

Die Anwendung der Phosphatmethode auf einem mittelalterlichen Friedhof

Von K. Stoye, Quedlinburg

Die in der Stahl- und Düngemittelindustrie angewandte Methode zum Nachweis der Phosphorsäure (Molybdänblaumethode) wurde von O. Arrhenius auf Siedlungsplätze angewandt, d. h. es wurde der Boden in seiner Ausdehnung und Tiefe relativ und absolut zur Bodenart und seiner Umgebung auf seinen Phosphatgehalt untersucht. W. Lorch wandte diese Arbeitsweise auf dem Gebiete der Wüstungsforschung in Deutschland an. Verfasser untersuchte nach der gleichen Methode in den Jahren 1940—1942 das mittelalterliche Gräberfeld der Wüstung Groß-Sallersleben bei Quedlinburg.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure, besonders des Ackerbodens, gibt es eine ganze Reihe von Methoden, die teils nur mittels kostspieliger Apparaturen (z. B. das Phosphorsäuremeßgerät von Schuhknecht-Waibel der Fa. Zeiß-Jena) ausgeführt werden können, teils zu komplizierte Verfahren darstellen, als daß sie ohne viel Mühe erlernt oder durchgeführt werden können. Die Molybdänblaumethode ist eine Farbvergleichungsmethode. Ammoniummolybdat und ein Reduktionsmittel (Hydrochinon-Alkalisulfit) in verdünnter Schwefelsäure ergeben mit Phosphaten eine Blaufärbung der Lösung, deren Grad von dem Gehalt des Bodens an Phosphorsäure abhängig ist. Die genannte Lösung bezeichnet man als Entwickler. Die entstehenden Blaufärbungen werden nach Standardlösungen, die bestimmte Phosphatgehalte besitzen, geschätzt, und so entsteht eine Vergleichskala nach Farbeinheiten (FE). Der Phosphatgehalt wird also im Gegensatz zu den sonstigen bodenkundlichen Methoden nicht in mg P_2O_5 , sondern in Farbeinheiten angegeben. Zur Herstellung der Standardlösungen wird kristallisiertes Dinatriumphosphat, in dem Entwickler gelöst, benutzt. Die Lösung wird so hergestellt, daß 5 mg Dinatriumphosphat gleich 1 mg P_2O_5 gleich 20 Farbeinheiten sind. Alle niedrigen Farbwerte erhält man dann durch Verdünnen der Standardlösungen. Das Verhältnis mg P_2O_5 und FE ist keine lineare Funktion.

Der Ackerboden ist infolge der dauernden Bewirtschaftung bis zu der sog. Pflugsohle, d. h. bis zur Tiefe von 25—30 cm, phosphatreich; unter der Pflugsohle nimmt der Phosphatgehalt rasch ab, denn die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden ist außerordentlich gering, da die Phosphate durch die Bodenkolloidkomplexe in den beackerten Schichten festgelegt und nicht ausgewaschen

werden. Diese starke Sorption der Phosphate ist es denn auch, die uns Kunde gibt von Siedlungsplätzen und Grabstätten der vor- und frühgeschichtlichen Zeit. An allen Stellen, wo sich der Mensch längere oder kürzere Zeit aufhielt, entstanden durch seine Lebensweise, Wirtschaftsformen und Tätigkeit im Boden Phosphatanreicherungen, die wir heute durch die Molybdänblaumethode nachweisen können. Infolge der Holzfeuerung früherer Zeiten werden sich an vielen Stellen Phosphatanreicherungen zeigen, da z. B. Buchenasche einen P_2O_5 -Gehalt von 8,65 % und Eichenasche einen solchen von 3,46 % hat. Bei der Tierhaltung wird Entsprechendes zu beobachten sein, wobei die Arten der Haustiere den Grad der Anreicherung bestimmen. So hat z. B. der Harn des Schafes einen P_2O_5 -Gehalt von 2,0 g in 1 Liter, während dagegen bei Pferd und Rindvieh ein solcher von 0,5 g vorliegt. Der Mensch scheidet täglich ungefähr 6 g P_2O_5 aus. — Die lange vom Menschen und von Tieren besiedelten Gebiete haben infolgedessen einen hohen Phosphatgehalt, die nicht betretenen Gebiete dagegen einen außerordentlich niedrigen. Bei Beurteilung der Untersuchungsergebnisse muß natürlich die geologische Beschaffenheit des Bodens (Bodenart) berücksichtigt werden. Sandboden ohne irgendwelche Kolloidkomplexe hat den Farbwert Null, wie dies durch wiederholte Untersuchungen festgestellt wurde. Löß dagegen einen Farbwert von 12—14, Formsande der oberen Kreide bei Quedlinburg von 30—32, Waldboden 0—4, Ackerboden 20—25, Wüstungsstellen 40, vorgeschichtliche Burgen 30—50, mittelalterliche Burgen 20—65, Brandgräber 50—55 Farbeinheiten.

Wenn von verschiedenen Seiten (W. Hübner) kein Zusammenhang zwischen Bodenarten und Phosphatgehalt festgestellt werden konnte, so liegt dies an den bodenkundlichen Untersuchungsmethoden der Landwirtschaft, die von anderen Voraussetzungen hinsichtlich der Löslichkeit der Phosphate (Pflanzenernährung) ausgeht.

Die Keramik der Wüstung Groß-Sallersleben besteht hauptsächlich aus blaugrauen, klingend hart gebrannten Scherben des 13. und 14. Jahrhunderts. Irgendwelche Beigaben wurden in den Gräbern nicht gefunden. Die Skelette lagen in Ost-West-Richtung, der Kopf mitunter etwas erhöht, die Hände entweder gestreckt an den Körperseiten entlang oder selten über den Leib gewinkelt. Die Gräber liegen teils im Löß, teils im Sandstein der Kreideformation. Im Löß haben die Skelette eine größere Tiefenlage (bis 1,0 m) als im Sandstein (0,4 bis 0,7 m). Die flache Lagerung im Sandstein ist durch die nach der Tiefe zunehmende Härte des anstehenden Sandsteins bedingt. Der Löß überlagert in verschiedener Mächtigkeit den Sandstein. Der Übergang Löß — Sandstein wird meist durch eine Zone gebildet, deren Sandgehalt nach unten zunimmt. Diese Verhältnisse sind bei der Bestimmung des Phosphatgehaltes zu berücksichtigen.

Die Grabstellen im Sandstein heben sich schon an der Wand der Sandgrube,

die sich in dem Gräberfeld befindet, durch ihre Färbung ab. Die Grabstellen sind so schmal angelegt, daß der Bestattete gerade noch hineingelegt werden konnte. Selbst an der Stelle für die Kopflage wurde oft nur soviel Sand ausgehoben, daß der Kopf hineinpaßte. Diese Eintiefung der Grabstellen im Sandstein vereinfacht die Untersuchung des Gräberfeldes außerordentlich, da man dann schon an den Bohrproben sieht, ob man eine Grabstelle getroffen hat. Die Zuschüttung der Sandsteingräber geschah mit dem Gemenge Sand-Oberboden. Der damalige Oberboden hatte natürlich einen kleineren Phosphatgehalt als der heutige Ackerboden derselben Stelle. Infolge der Zuschüttung mit Sand-Oberbodenschollen — die Mächtigkeit des jetzigen Humusbodens beträgt nur 20—25 cm — findet sich dann in den Bohrproben an einigen Stellen eine nesterweise Erhöhung des Phosphatgehaltes. Hat also der Sand einen Phosphatgehalt von 0 bis 1 Farbeinheit, so steigt in den Nestern der Phosphatgehalt auf 8 Farbeinheiten entsprechend dem Phosphatgehalt des damaligen Oberbodens. Wird die Skelettlage erreicht, so hat der Phosphatgehalt seinen relativen Höchstwert erreicht (20 bis 24 FE). An verschiedenen Stellen der Skelette (Lunge, Leber, Darm usw.) wurden noch Erdproben entnommen und auf ihren Phosphatgehalt untersucht.

Löß ergab einen Phosphatgehalt von 12—14 FE. Nimmt der Sandanteil zu, so muß naturgemäß der Phosphatgehalt sinken. Der Ackerboden im Bereich des Gräberfeldes ergab 20 FE. Zu den Untersuchungen wurde ein Erdbohrstock mit Dezimetreinteilung benutzt. Die Proben wurden dezimeterweise auf ihren Phosphatgehalt untersucht. Von einem festgelegten Punkte aus wurden im Abstände von 25 cm sowohl in Ost-West- wie in Nord-Süd-Richtung Bohrungen vorgenommen. — Werden bei den Bohrungen Knochenteile heraufbefördert, so steigt der Farbwert natürlich sehr stark an. Es fanden sich Werte von 35 und mehr Farbeinheiten. Im Sand wurden dicht unter den Skeletten (5 cm) nur 1—3 FE gefunden; ein Beweis dafür, daß die Phosphatverbindungen an den Stellen der Skelette festgelegt und nicht ausgewaschen worden sind. An anderen Stellen wurde der anstehende Sandstein bis zu 1 m Tiefe unter dem Gräberfeld in Abständen von 10 zu 10 cm auf seinen Phosphatgehalt untersucht. Auch hierbei ergab sich, daß keine Phosphatverbindungen tiefer ausgewaschen worden waren.

Jede Bodenart (Sand, Löß, Mergel usw.) hat in bezug auf den Phosphatgehalt einen konstanten Farbwert (FE). Will ich also den wahren Farbwert (F_w) bekommen, durch den der konstante Bodenfarbwert (F_k) infolge Siedlungsstellen, Grabstätten, Brandgräber erhöht worden ist, so muß ich von dem relativen Farbwert (F_r) den Bodenfarbwert abziehen. Es ergibt sich: $F_r - F_k = F_w$.

Aus den Untersuchungen ergibt sich: Nach Durchstoßung des Humusbodens (20—25 cm) mit einem Farbwert von 20 Einheiten sinkt der Phosphatgehalt im Sandboden auf 1 FE oder, wenn Oberbodenschollen in die Grabstellen eingeworfen waren, beträgt der Farbwert 8. An der Skelettstelle springt der Farb-

wert auf 20 bis 24. Bei Lößboden mit einem Farbwert 14 bleibt dieser Farbwert bis zur Skelettlage mit 26 bis 30 FE. Schon geringe Mengen von Knochenteilen bringen eine wesentliche Erhöhung des Farbwertes. Dies macht die Feststellung der unterirdischen Phosphatverhältnisse noch offensichtlicher.

Gemäß der oben aufgestellten Gleichung ergibt sich bei einem Farbwert von 8 FE : 24 FE—8 FE = 16 FE oder bei dem Mittel aus Oberboden und reinem Sand $20 \text{ FE} - \left(\frac{0 + 8}{2}\right) \text{ FE} = 16 \text{ FE}$. Bei Lößboden oder sandigem Löß $26 \text{ FE} - 12 \text{ FE} = 14 \text{ FE}$ und $30 \text{ FE} - 14 \text{ FE} = 16 \text{ FE}$. Die Erhöhung des Bodenfarbwertes beträgt rund 14 bis 16 FE an den Skelettstellen. Durch die Phosphatmethode konnte so die gegenseitige Lage der Gräber mit einem Abstände von 1,15 bis 1,5 m festgestellt werden. Die Entfernung zwischen den Grabreihen war im Durchschnitt 1,5 m. Die Ausdehnung des Friedhofes beträgt 60 mal 60 m. Es fand sich an manchen Stellen nicht nur eine Gräberschicht vor, sondern es lagen zwei Schichten übereinander. Die Untersuchung des Gräberfeldes zeigt, daß man „von oben her“ die Stellen bereits festlegen kann, an denen eine Grabung Erfolg verspricht und so eine unnötige Geländegraberei erspart wird.

Das von W. Lorch behauptete Vorkommen von Kollagen (Gerüsteiweißstoffe der Knochen und Knorpel) konnte nicht gefunden werden. Bei diesem angeblichen Kollagen handelt es sich um kolloidchemische Erscheinungen bei dem Kochen der Lösungen. Kollagen kann sich infolge bakterieller und anderweitiger Einwirkung überhaupt niemals im Boden halten. Die Entscheidung der Frage, ob es sich um Kollagen handelte, geschah vom Verfasser mit Hilfe der bekannten Färbemethoden zum Nachweis von Kollagen. Wohl aber fand der Verfasser, daß in den Knochen steinzeitlicher Siedlungen das Kollagen erhalten geblieben ist.

Die Molybdänblaumethode kann infolge der Einfachheit manches leisten, doch wird es noch einiger Verbesserungen bedürfen, damit ein immer einwandfreies Arbeiten gewährleistet ist. Der grünliche Farbton, der bei manchen Proben auftritt, muß unbedingt vor der Farbwertschätzung durch minimale Erhöhung der Konzentration der Schwefelsäure beseitigt werden, da man sonst zu falschen Farbwertschätzungen kommt. Ist in den entnommenen Bodenproben viel Kalk enthalten, so wird ein Teil der Schwefelsäure dafür verbraucht und der Phosphatgehalt zu niedrig gefunden. Bei der Weiterentwicklung der Methode könnte man an die Benutzung von Hellige-Komparatoren mit Vergleichs-Standardfarbläsern denken. Vielleicht wäre auch eine kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach der Methode von Denigès angezeigt, um Proportionalität zwischen Phosphatmenge und blauem Farbton bei höherem Phosphatgehalt durch entsprechende Säuregrade usw. zu erreichen, was bei der Molybdänblaumethode leider nicht der Fall ist (s. Kurve bei W. Lorch — *Naturwissenschaften* 28 (1940), Seite 639).

Literaturnachweis

- O. Arrhenius, Die Phosphatmethode I und II. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, 14. Bd., A, 1929, S. 121—140, 185—194.
- W. Lorch, Methodische Untersuchungen zur Wüstungsforschung. Arbeiten zur Landes- und Volksforschung, Bd. 4, 1939.
Die siedlungsgeographische Phosphatmethode; in Naturwissenschaften 28, 1940, S. 633—640.
Ergebnisse der Untersuchungen Württembergischer Burgberge mittels der Phosphatmethode; in Naturwissenschaften 32, 1944, Heft 5/13, S. 99.
Arbeitsanweisung zur Durchführung der Phosphatmethode im Rahmen der vor- und frühgeschichtlichen Siedlungsforschung. 1941.
Neue Methoden der Siedlungsgeschichte; in Geographische Zeitschrift 45, 1939, S. 294—305.
Die Anwendung siedlungsstatistischer Methoden zur Analyse früherer Siedlungsbilder, am Beispiel der eisenzeitlichen Besiedlung des Albus; in Geographische Zeitschrift, 46, 1940.
- E. Fraendorf u. W. Lorch, Einfache Bodenuntersuchungen im Dienste der Vorzeitforschung; in Nachrichtenblatt für Deutsche Vorzeit, 16. Jg., 1940, S. 265—268.
- W. Hübner, Der Nährstoffgehalt der mecklenburgischen Böden und seine Abhängigkeit vom geologischen Untergrund und Klima. Diss. Berlin. 1940.
- P. G. Unna, Histochemie der Haut. 1928.
- A. Maljugin u. E. Chrenowa; in Journal für landwirtschaftliche Wissenschaften, 5, 1928, S. 429. Moskau. Referat in Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, 14. Bd., A, 1929, S. 319.
- Zeitschrift f. wissensch. Mikroskopie 57, 1491, S. 400—414.
Mikrokosmos 35, 1941/42, S. 136.