hier jedoch ausschließlich nicht eingefärbte Areale.

Gegenstand einer zusätzlichen Untersuchung war der linke Calcaneus einer Brandleiche mit tief-schwarzen, offenbar auf Verkohlungen zurückzuführenden Verfärbungen. Er stammt von einem etwa 20-jährigen Mann, der an den Folgen eines Autounfalls mit nachfolgendem Brand des Fahrzeuges verstorben war. Der Mittelfußknochen wurde auf Kupfer und Mangan untersucht (Probenanzahl  $n = 7$ ). Die Fragestellungen in diesem Fall lauteten, wie hoch der Gehalt an beiden Spurenelementen in einem Knochen ist, der eindeutig keiner langjährigen Bodenlagerung, aber starker Hitzeeinwirkung ausgesetzt war, und ob es Unterschiede hinsichtlich der Verteilung von Kupfer und Mangan innerhalb des Knochens gibt, d. h. in der Spongiosa bzw. der Kompakta? Die Proben 1–3 entstammten

dem schwarz verkohlten Spongiosabereich, die Proben 4–6 der nicht verfärbten kompakten Außenfläche, Probe 7 einem nicht eingefärbten Spongiosaanteil.

## 2.2 Aufnahme der Knochenproben

Zu jedem einzelnen Knochen wurden folgende Hintergrundinformationen erfasst:

- Knochenbezeichnung
- Maße des Knochens bzw. Knochenfragments sowie Ausdehnung der Verfärbung/Größenangaben in mm, Messungen mit Schieblehre, Lineal und Maßband)
- Fundort, Fundumstände, Jahr des Fundes
- Datierung des Knochens; Angabe, ob der Knochen human oder tierisch ist; Geschlecht und Alter des Individuums
- Sonstiges, wie z. B. Grabbeigaben, Streufund, Beifunde, evtl. Angaben zu den Bodenverhältnissen o. Ä.
- Erscheinungsform der vorliegenden Verfärbung (schwärzlich/grünlich); Lokalisation und Beschreibung (Form: regelmäßig/unregelmäßig; Abgrenzung: scharf/unscharf; Farbe: flächig, homogen, gepunktet, inhomogen)
- Probe und Referenz,<sup>5</sup> Lokalisation der Probe- und der Referenzentnahmestelle; Lage, Größe, Form und Art der Begrenzung
- Anzahl der Proben- und Referenzentnahmen; Trockengewicht; mittels Atomabsorptionsspektrometrie ermittelter Kupfer- und Mangangehalt und das als Quotient bezeichnete Verhältnis Probengehalt/Referenzgehalt
- Farbzeichen der Verfärbung (nach DIN-Farbenkarte 6164 vom Mai 1962)
- Angabe, ob der Knochen fotografiert wurde

Ein Teil der untersuchten Knochen wurde abgelichtet (Kamera: Leica R 5; Film: Agfa Optima 200–2), um die Verfärbungen in ihrer Intensität, Ausdehnung und Art zu dokumentieren. Kriterien für die Auswahl der zu fotografierenden Knochen waren dabei das Alter des Knochens sowie die Erscheinungsform und Abstufung der Verfärbung. Da durch das Entwickeln der Fotos und die drucktechnische Wiedergabe unvermeidbare Farbänderungen auftreten, wurde den Knochen ein normierter Farbstreifen beigelegt (Kodak Color Control Patches, ©Eastman Kodak Company, 1995). Die Farben dieses Streifens sind in ihrer Zusammensetzung eindeutig definiert, wodurch es möglich wird, auf die jeweilige Originalfarbe zurückzuschließen. Es wurde ein Belichtungsmesser Lunasix 3 (Gossen®) verwendet. Gleichzeitig mitfotografiert wurde ein Maßstab-Lineal (Rumold FL 46).

## 2.3 Analyseverfahren

Als Analyseverfahren kamen die Graphitrohrföfen- sowie die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in Verbindung mit dem Standardkalibrierverfahren zum Einsatz. Die Nachweisgrenze für die Graphitrohrföfen-AAS lag bei  $< 0,1$  mg/kg; bei Werten über 10 mg/kg wurde auf die Flammen-AAS zurückgegriffen.

---

5 Als Referenz wird die Entnahme von Knochenmaterial einer offensichtlich nicht eingefärbten Stelle bezeichnet, um das Ergebnis in Bezug zur eingefärbten Stelle (= Probe) setzen zu können.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Pilotstudie an rezenten Knochen

Es handelte sich hierbei um Proben nicht mazerierter und nicht bodengelagerter Knochen von fünf rezenten Individuen. Sämtliche Analysen erfolgten mit der Graphitrohrentechnik.

Individuum	Knochen	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Geschlecht
1	A	17,7	2,9	weiblich
	B	5,8	0,8	weiblich
	C	20,7	0,3	weiblich
2	A	3,0	n.n.	weiblich
	B	6,6	1,3	weiblich
	C	0,2	n.n.	weiblich
3	A	1,5	0,1	männlich
	B	14,0	0,1	männlich
	C	8,8	1,0	männlich
4	A	3,5	0,2	männlich
	B	1,3	n.n.	männlich
	C	2,0	0,6	männlich
5	A	2,9	n.n.	weiblich
	B	6,7	0,3	weiblich
	C	3,1	0,8	weiblich

Tabelle 1 Kupfer- und Mangangehalte der Pilotstudie der rezenten Knochen mit Angabe des Knochens und jeweiligen Geschlechts des Individuums, von dem die Probe entnommen wurde; n.n. = nicht nachweisbar (Nachweisgrenze für Mn: < 0,1 mg/kg). Für Cu: Mittelwert = 6,52 mg/kg; Max. = 20,7 mg/kg; Min. = 0,2 mg/kg; für Mn: Mittelwert = 0,56 mg/kg; Max. = 2,9 mg/kg; Min. = 0,1 mg/kg. – A: Os frontale; B: Os parietale links; C: Os parietale rechts.

Bei der Angabe „n.n.“ (= nicht nachweisbar) lagen die Mangangehalte unterhalb der Nachweisgrenze der angewandten Methode von 0,1 mg/kg. Zur Nachweisgrenze von Kupfer s. o.

#### 3.2 Untersuchung der Brandleiche

Probe	Knochen	Einfärbung	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)
1	Spongiosa	schwarz	3808	
2	Spongiosa	schwarz	370	7
3	Spongiosa	schwarz	360	7
4	Kompakta	nicht eingefärbt	110	3
5	Kompakta	nicht eingefärbt	110	5
6	Kompakta	nicht eingefärbt	110	2
7	Spongiosa	nicht eingefärbt	220	2

Tabelle 2 Kupfer- und Mangangehalte der Untersuchung der Brandleiche. – Für Cu: Mittelwert = 2371 mg/kg; Max. = 380 mg/kg; Min. = 110 mg/kg; für Mn: Mittelwert = 4,86 mg/kg; Max. = 8 mg/kg; Min. = 2 mg/kg.

Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Flammen-AAS. Die Proben 4–6 wurden zusätzlich im Graphitrohrofen analysiert.

## 3.3 Pilotstudie an erdoberflächennah gelagerten Knochen

Knochen	Probe	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)
Scapula links	1	17,4	326
	2	10,1	514
	3	12,3	580
Halswirbel	4	51,4	126
	5	86,0	140
	6	85,0	1010
Clavicula links	7	19,6	120
	8	79,8	166
	9	21,4	117
Rippe rechts	10	15,1	840
	11	40,9	180
	12	8,7	166
Humerus links	13	13,5	160
	14	14,4	235
	15	13,5	313
Femur links	16	3,2	432
	17	4,3	196
	18	10,0	291
Calcaneus rechts	19	7,6	120
	20	7,1	58
	21	4,4	117

Tabelle 3 Kupfer- und Mangangehalte der Pilotstudie an bodengelagerten Knochen. – Für Cu: Mittelwert = 25,03 mg/kg; Max. = 86 mg/kg; Min. = 3,2 mg/kg. – Für Mn: Mittelwert = 295,6 mg/kg; Max. = 1010 mg/kg; Min. = 58 mg/kg.

Die Bestimmung der Proben auf Kupfer erfolgte mit der Graphitrohrfentechnik. Eine Ausnahme bilden hierbei die drei Analysen des teilweise grün eingefärbten Halswirbels. Obwohl die unverfärbten Areale beprobt wurden, war doch möglicherweise mit einem sehr hohen Kupfergehalt zu rechnen; daher wurde hier bei Analyse der Proben mit der Flammen-AAS gearbeitet. Bei der Bestimmung des Mangans wurde bei allen Proben die Flammen-Technik angewandt.

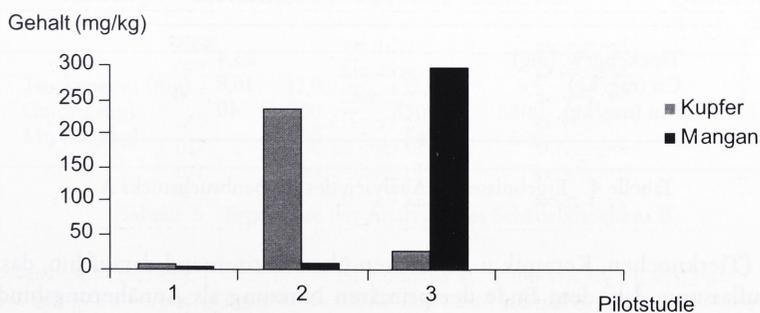


Abb. 1 Grafischer Vergleich der Mittelwerte der Kupfer- und Mangangehalte der Pilotstudien: 1 = rezente, nicht bodengelagerte Knochen; 2 = Knochen einer nicht bodengelagerten Brandleiche; 3 = sub(rezente), oberflächennah gelagerte Knochen.

### 3.4 Darstellung ausgewählter Knochen aus dem Untersuchungsmaterial

Um die Vorgehensweise bei der Darstellung und Analyse des Knochenmaterials zu erläutern, werden nachfolgend beispielhaft vier der insgesamt 56 untersuchten Knochen näher vorgestellt.

Bei jedem Knochen werden tabellarisch sowohl für die Probe (= verfärbte Stelle) als auch für die Referenz (= nicht eingefärbte Stelle) das entnommene Trockengewicht sowie der Kupfer- und Mangangehalt (in mg/kg) aufgeführt. Zudem erfolgt die Angabe des als ‚Quotient‘ bezeichneten Verhältnisses Cu- bzw. Mn-Gehalt der Probe/Cu- bzw. Mn-Gehalt der Referenz. Dabei wurden die Daten für jeden einzelnen Knochen nach folgendem Schema erfasst:

- Knochenbezeichnung, rechts/links, Angaben zum Erhaltungszustand
- Knochenmaße
- Fundort, Fundjahr
- Datierung des Knochens, human/tierisch, Geschlecht, Alter des Individuums
- Sonstiges
- Verfärbung(en), Lokalisation, nähere Beschreibung
- Probeentnahmestelle: Form, Begrenzung, Größe der Einfärbung
- Farbzeichen
- Foto
- Anzahl und Stelle der Probeentnahme(n)
- Anzahl und Stelle der Referenzentnahme(n)

Ein Minuszeichen bedeutet, dass zu dem jeweiligen Punkt keine Angaben vorliegen.

#### 3.4.1 Rippenbruchstück A

Knochen datiert aus der Zeit der jungneolithischen Michelsberger Kultur, die u.a. charakterisiert ist durch sogenannte Erdwerke (auf Bergkuppen oder -rücken befindliche Anlagen, die von einem Grabensystem gegen das Umland abgegrenzt waren). Innerhalb der Gräben fanden sich zahlreiche Siedlungsreste (Abfälle, Knochen, Geräte, Gefäße u. v. m.). Teilweise starke Zerstörung der Befunde durch Bodenerosion. Mehrfacher Wechsel von humosen Schichten und Lösseinlagerungen. Keine Beigaben. Einige Tierknochen, die in den Gräben gefunden wurden, weisen Brandspuren auf, die wohl auf die Zubereitung des Fleisches zurückzuführen sind. Ein nachträglicher Eintrag von kupferhaltigen Gegenständen ist auszuschließen. Der Ausgrabungsbefund sowie die Auswertung des

	Probe	Referenz	Quotient
Trockengew. (mg)	-	23,4	-
Cu (mg/kg)	-	16,8	-
Mn (mg/kg)	-	40	-

Tabelle 4 Ergebnisse der Analysen des Rippenbruchstücks A.

Fundmaterials (Tierknochen, Keramik u. Ä.) deuten übereinstimmend darauf hin, dass der Graben nach seiner Auffassung, d.h. dem Ende der primären Nutzung als Annäherungshindernis, relativ rasch mit Siedlungsmaterial und infolge Erosion der Seitenwände aufgefüllt wurde. Das Gelände wurde in späteren Jahrhunderten über längere Zeit für den Weinbau genutzt. Eine zum Zeitpunkt der Ausgrabung erkennbare grünlichgelbe Verfärbung ‚bleichte aus‘ und war anlässlich der vorliegenden Untersuchung nicht mehr zu erkennen.

Rippe, rechts; Fragment

Länge: 130 mm; Breite: bis max. 16 mm. Die Stelle, an der gemessen wurde, befindet sich ca. 10 mm rechts der eingetragenen Fundnummer „6076“ an der Innenseite der Rippe; dort beträgt der Umfang ca. 45 mm

Bruchsal ‚Aue‘; 1988

Jungneolithikum, ca. 4000 v. Chr.; human

Fund im Bereich eines ehemaligen Weinbergs, BR 88/980; die bei Auffindung vorhandene grünlich-gelbe Verfärbung war zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht mehr lokalisierbar; der Knochen diente daher nur mehr als Referenz für anderes Untersuchungsmaterial der Serie Bruchsal ‚Aue‘

-  
-  
-

Nein

Keine Probeentnahme

1 Referenzentnahme: Innenfläche der Rippe, ca. 30 mm rechts neben der eingetragenen Zahl „6076“.

Bewertung: Die ermittelten Werte liegen nur geringfügig oberhalb des physiologisch im Knochen vorkommenden Gehaltes. Ein wesentlicher Eintrag von Kupfer oder Mangan ist nicht feststellbar.

### 3.4.2 Schädelknochen B

Infans II (ca. 10 Jahre), wahrscheinlich weiblich; Knochen stammt aus einer unvollständig erhaltenen Körperbestattung. Kleinerer Fundkomplex mit sechs Gräbern. Aus demselben Fundkomplex liegen auch kremierte Menschenknochen vor (adult, wahrscheinlich ebenfalls weiblich).

Schädelknochen; Bruchstück (Os temporale)

80 x 65 mm

Lauda-Königshofen-Unteralbach; 1993

Ca. 1500 v. Chr., human

Fundort ‚Lehmgrube II‘, bronzezeitliches Gräberfeld, Grab 4

Zwei Verfärbungen: 1. am Os parietale, 2. am Os temporale; ad 1.: deutlicherer, kräftigerer und intensiverer Grün-ton als die Einfärbung am Os temporale; eher olivgrünlich; ad 2.: nur ein Hauch von ‚Grünlich‘

ad 1: unregelmäßig; ad 2: rundlich; ad 1: relativ scharf begrenzt; ad 2: unscharf begrenzt; ad 1: 15 x 6 mm; ad 2: 7 x 5 mm

Probe 1: FZ 23 : 4 : 5 Probe 2: FZ 21 : 1 : 2

Ja

2 Probeentnahmen: 1. am Os parietale, 2. am Os temporale

1 Referenzentnahme: Os temporale, vorderer Anteil

Bewertung: Deutlicher Kupfereintrag vorhanden. Die intensiver eingefärbte Probeentnahmestelle 1 am Os parietale weist einen ca. 4–5fach höheren Kupfergehalt als die Probeentnahmestelle 2 auf.

	Probe 1	Probe 2	Referenz	Quotient	
				1	2
Trockengew. (mg)	11,9	12,6	9,5		
Cu (mg/kg)	36700	8300	5300	6,9	1,6
Mn (mg/kg)	900	540	500	1,8	1,1

Tabelle 5 Ergebnisse der Analysen des Schädelknochens B.

## 3.4.3 Becken C

Becken; links; Bruchstück

Höhe (max.): 85 mm; Distanz Incisura am Foramen ischiadicus majus bis zur Spina iliaca anterior: 92 mm; Dicke des Bruchstückes an der Incisura des Foramen ischiadicus major: 21 mm; kräftigste Stelle im Bereich der Spina iliaca anterior: 15 mm

Talheim, Kreis Heilbronn; 1983

Ca. 5000 v. Chr.; human; weiblich; erwachsen

Bandkeramisches Massengrab, Sk 4

Multiple Einfärbungen an verschiedenen Stellen des Beckenknochenfragments, v. a. im Bereich der Linea arcuata (hier Probeentnahme), in der Fossa iliaca und im Bereich zwischen Spina iliaca anterior superior und inferior; fein gepunktet, eingesprenkelt, zu unförmigen Gebilden konfluierend, d. h. die Verfärbungen setzen sich zusammen aus kleinen, feinen Einzelpunkten

Oval-elliptisch; unscharf; 25 x 7 mm

FZ - : 0 : 7,5 z. T. FZ 5 : 1 : 7

Ja

1 Probeentnahme: Bereich der Linea arcuata links

1 Referenzentnahme: Rückseite (= Unterseite) des Beckenknochenfragments

	Probe	Referenz	Quotient
Trockengew. (mg)	11,4	53,2	-
Cu (mg/kg)	41,5	19,9	2,1
Mn (mg/kg)	2480	100	25

Tabelle 6 Ergebnisse der Analysen des Beckenknochens C.



Abb. 2 Fotografische Darstellung von Knochen C.



Abb. 3 Fotografische Darstellung von Knochen C, Detailaufnahme.

Bewertung: Sehr geringe Kupfergehalte. Die Mangangehalte der verfärbten Probeentnahmestelle liegen deutlich über denen der nicht eingefärbten Referenz. Ein exogener Manganeintrag ist anzunehmen.

	Probe	Referenz	Quotient
Trockengew. (mg)	13,9	29,8	-
Cu (mg/kg)	13,9	22,1	0,6
Mn (mg/kg)	2140	44	49

Tabelle 7 Ergebnisse der Analysen von Schienbeins D.

## 3.4.4 Tibia D

Fundumstände wie 3.4.1

Tibia; links

Länge: 270 mm (kranialster Punkt proximales Bruchstückende – kaudalster Punkt distales Ende); Breite: 25 mm (distales Ende) bzw. 37 mm (proximales Ende)

Bruchsal ‚Aue‘; 1989

Jungneolithikum, ca. 4000 v. Chr.; human; erwachsen, Geschlecht nicht bekannt.

Graziler Knochen, Aufn.-Nr. St. 7601, Archiv-Nr. BR 89/1192

Facies lateralis und über den Margo interosseus auf die Facies posterior reichend; die schwärzlichen Einfärbungen befinden sich auf einer Fläche, die sich von der Mitte des Tibiaschaftes bis hoch auf die Höhe der Tuberositas tibiae (lateral davon) erstreckt; eingesprenkelte Einfärbungen; die Intensität der Verfärbungen und ihre Erscheinungsform sind ganz unterschiedlich flecken- bis punktförmige Inseln unterschiedlicher Form, z. T. längsgestreckt; unscharf, da aber der Knochen ansonsten recht hell ist, sind die Einfärbungen deutlich erkenn- und differenzierbar. – Ausdehnung über Länge von ca. 120 mm; die Einfärbungen sind unterschiedlich groß, die größten Flecken: ca. 30 x 3 mm und 5–10 mm

FZ -:0:6,5

Ja

1 Probeentnahme: Facies lateralis und über den Margo interosseus auf die Facies posterior reichend; die Einfärbungen befinden sich auf einer Fläche, die sich von der Mitte des Tibiaschaftes bis hoch auf die Höhe der Tuberositas tibiae (lateral davon) erstreckt.

1 Referenzentnahme: distales Ende der Facies posterior



Abb. 4 Fotografische Darstellung von Knochen D.



Abb. 5 Fotografische Darstellung von Knochen D, Detailaufnahme.

Bewertung: Sehr geringe Kupfergehalte. Die Mangangehalte der verfärbten Probeentnahmestelle liegen deutlich über denen der nicht eingefärbten Referenz. Ein exogener Manganeintrag ist anzunehmen.

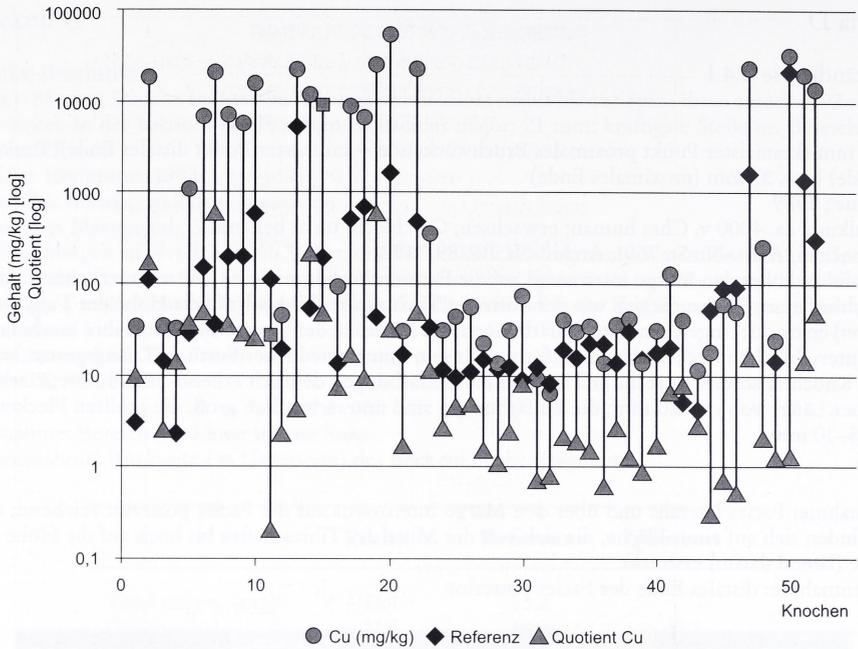


Abb. 6 Logarithmische Darstellung der Kupfergehalte sämtlicher Knochen mit dazugehörigen Referenzgehalten (jeweils in mg/kg) und Quotienten (eingefärbte/nicht eingefärbte Stellen).

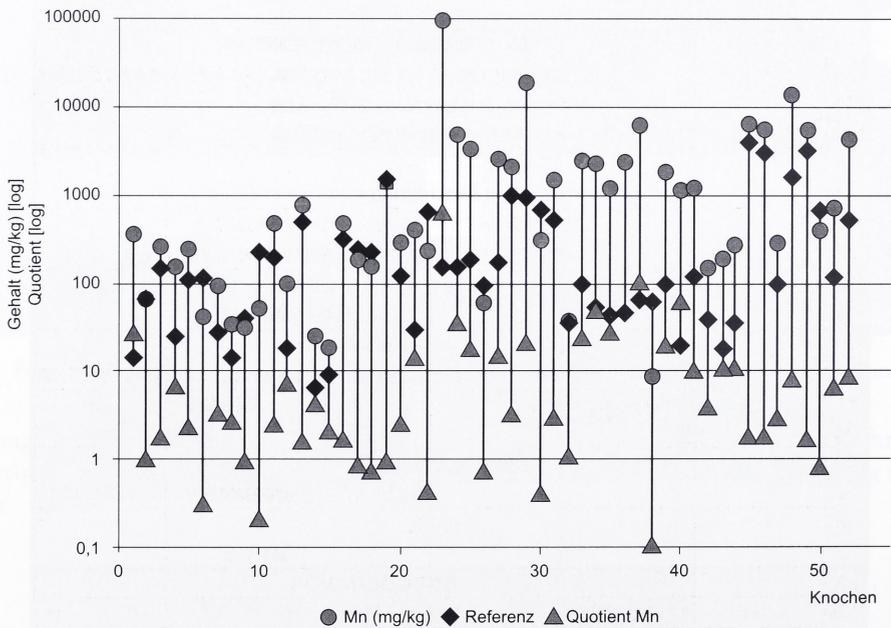


Abb. 7 Logarithmische Darstellung der Mangangehalte sämtlicher Knochen mit dazugehörigen Referenzgehalten (jeweils in mg/kg) und Quotienten (eingefärbte/nicht eingefärbte Stellen).

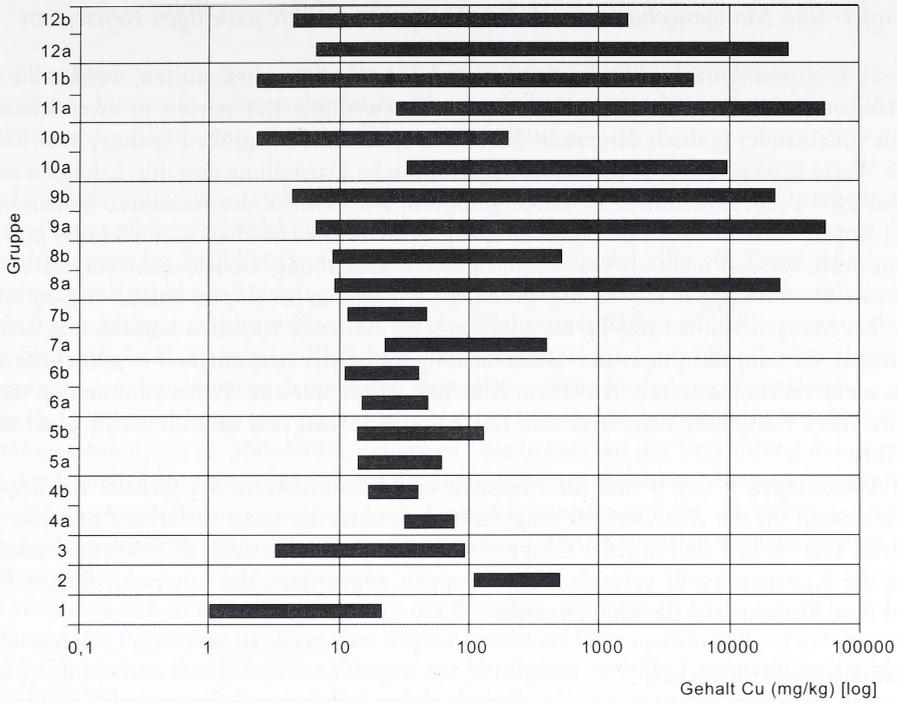


Abb. 8 Logarithmische Darstellung der Minimal- und Maximalwerte der Proben (a) und der Referenzen (b) für Kupfer. Einteilung der Knochen in die Gruppen 1-12 (s. Text).

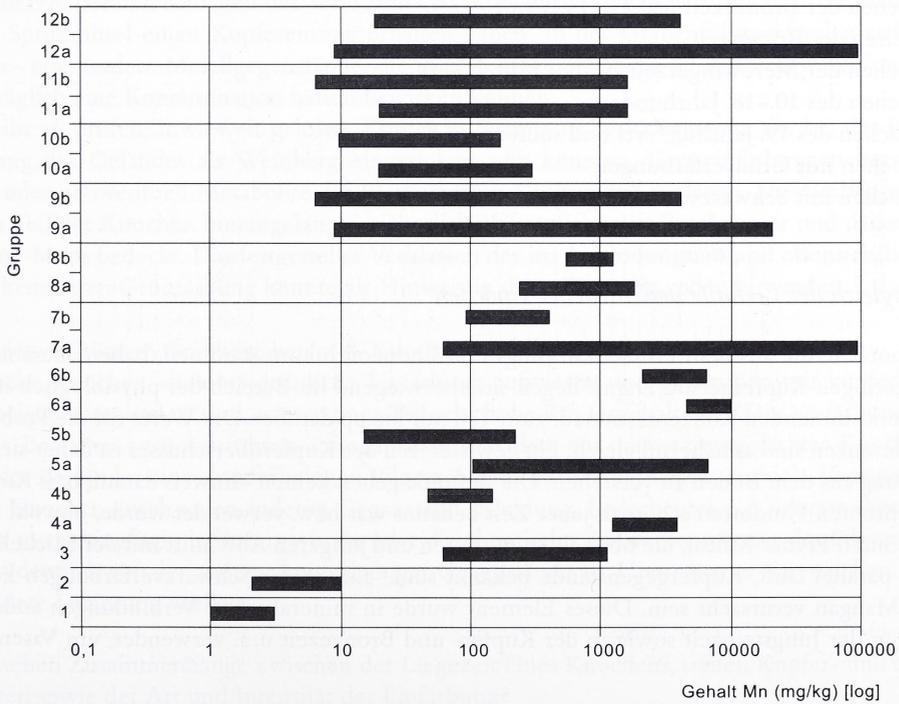


Abb. 9 Logarithmische Darstellung der Minimal- und Maximalwerte der Proben (a) und der Referenzen (b) für Mangan. Einteilung der Knochen in die Gruppen 1-12 (s. Text).

### 3.5 Kupfer- und Mangangehalte sämtlicher Analysen und ihre jeweiligen Referenzen

Um einen Gesamtüberblick über die Ergebnisse der Analysen zu bekommen, werden die Kupfer- und Mangangehalte sämtlicher Knochen sowie die jeweiligen Referenzen in zwei Schaubildern getrennt voneinander grafisch dargestellt (Abb. 6 u. 7). Wegen der großen Spanne, innerhalb derer sich die Werte bewegen, wurde dafür eine logarithmische Darstellung gewählt. Erfolgt an einem Knochen zwei Probeentnahmen, so wurde gemittelt. Die Gehalte der verfärbten Stellen bewegen sich bei Kupfer zwischen 6,6 und 54.000 mg/kg, bei Mangan zwischen 9 und 94.000 mg/kg. Die Referenzwerte werden nicht als Quotienten (Gehalt Einfärbung/Gehalt nicht eingefärbte Stelle), sondern als Absolutwerte in mg/kg angegeben. Sie schwanken bei Kupfer von 2,3 mg/kg bis 21.740 mg/kg, bei Mangan von 6,3 mg/kg bis 3.960 mg/kg. Bei zwei Knochen wurden nur Referenzen entnommen, da zum Zeitpunkt der Untersuchung keine der ursprünglich beschriebenen Einfärbungen mehr erkennbar waren. An einem Knochen wurde nur eine Probe entnommen und keine Referenz, da er vollständig eingefärbt war. Diese drei Knochen sind deshalb nachfolgend nicht mit aufgeführt.

In den Abbildungen 8 und 9 sind die Minimal- und Maximalwerte der Gehalte für Kupfer und Mangan sowohl für die Analysen der eingefärbten als auch der nicht verfärbten Bereiche grafisch dargestellt. Die Proben sind in jeder Gruppe mit ‚a‘, die Referenzen mit ‚b‘ gekennzeichnet. Dabei wurden die Knochen zwölf verschiedenen Gruppen zugeordnet, die unterschiedlichen Fundumständen bzw. Datierungen Rechnung tragen:

1. Pilotstudie nativer Knochen
2. Pilotstudie der Brandleiche
3. Pilotstudie oberflächengelagerter Knochen
4. Knochen des Frühneolithikums (ca. 5000 v. Chr.)
5. Knochen des Jung-/Endneolithikums (um 4000–3500 v. Chr.)
6. Knochen der Bronzezeit (ca. 1500 v. Chr.)
7. Knochen der Römerzeit
8. Knochen der Merowingerzeit (frühes Mittelalter)
9. Knochen des 10.–18. Jahrhunderts
10. Knochen des 19. Jahrhunderts und subrezente Knochen
11. Knochen mit Grünverfärbungen
12. Knochen mit Schwarzverfärbungen

### 3.6 Vergleich der Gehalte verschiedener Epochen

Die Knochen, die aus dem Früh- bzw. Jung- und Endneolithikum stammen, haben allesamt einen recht geringen Kupfergehalt. Damit liegen sie überwiegend im Bereich der physiologisch im Knochen vorkommenden Konzentrationen, zum Teil nur knapp darüber. Die Werte für die Proben und die Referenzen sind annähernd gleich. Ein gewisser Teil des Kupferüberschusses ist daher sicherlich als Eintrag aus dem Boden zu verstehen. Die Befunde geben keinen Hinweis darauf, dass Kupfer an den beprobten Fundorten schon zu jener Zeit bekannt war bzw. verwendet wurde, obwohl aus der sogenannten Pfyner Kultur, die über einen mittleren und jüngeren Abschnitt mit der Michelsberger Kultur parallel läuft, Kupfergegenstände bekannt sind.<sup>6</sup> Einige der Schwarzverfärbungen könnten durch Mangan verursacht sein. Dieses Element wurde in mineralischen Verbindungen andernorts bereits in der Jungsteinzeit sowie in der Kupfer- und Bronzezeit u. a. verwendet, um Vasen zu bemalen.<sup>7</sup>

6 z. B. DAUM 2000.

7 PAPPALARDO 1999.

## 4. Diskussion

Ziel der Analysen war es, herauszufinden, ob Grün- oder Schwarzverfärbungen an Knochen unterschiedlicher Herkunft und verschiedenen Alters auf Kupfer oder Mangan zurückzuführen sind. Dabei können die Kernfragen wie folgt diskutiert werden:

1. Bestehen Zusammenhänge zwischen der Schwarzfärbung eines Knochens und seinem Mangan-gehalt und lässt sich Feuereinwirkung chemisch dagegen abgrenzen?

Die Untersuchung der Brandleiche zeigt, dass alleine die Tatsache, dass ein Knochen schwarz ver-  
färbt ist, nicht mit erhöhten Mangangehalten einhergeht. Wie etliche Beispiele der Studie belegen,  
kann ein hoher Mangangehalt im Knochen zu einer Schwarzeinfärbung führen, muss es aber nicht.  
Andere Elemente (z.B. Eisen oder Blei) bzw. deren Verbindungen müssen offenbar ebenso in Be-  
tracht gezogen werden, wenn es darum geht, eine schwärzliche Verfärbung zu erklären.

Eine durch Hitzeeinwirkung hervorgerufene Schwarzfärbung am nativen Knochen lässt auf Expo-  
sitionstemperaturen von ca. 350–500 °C schließen.<sup>8</sup> Sie basiert auf der Verkohlung des organischen  
Anteils der Knochensubstanz und geht primär nicht mit einer erhöhten Mangankonzentration ein-  
her. Eventuelle Anreicherungen während der Liegezeit könnten auf ein abweichendes Adhäsions-  
verhalten der verbrannten gegenüber den unverbrannten Knochenpartien zurückzuführen sein.

2. Wie verhält es sich mit dem Kupfergehalt der Knochen, die älter als bronzezeitlich sind, und ist  
es auf Grund der Ergebnisse denkbar, dass Kupfer bereits als Gebrauchsmetall verwendet wurde?

Das aus neolithischen Fundzusammenhängen zur Verfügung gestellte Knochenmaterial zeigte fast  
ausschließlich Schwarzeinfärbungen und wurde deshalb v. a. auf Mangan untersucht. Die Kupfer-  
gehalte waren durchweg niedrig und liegen allenfalls geringfügig über dem physiologischen Gehalt.  
Diese Mengen an Kupfer dürften nicht ausreichen, um zu konstatieren, dass Kupfer seinerzeit  
bereits verwendet wurde. Wahrscheinlicher ist es als Eintrag aus dem umgebenden Erdreich zu in-  
terpretieren. Bei den Knochen der Serie Bruchsal ‚Aue‘ dürfte der Boden zudem noch nachträglich  
durch Spritzmittel einen Kupfereintrag erhalten haben. In der Grabenfüllung fanden sich weder  
Bronze- oder andere Metallgegenstände, die in eine jüngere Epoche zu datieren wären und damit  
nachträglich eine Kontamination hätten bewirken können.

Es bleibt zu prüfen, inwieweit gelöstes Kupfer in Form von Spritzlösungen, die bei der jüngeren  
Nutzung des Geländes als Weinberg eingesickert sein könnten, Grüneinfärbungen hervorrufen  
kann, oder ob eventuell Metabolite des Blattfarbstoffs Chlorophyll vorlagen. Die Grabensohle war,  
als ein Teil der Knochen hineingelangte, sicherlich phasenweise mit Brackwasser und daher mit Al-  
gen und Moos bedeckt. Das festgestellte Verblässen der im Auffindungszustand offensichtlich noch  
gut erkennbaren Grünfärbung könnte als Hinweis in diese Richtung gedeutet werden.

3. Inwieweit können Grabbeigaben o. Ä. Knochen verfärben?

Sämtliche Knochen, die eine grünliche Einfärbung aufwiesen und zusammen mit kupferhaltigen  
Grabbeigaben registriert sind, wiesen zum Teil sehr hohe Kupfergehalte auf. Die Verfärbungen sind  
auf die Beigaben zurückzuführen. Eine Ausnahme bildete ein schwarz eingefärbter Knochen, der  
trotz des Beifundes eines kupferhaltigen Pilgerzeichens nur wenig Kupfer enthielt. Vermutlich war  
dieser Knochen durch einen anderen Gegenstand (Kleidung, Lederbeutel o. Ä.) derart abgeschirmt,  
dass er nur geringfügig infiltriert wurde, oder die chemische Zusammensetzung des Pilgerzeichens  
weicht deutlich von der anderer kupferhaltiger Gegenstände ab. Hier wäre zu untersuchen, ob eine  
besondere Legierung vorliegt.

4. Bestehen Zusammenhänge zwischen der Liegezeit eines Knochens, seinen Kupfer- und Mangan-  
gehalten sowie der Art und Intensität der Einfärbung?

8 WAHL 1981.

Offenbar kommt es im Laufe der Zeit über den Boden zu einem Kupfer- und Manganeintrag in den Knochen, welcher allerdings unterschiedlich stark ausfällt. Chemische *post-mortem*-Kontaminationen des Knochens erschweren die Interpretation der Spurenelementanalysen bodengelagerter Knochen. Einige Anthropologen haben deshalb versucht, durch chemische Analysen des umgebenden Sediments diese Kontamination des Knochens via Boden zu berücksichtigen.<sup>9</sup> KYLE zeigte, dass bodengelagerte Knochen aufgrund ihrer Porosität mit Spurenelementen aus dem Erdreich kontaminiert sind. Selbst Reinigungsmaßnahmen sind nicht in der Lage, diese Kontaminationen zu entfernen.<sup>10</sup> Mangan reicht sich offensichtlich entlang der Oberfläche des bodengelagerten Knochens als Ergebnis einer postmortalen Kontamination durch das Liegemilieu an. Diese aufgelagerte, mit Mangan angereicherte Schicht ist etwa 200–400 µm dick. Nach einer Tiefe von etwa 400 µm ist die Verteilung des Mangans im Knochen annähernd homogen.<sup>11</sup> Der Grund für den Eintrag von Mangan in historischen Knochen ist vielleicht darin zu suchen, dass dieses Element durch mikrobiologische Aktivität in Zusammenhang mit der Anwesenheit von Phosphaten und organischen Substanzen mobilisiert und angereichert wird.<sup>12</sup>

Auch bezüglich des Kupfers gibt es deutliche Hinweise darauf, dass es aus dem Boden gefiltert werden und Ansammlungen konzentrierter Einsprengsel bilden kann. Dabei ist das Muster das Gleiche wie für Mangan.<sup>13</sup> Kupfer ist ein kontaminierendes Element, das einen Oberflächenniederschlag (sog. *build-up*) auf dem Knochen und eine inhomogene Verteilung im umgebenden Boden aufweist.<sup>14</sup> Die Bedingungen vor Ort (Art des Bodens, Klima, Beifunde etc.) sind bei dem zur Verfügung gestellten Ausgangsmaterial von Knochen zu Knochen derart verschieden, dass sich derzeit noch nicht beantworten lässt, ob eine längere Liegedauer des Knochens zwangsläufig auch zu einem höheren Gehalt am jeweiligen Element oder gar zu einer Grün- oder Schwarzverfärbung führt. Um eine konkrete Aussage machen zu können, bedürfte es einer gezielten Untersuchung mit Knochenmaterial, das jeweils unter gleichen Bedingungen gelagert war. Rückschlüsse von der Dauer, die ein Knochen bodengelagert war, auf die Art der Einfärbung oder umgekehrt sind nicht möglich.

5. Gibt es Parallelen zwischen dem Erscheinungsbild der Grün- oder Schwarzverfärbungen der Knochen und ihrem Kupfer- bzw. Mangangehalt?

Auch hier ist keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen. Wie hoch die Mangan- bzw. Kupfergehalte mindestens sein müssen, um einen Knochen schwärzlich bzw. grünlich zu färben, lässt sich aufgrund dieser Studie nicht klar definieren. So liegen Knochen mit recht hohem Mangangehalt vor, die nicht schwarz eingefärbt sind, und wiederum andere Knochen, die trotz hohen Kupferanteils nicht grünlich erscheinen, während hingegen bei anderen Knochen niedrigere Gehalte ausreichen scheinen, um eine Verfärbung zu bewirken, sofern die Einfärbungen nicht durch andere Stoffe verursacht sind. Zudem ist es nach den vorliegenden Analysen genauso wenig möglich, für nur eine Gruppe bestimmter Knochen, z. B. nur für bodengelagerte, einen solchen Grenzwert festzulegen. Stellt man beispielsweise die Mangangehalte der Referenzen der auf Schwarz untersuchten Knochen (bis zu 4.400 mg Mn/kg) den Proben anderer schwarz eingefärbter Knochen mit geringerem Mangangehalt, aber hohen Quotienten gegenüber und sucht nach Unterschieden zwischen diesen Referenzen und den Proben (z. B. in der Bodenlagerung o. Ä.), so ist kein Prinzip erkennbar, das eine Verbindung zwischen einem Grenzwert und dem Hintergrund des Knochens (Herkunft, Bodenlagerung, Alter etc.) herzustellen vermag.

9 u. a. KEELEY et al. 1977; LAMBERT et al. 1984.

10 KYLE 1986.

11 LAMBERT et al. 1983.

12 KEELEY et al. 1977; SCHACHTSCHABEL et al. 1989; STEPHAN 1997.

13 LAMBERT et al. 1983.

14 Ebd.

6. Sind Wechselwirkungen unter den Elementen oder deren Verbindungen vorstellbar und könnten diese zu einer Verfärbung führen?

Prinzipiell sind solche chemischen Interaktionen nicht auszuschließen. So lagen Knochen vor, deren nicht eingefärbte Stelle mehr Mangan aufwies als die schwärzlich eingefärbte (z.B. Knochen 3.4.2.7<sup>15</sup>: Probe: 310 mg Mn/kg; Referenz: 700 mg Mn/kg; oder Knochen 3.4.2.16: Probe: 9 mg Mn/kg; Referenz: 64 mg Mn/kg), oder auch andere, die trotz des Vorliegens geringer Mengen von Mangan eine deutliche Schwarzfärbung zeigten (z.B. Knochen 3.4.2.4: Probe: 60 mg Mn/kg oder Knochen 3.4.2.10: Probe: 37 mg Mn/kg). Bei Ersteren könnte ein durch Wechselwirkungen bedingter Entzug von Mangan vorliegen, bei Letzteren ist vorstellbar, dass es sich um eine Verfärbung handelt, die durch ein anderes Element verursacht wird (evtl. zweiwertiges Eisen, Silber oder Blei) welches in diesem Zusammenhang vielleicht als Antagonist zu Mangan anzusehen wäre. Soweit bekannt, liegen hierüber noch keine genaueren Untersuchungen vor. Diese Werte können allerdings kein Beleg dafür sein, wieviel Mangan noch zu keiner Einfärbung führt, da auch andere Knochen vorliegen, die trotz eines Mangangehaltes von unter ca. 700 mg/kg eine Schwarzeinfärbung aufweisen, die jedoch ganz offensichtlich auf Mangan zurückzuführen ist (Knochen 3.4.2.20: Probe: 150 mg Mn/kg; Referenz: 40 mg Mn/kg; Quotient: 3,8; Knochen 3.4.2.21: Probe: 180 mg Mn/kg; Referenz: 18 mg Mn/kg; Quotient: 10; Knochen 3.4.2.22: Probe: 280 mg Mn/kg; Referenz: 35 mg Mn/kg; Quotient: 8; Knochen 3.4.2.25: Probe: 380 mg Mn/kg; Referenz: 100 mg Mn/kg; Quotient: 3,8).

7. Die Auswertung der Pilotstudien sollte Hinweise liefern über den Einfluss der Bodenlagerung und der Art des Knochens auf den Kupfer- und Mangangehalt sowie über Unterschiede zwischen dem Elementgehalt der Spongiosa und der Kompakta des Knochens. Zudem sollte der Kupfer- und Mangangehalt im Brandknochen festgehalten und der normale physiologische Gehalt dieser beiden Spurenelemente im Knochen ermittelt werden.

Die Art und der strukturelle Bau des Knochens haben offenbar keinen so großen Einfluss auf die Verteilung eines Spurenelements, dass daraus abzuleiten wäre, die Auswahl des Knochenmaterials müsse darauf abzielen, möglichst immer das gleiche Skelettteil verschiedener Individuen für die Analyse zu beproben, um vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten. Die Unterschiede im Verteilungsmuster der Spurenelemente zwischen verschiedenen Knochen sind vernachlässigbar klein. Die Pilotstudie an bodengelagerten Knochen lässt aufgrund des hohen Mangangehalts die Vermutung zu, dass nicht unbedeutende Mengen an Mangan über den Boden in den Knochen gelangen können. Für Kupfer kann eine solche Aussage in diesem Falle nicht getroffen werden. Dies deckt sich u. a. auch mit den Aussagen von KEELEY et al., die feststellten, dass Knochen tatsächlich Mangan aus dem Boden aufnimmt,<sup>16</sup> wobei in ihren Studien Konzentrationen von 610 bis 1.310 ppm gemessen wurden. Des Weiteren hatte das den untersuchten Knochen unmittelbar benachbarte Erdreich im Vergleich mit Bodenproben, die in größerer Entfernung vom Knochen entnommen worden waren, weniger Mangan aufzuweisen, so dass hier von einem Manganentzug im Boden auszugehen ist. Im Gegensatz dazu stehen die Kupferanalysen: Hier habe kein Entzug von Kupfer aus dem Boden mit nachfolgender Anreicherung im Knochen stattgefunden.<sup>17</sup> Auch andere Studien postulieren, bei Mangananreicherung in bodengelagerten Knochen sei von Kontaminationen via Boden auszugehen. Im Gegensatz dazu stünden hohe Kupfergehalte im Knochen: Das Kupfer sei nicht als Eintrag aus dem Boden zu verstehen, sondern spiegele vielmehr den ursprünglichen Kupfergehalt des Knochens zum Zeitpunkt des Todes des Individuums wider.<sup>18</sup>

15 Probennummern aus der Studie von OTTO 2002.

16 KEELEY et al. 1977.

17 Ebd.

18 LAMBERT et al. 1979.

Bei der untersuchten Brandleiche liegt der Mangangehalt bei 2 bis 8 mg/kg und damit im Vergleich zur überwiegenden Mehrheit der anderen untersuchten Knochen relativ niedrig. D.h. die Schwarzfärbung ist zweifelsfrei auf den Brand und nicht auf einen hohen Mangangehalt zurückzuführen. Aussagen über den Kupfergehalt eines verbrannten Knochens sind in diesem Fall nur annähernd möglich, da bei der Untersuchung der Brandleiche angenommen werden muss, dass der ermittelte hohe Kupfergehalt des beprobten Mittelfußknochens durch kupferhaltiges Material (z.B. Kabelitzen) im Fußraum des verunglückten Autos zustande gekommen sein könnte. In der Spongiosa sind die Gehalte für beide untersuchten Spurenelemente größer als in der Kompakta. Die Kupfergehalte der rezenten Knochen liegen zwischen 0,2 und 20,7 mg/kg (Mittelwert: 6,5 mg/kg) und damit über den Mangangehalten (0,1 bis 2,9 mg/kg [Mittelwert: 0,6 mg/kg]).

Ein aktuelles Beispiel weist in dieselbe Richtung: Im Sommer 2000 wurden bei Tiefbauarbeiten menschliche Skelettreste gefunden, die teilweise grüne Verfärbungen aufwiesen. Historisch ist bekannt, dass die Nationalsozialisten an dieser Stelle über 10.000 Menschen ermordet und verbrannt haben. In einem Ermittlungsverfahren ließ die Staatsanwaltschaft die besagten Knochenfunde untersuchen. Im Fundhorizont in ca. 1–2 Metern Tiefe lagen dicht gepackt Knochenfragmente, Brandrückstände (Glasfluß, Asche, Schlacke) und Bekleidungsreste (Knöpfe, Nägel, Schnallen, Ösen). Die Analysen der grünlich eingefärbten Knochen sowie des übrigen Fundmaterials (insgesamt 8 Probeentnahmen, davon 6 von Knochen) ergaben hohe Kupfergehalte. Sämtliche Knochen enthielten deutlich mehr Kupfer, als physiologisch zu erwarten gewesen wäre. Demzufolge besteht kein Zweifel daran, dass Kupfer für die Grüneinfärbungen an diesen Knochen verantwortlich ist.

Die vorliegende Studie nimmt nicht für sich in Anspruch, vertiefende Interpretationen in archäologischer, anthropologischer, (geo)chemischer oder medizinischer Hinsicht zu ermöglichen. Dafür können die verschiedenen Ansätze zur Interpretation der Ergebnisse derzeit noch zu wenig eingegrenzt werden. Es gilt festzuhalten, dass eine Vielzahl unterschiedlichster Aspekte aus Disziplinen wie Medizin, Archäologie, Anthropologie, Chemie, Geologie und Metallurgie einbezogen werden muss. Im Sinne einer Vorstudie soll die Arbeit vielmehr Denkanstöße liefern, um bestimmte Fragestellungen auf dem jeweiligen Fachgebiet im Detail weiter verfolgen zu können. Wie aus den zusammengetragenen Fakten sowie den Ansatzpunkten ihrer Deutung ersichtlich wird, ist die Erklärung derartiger Befunde äußerst schwierig und ihre Interpretation problematisch. Die Möglichkeiten und Bedingungen, Verfärbungen an Knochen hervorzurufen, sind weit gestreut, und es wird offensichtlich, dass zur Abklärung etlicher Fragen weitere Untersuchungen notwendig sind.

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie galt es, unterschiedliche grünliche und schwärzliche Verfärbungen an Knochen verschiedener Epochen zu untersuchen und ihre jeweiligen Kupfer- sowie Mangangehalte zu analysieren. Es sollte geklärt werden, ob zwischen den Einfärbungen und diesen beiden Spurenelementen Zusammenhänge bestehen, und wenn ja, welche. Folgende Sachverhalte konnten dargestellt werden:

1. Mangan kann für die Schwarzfärbung eines Knochens verantwortlich sein. So zeigt die Studie 14 schwarz eingefärbte Knochen mit hohen Mangangehalten von 1.180 bis 94.000 mg/kg.
2. Kupfer war in den untersuchten neolithischen Fundkomplexen offenbar nicht verwendet worden. Geringe Mengen von Kupfer, die in Proben aus diesem Zeitabschnitt gefunden wurden und nur wenig über dem normalerweise im Knochen vorkommenden Gehalt liegen, sind höchstwahrscheinlich als Eintrag via Boden zu erklären.
3. Kupferhaltige Beigaben können den Knochen stark mit Kupfer durchsetzen und intensiv grün färben. Das Grün kann unterschiedlich ausfallen. Der Knochen unterliegt bezüglich der Kupferverteilung einem Diffusionsgradienten, der allerdings in der vorliegenden Studie nicht näher bestimmt wurde. In Einzelfällen lassen sich hohe Kupfergehalte auch an nicht verfärbten Knochen feststellen (Pilgerzeichen).

4. Nachdem erhöhte Kupfergehalte ebenso mit schwärzlichen und erhöhte Mangangehalte auch mit Grünfärbungen einhergehen können, kann auf Grund der Verfärbung alleine nicht zwingend auf ein bestimmtes Element geschlossen werden.
5. Über die Bodenlagerung kommt es aus dem umgebenden Erdreich mit der Zeit zu einem (geringen) Kupfer- und einem stärkeren Manganeintrag in den Knochen. In welchem Maß diese Anreicherung über die Zeit ausfällt, lässt sich derzeit noch nicht beantworten.
6. Das Erscheinungsbild (Farbe, Intensität, Form etc.) einer grünlichen oder schwärzlichen Verfärbung an Knochen lässt keine Aussage über den entsprechenden Kupfer- oder Mangangehalt zu. So fallen stark kupferhaltige, eingefärbte Bereiche am Knochen unterschiedlich grün aus, manganhaltige Stellen ganz verschieden dunkelgrau bis schwarz. Nicht erkennbar ist, welche Minimalgehalte erforderlich sind, um den Knochen grünlich bzw. schwärzlich zu verfärben.
7. Das Verteilungsmuster von Kupfer und Mangan im Skelett ist annähernd gleich. Es spielt kaum eine Rolle, welcher Knochen für die Analyse verwendet wird. In der Spongiosa befindet sich allerdings tendenziell etwas mehr Kupfer und Mangan als in der Knochenkompakta.  
Der mittlere Gehalt im menschlichen Knochen beträgt nach einer Pilotstudie ( $n = 15$ ) für Kupfer 6,5 mg/kg, für Mangan 0,6 mg/kg. Unterschiede zwischen den Geschlechtern lassen sich nicht feststellen.

Da das Knochenmaterial verschiedenartigen äußeren Umständen und Rahmenbedingungen unterworfen war (Knochen mit und ohne Beigaben, unterschiedlichen Alters, bodengelagerte und nicht bodengelagerte Knochen, unterschiedliche geochemische und geologische Bedingungen am Fundort, Feuereinwirkung etc.), lassen sich bestimmte Interpretationsansätze nur andeuten. Viele Fragen sind noch offen und bedürfen weiterer Untersuchungen, die anhand eines gezielt ausgewählten, einheitlicheren Untersuchungsmaterials in eine bestimmte Richtung gehen könnten, so z.B. anhand der Fragestellung, inwieweit die Dauer der Bodenlagerung eines Knochens Einfluss auf den Mangan- oder Kupfergehalt hat, ab welchen Gehalten Kupfer oder Mangan eine Einfärbung an Knochen bewirken, oder aber welche anderen Elemente oder Verbindungen, wie z.B. wasserhaltige Nickel(II)-Salze,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oder  $\text{FeS}$ , ebenfalls noch in Frage kommen könnten, um Grün- oder Schwarzeinfärbungen an Knochen zu verursachen.

## 6. Literaturverzeichnis

- ADRIANO 1986 D. C. ADRIANO, Trace elements in the terrestrial environment (Berlin 1986).
- DAUM 2000 M. DAUM, Kupferzeit – eine eigene Epoche? In: B. MÜHLDFORFER/J. P. ZEITLER (Hrsg.), Mykene – Nürnberg – Stonehenge. Handel und Austausch in der Bronzezeit. Begleitbuch zur Ausstellung. Abhandl. Naturhist. Ges. Nürnberg (Nürnberg 2000) 23–42.
- FABIG 2002 A. FABIG, Spurenelementuntersuchungen an bodengelagertem Skelettmaterial. Validitätserwägungen im Kontext diagenetisch bedingter Konzentrationsveränderungen des Knochenminerals (Diss. Univ. Göttingen 2002).
- GRUPE/HERRMANN 1988 G. GRUPE/B. HERRMANN, Trace elements in environmental history (Berlin 1988).
- GRUPE 1992 G. GRUPE, Analytisch-chemische Methoden in der prähistorischen Anthropologie: Spurenelemente und stabile Isotope. In: R. MARTIN/R. KNUSSMANN (Begr.), Anthropologie: Handbuch der vergleichenden Biologie des Menschen = 4. Aufl. Lehrbuch Anthropologie (Stuttgart, Jena, New York 1992) 66–73.
- KEELEY et al. 1977 H. C. M. KEELEY/G. E. HUDSON/J. EVANS, Trace elements contents of human bones in various states of preservation. 1. The soil silhouette. *Journal Arch. Science* 4, 1977, 19–24.
- KYLE 1986 J. H. KYLE, Effect of post-burial contamination on the concentrations of major and minor elements in human bones and teeth – the implications for palaeodietary research. *Journal Arch. Science* 13, 1986, 403–416.
- LAMBERT et al. 1979 J. B. LAMBERT/C. B. SZPUNAR/J. E. BUIKSTRA, Chemical analysis of excavated human bone from middle and late Woodland sites. *Archaeometry* 21/2, 1979, 115–129.
- LAMBERT et al. 1983 J. B. LAMBERT/S. V. SIMPSON/J. E. BUIKSTRA/D. HANSON, Electron microscope analysis of elemental distribution in excavated human femurs. *American Journal Physical Anthr.* 62, 1983, 409–423.
- LAMBERT et al. 1984 J. B. LAMBERT/S. V. SIMPSON/J. E. BUIKSTRA/D. K. CHARLES, Analysis of soil associated with Woodland burials. In: J. B. LAMBERT, *Archaeological Chemistry III. Advances in Chemistry Ser. No. 205*, 97–113. American Chemical Society (Washington D. C. 1984).
- LAMBERT/GRUPE 1993 J. B. LAMBERT/G. GRUPE, Prehistoric human bone. *Archaeology at the molecular level* (Berlin 1993).
- MERTZ 1986 W. MERTZ, Trace elements in human and animal nutrition (<sup>3</sup>Orlando 1986).
- OTTO 2002 S. C. OTTO, Atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung von Kupfer und Mangan in grünlich und schwärzlich eingefärbtem Knochenmaterial verschiedener Epochen (Diss. Univ. Tübingen 2002).
- PAPPALARDO 1999 L. PAPPALARDO, A portable PIXE system for the in situ characterisation of black and red pigments in neolithic, copper age and bronze age pottery. *Nuclear instruments and methods in physics research section B beam interactions with materials and atoms* 150, 1–4, 576–580.
- PRICE 1989 T. D. PRICE, *The chemistry of prehistoric human bone* (Cambridge 1989).
- SANDFORD 1993 M. K. SANDFORD, *Investigations of ancient human tissue. Chemical analyses in anthropology* (Langhorne PA. 1993).
- SCHACHTSCHABEL et al. 1989 P. SCHACHTSCHABEL/H. D. BLUME/G. BRÜMMER/ K.-H. HARTGE/U. SCHWERTMANN, *Lehrbuch der Bodenkunde* (<sup>12</sup>Stuttgart 1989).
- SCHUTKOWSKI/HERRMANN 1996 H. SCHUTKOWSKI/B. HERRMANN, Geographical Variation of Subsistence Strategies in Early Mediaeval Populations of Southwestern Germany. *Journal Arch. Science* 23, 1996, 823–831.
- SCHUTKOWSKI/HERRMANN 1999 H. SCHUTKOWSKI/B. HERRMANN, Diet, Status and Decomposition at Weingarten: Trace Element and Isotope Analysis on Early Mediaeval Skeletal Material. *Journal Arch. Science* 26, 1999, 675–685.

- STEPHAN 1997 E. STEPHAN, Patterns of chemical change in fossil bones and various states of bone preservation associated with soil conditions. *Anthropozoologica* 25/26, 1997, 173–180.
- WAHL 1981 J. WAHL, Beobachtungen zur Verbrennung menschlicher Leichname. Über die Vergleichbarkeit moderner Kremationen mit prähistorischen Leichenbränden. *Arch. Korrb.* 11, 1981, 271–279.

### *Schlagwortverzeichnis*

Kupfer; Mangan; rezente Knochen; bodengelagerte Knochen; Graphitrohrofen- und Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (ASS).

### *Anschriften der Verfasser*

Prof. Dr. MATTHIAS GRAW  
Institut für Rechtsmedizin der Universität München  
Frauenlobstraße 7a  
80337 München  
E-mail: matthias.graw@rechts.medi.uni-muenchen.de

Dr. SEBASTIAN C. OTTO  
19, rue Vaucanson  
69001 Lyon  
Frankreich

Prof. Dr. FRITZ SCHWEINSBERG  
Hygiene-Institut der Universität Tübingen  
Eugenstraße 6  
71071 Tübingen

Priv.-Doz. Dr. JOACHIM WAHL  
Landesdenkmalamt Baden-Württemberg  
Archäologische Denkmalpflege  
Osteologie  
Stromeyersdorfstraße 3  
78467 Konstanz  
E-mail: Joachim.Wahl@lda.bwl.de