

Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte	80	S. 305 - 323	Halle (Saale)	1998
--	----	--------------	---------------	------

## **Zur Phosphatmethode in der Archäologie - Reflektometrische Bestimmung von Phosphat auf archäologischen Grabungen<sup>1</sup>**

Von Mechthild Klamm, Thomas Weber und Christian-Heinrich Wunderlich, Halle (Saale)

### Zur Geschichte der Phosphatmethode

Im Jahre 1931 stellte der schwedische Chemiker O. Arrhenius bei routinemäßigen Bodenuntersuchungen an einigen begrenzten Orten stark erhöhte Phosphatwerte fest. Er erkannte, daß diese erhöhten Phosphatkonzentrationen mit historischer menschlicher Siedlungstätigkeit in Zusammenhang stehen können<sup>2</sup>. O. Arrhenius wies damals schon auf die Bedeutung der Phosphatanalyse für die archäologische Prospektion hin. Dieser Gedanke wurde von W. Lorch 1939 aufgegriffen und in den Folgejahren für die Anwendung in der archäologischen Forschung ausgearbeitet und erprobt<sup>3</sup>.

Seit dieser Zeit wurde die Phosphatmethode sehr häufig als eine universelle archäologische Prospektionsmethode propagiert und angewandt. Besonders bekannt und verbreitet wurde die Phosphatmethode durch H. Gundlach, dessen Verdienst es war, eine einfache Feldmethode zu entwickeln, mit der der Archäologe direkt "vor Ort" Phosphatanalysen durchführen konnte<sup>4</sup>. Die Phosphatanalyse wurde damit erst weiträumig durchführbar, da man von aufwendigen und teuren Laboruntersuchungen entbunden war.

Intensiv hat sich R. Zölitz 1980 mit der Phosphatmethode beschäftigt. Sein Schwerpunkt lag dabei weniger auf der Verfeinerung der Meßmethodik als in der Entwicklung von Algorithmen, mit denen die Meßpunkte des Phosphatrasters im Rechner zu Varioграмmen umgesetzt werden konnten<sup>5</sup>. R. Zölitz beschäftigte sich außerdem mit den vertikalen Verlagerungsmechanismen der Bodenphosphatanreicherungen<sup>6</sup>.

Die Phosphatmethode wird heute weltweit immer wieder mit mehr oder weniger großem Erfolg angewandt<sup>7</sup>.

### Das natürliche Vorkommen von Phosphaten

Phosphate sind die Anionen bzw. korrespondierenden Basen der Phosphorsäuren; in unserem Falle interessieren hier vor allem die Orthophosphate als Anionen der Orthophosphorsäure  $H_3PO_4$ . Die Phosphate entstehen mit steigendem pH-Wert durch sukzessive Deprotonierung der Phosphorsäure. Spaltet Phosphorsäure ein Proton ab, so entsteht das Dihydrogen- oder primäre Phosphat  $H_2PO_4^-$ . Die Dihydrogenphosphate aller Metallionen sind löslich. Wird bei steigendem pH-Wert weiter deprotoniert<sup>8</sup>, so entsteht das Hydrogen- oder sekundäre Phosphat  $HPO_4^{2-}$ . Die Metallsalze des Hydrogenphosphates sind mit Ausnahme der leicht löslichen Alkalimetallsalze in Wasser schwer löslich. Wird weiter deprotoniert, so entstehen die tertiären Phosphate  $PO_4^{3-}$  (Abb. 1 und 2). Mit Aus-

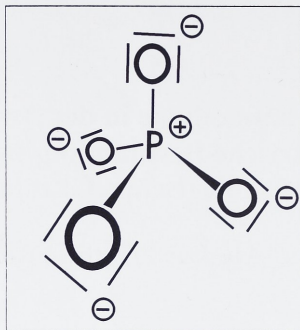


Abb. 1: Struktur des Orthophosphat-Anions,  $\text{PO}_4^{3-}$

nahme der Alkalisalze sind die Metallsalze der tertiären Phosphate in der Regel in Wasser praktisch unlöslich. Bei fallendem pH-Wert werden diese Phosphate wieder löslich, indem sie zu leichter löslichen primären Phosphaten oder (in stark saurem Milieu) zu Phosphorsäure protoniert werden.

Phosphat kommt in Form seiner Calcium-, Eisen- und Aluminiumsalze in der Natur in abbauwürdigen Phosphatlagerstätten vor. Daneben ist es in geringer Menge in Böden und Gesteinen verbreitet. Die Durchschnittswerte für Phosphatgehalte in Böden liegen zwischen 0,03 bis 0,2 %<sup>9</sup>. Phosphate sind für pflanzliches und tierisches Leben von essentieller Bedeutung. So wird z. B. der DNA-Strang durch Phosphorsäurediestergruppen zusammengehalten, Phospholipide sind für den Gehirnstoffwechsel wichtig, und das System Adenosindiphosphat/-triphosphat sorgt für die Energieübertragung im Organismus. Das Calciumphosphat Apatit  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  ist der mineralische Aufbaustoff des tierischen und menschlichen Knochens.

Mechanismus der anthropogenen Phosphatanreicherung im Boden und bodenkundliche Voraussetzungen für die archäologische Phosphatuntersuchung

Pflanzen nehmen Spuren des im Boden in geringer Menge vorhandenen Phosphates über die Wurzeln auf und reichern es an. Werden die Pflanzen wiederum von Tieren oder Menschen verzehrt, so findet eine weitere Phosphatanreicherung in deren Körper statt. Tierische Organismen sind sehr phosphatreich,  $\frac{2}{3}$  des Phosphates sind im Knochen gebunden<sup>10</sup>. Überschüssiges Phosphat wird vom tierischen und menschlichen Organismus in Harn und Kot ausgeschieden. Ein erwachsener Mensch scheidet täglich durchschnittlich 1 bis 2 g Phosphor über Niere und Darm aus<sup>11</sup>.

Die phosphathaltigen Ausscheidungen von Mensch und Tier sickern in den Boden ein und werden von Calcium-, Eisen- oder auch Aluminiumionen der Bodenbestandteile in wasserunlösliche Phosphate, wie z. B. Apatit oder Vivianit (Eisen(II)-phosphat), überführt und damit dauerhaft im Boden fixiert (Abb. 3). Auf diese Weise findet auf dem Weg über die Pflanze und den tierischen/menschlichen Organismus eine Phosphatanreicherung an den Stellen im Boden statt, an denen Ausscheidungen abgesetzt werden. Andere Quellen anthropogenen Bodenphosphates in Siedlungsräumen sind Speisereste, insbe-

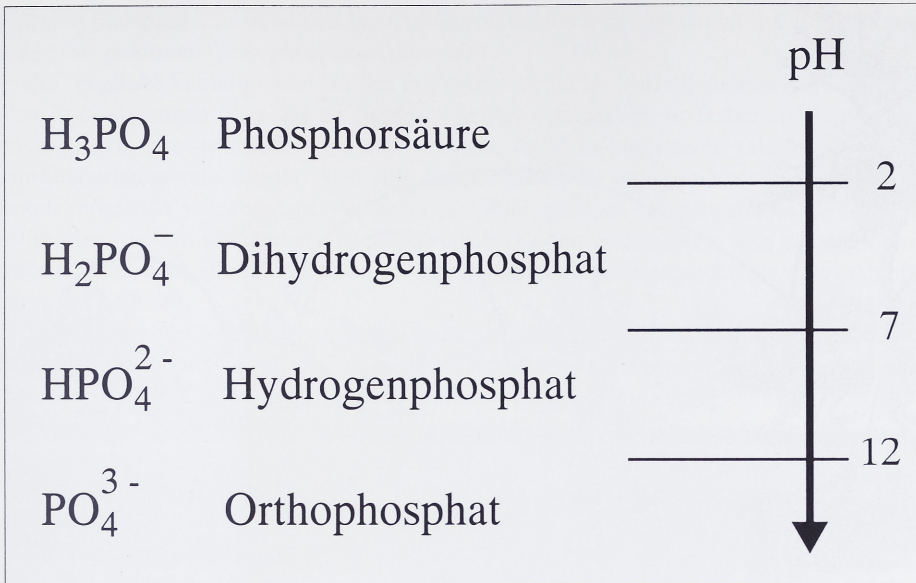


Abb. 2: Stabilitätsbereiche von Phosphorsäure und Phosphaten in Abhängigkeit des pH-Wertes

sondere tierische Speiseabfälle wie Fleischreste, in Lagerfeuern herabtropfender "Bratensaft" und die Ausscheidungen von in Ställen zusammengepferchten Tieren. Bereits in vorgeschichtlicher Zeit wurden landwirtschaftliche Flächen gelegentlich gedüngt und mit Phosphaten angereichert, indem man Stallmist o. ä. auf die Felder verbracht hat.

Eine Voraussetzung für die Phosphatanreicherung ist, daß der Boden genügend phosphatfixierende Metallionen (Calcium, Eisen, Aluminium) enthält. Außerdem darf der pH-Wert nicht zu niedrig sein, d. h. der Boden nicht sauer sein. Etwa bei einem pH-Wert von 5 und darunter werden die Phosphate protoniert, dadurch löslich und können dann im Laufe der Zeit durch Regenwasser ausgewaschen und verlagert werden. Die Bestimmung archäologischen Bodenphosphates ist daher nur in neutralen bis schwach basischen Böden sinnvoll.

#### Störender Einfluß durch landwirtschaftliche Düngergaben

Bei der Durchführung von Phosphatuntersuchungen auf heute landwirtschaftlich genutzten Böden ist zu bedenken, daß der Mensch seit dem 19. Jh. auf fast allen Ackerflächen Kunstdünger eingebracht und damit dem Boden Phosphate zugeführt hat. So kann es schwierig sein, moderne Phosphatanreicherungen von vorgeschichtlichen zu unterscheiden. Auch das Düngen mit Klärschlamm oder intensive Gülledüngung kann den Bodenphosphatgehalt stark erhöhen, einen weiteren Störfaktor können auch häufige Überschwemmungen mit phosphatbelasteten Gewässern (Waschmittel) darstellen.

Wenn Böden längere Zeit überdüngt werden, kann das dazu führen, daß überschüssiges Phosphat in den Unterboden unter die Pflugsohle verlagert wird, also genau in die

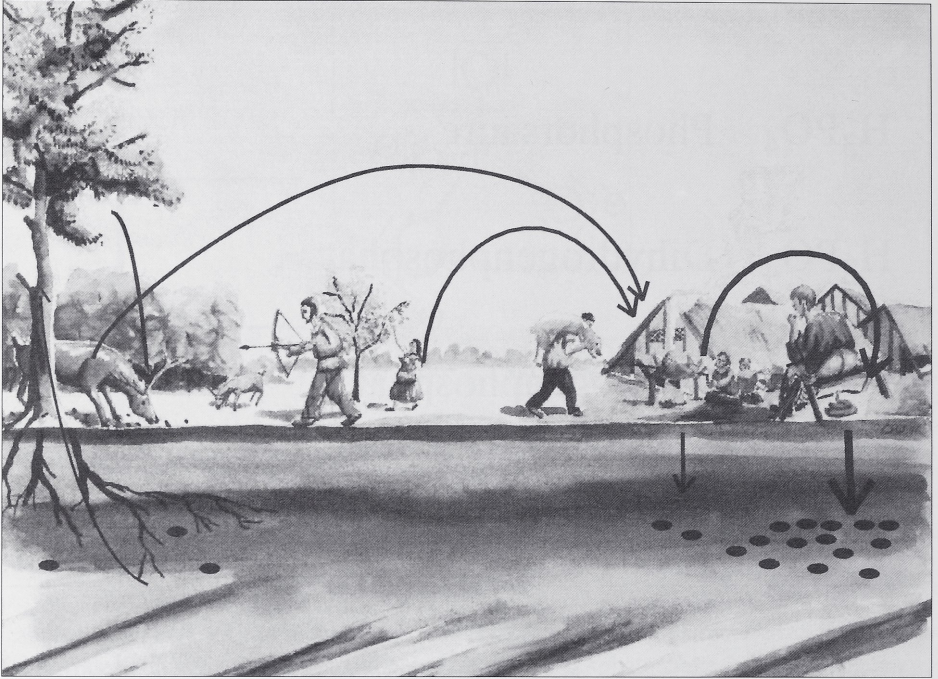


Abb. 3: Mechanismus der anthropogenen Anreicherung von Phosphat. Pflanzen nehmen das im Boden in geringer Konzentration weit verbreitete Phosphat auf. Das Phosphat wird in der Nahrungskette über Tier und Mensch langsam angereichert und an Siedlungsplätzen in konzentrierter Form wieder ausgeschieden. Die Phosphate dringen dort in den Boden ein und können durch die im Boden vorliegenden Calcium-, Eisen- oder Aluminiumionen in Form schwerlöslicher Orthophosphate über lange Zeiträume fixiert werden.

Bereiche, die archäologisch relevant sind. Während man sich heutzutage schon aus Kostengründen bemüht, nur so viel Dünger einzubringen, wie die Pflanzen auch benötigen - wobei sich die Aufnahme- und Umfällungsprozesse auf die Ackerkrume beschränken - wurde vor einigen Jahrzehnten der Einsatz von Dünger großzügiger bemessen ("viel hilft viel"). Man muß also befürchten, daß in vielen Böden eine erhöhte Phosphatkonzentration auf die moderne Düngung zurückzuführen ist.

Einige Autoren vertreten die These, man könne anhand der Art der chemischen Bindung des Phosphates entscheiden, ob es sich um rezentes oder historisches Phosphat handelt. Entsprechende Methoden, die auf eine fraktionierte Extraktion des Phosphates abzielen, sind auch ausgearbeitet und vorgeschlagen worden<sup>12</sup>. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, daß sich die unterschiedlichen im Boden fixierten Phosphate untereinander in einem komplizierten chemischen Gleichgewicht befinden. Die Lage des Gleichgewichtes wird von den aktuellen chemischen Bodenbedingungen bestimmt, insbesondere von pH-Wert, dem Eisen- und Calciumgehalt, der biologischen Aktivität im Boden etc. Die unterschiedlichen Bodenphosphate wandeln sich bei Veränderung der Bodenbedingungen unter Wiederherstellung des Gleichgewichtes ineinander um. Wird in den Boden z. B. ein lösliches, saures Phosphat in Form eines Kunstdüngers eingebracht, so wird sich das Gleichgewicht neu einstellen und das rezente Phosphat nicht mehr von archäolo-

gischem Phosphat unterscheiden lassen. Aus diesen Gründen erscheint nur die Bestimmung des gesamten Orthophosphates sinnvoll.

Um mögliche Fehlerquellen bei der Probenentnahme im Vorfeld auszuschließen, sind also Erkundigungen über das zu beprobende Areal einzuziehen. Dabei ist vor allem wichtig, daß man in Erfahrung bringt, wie das Areal in den letzten Jahrzehnten oder Jahrhunderten genutzt wurde. Auskunft darüber geben die topographischen Karten, von denen möglichst verschiedene Ausgaben zu Rate gezogen werden sollten. Weiterhin sollte man - sofern vorhanden - auch historische Karten heranziehen, also alles Kartenmaterial oder auch schriftliche Quellen, aus denen die Nutzungsgeschichte eines Areals hervorgeht.

Da, wie bereits ausgeführt wurde, bei heutigen landwirtschaftlich genutzten Böden der Phosphatgehalt der Ackerkrume durch die Düngergaben geändert wurde, ist auf jeden Fall eine Beprobung im ungestörten Unterboden vorzunehmen. Der Pflughorizont hat heute eine Mächtigkeit von durchschnittlich 30 cm. Es ist aber zu bedenken, daß je nach Bodenbeschaffenheit der Ap-Horizont eine größere Mächtigkeit aufweisen kann, so bei Tiefumbruchböden, oder wenn zur Auflockerung des Untergrundes ein Bodenmeißel verwendet wurde. Der Einsatz von Dampfplügen im 19. und 20. Jh. führte ebenfalls zur Vertiefung des Pflughorizontes. Man muß daher auf jeden Fall klären, welche größte Tiefe bodenbearbeitende Maßnahmen in Anspruch genommen haben, damit die Beprobung darunter vorgenommen werden kann. Auch bei erkennbaren Auftragshorizonten ist zunächst deren Genese zu klären.

Bisherige Phosphatserienanalysen haben ergeben, daß man gute Kartierungsergebnisse, da am wenigsten durch moderne Änderungen verfälscht, in Waldgebieten erzielen kann. Oftmals sind in den Waldgebieten Reste von Siedlungen oder Altfluren erhalten. Der Einsatz von Phosphatuntersuchungen hilft hier, Gebiete mit anthropogener Tätigkeit zu kartieren und voneinander oder vom nicht genutzten Bereich abzugrenzen. So hat P. Grimm<sup>13</sup> die Phosphatmethode in der Wüstung Hohenrode, Ldkr. Sangerhausen, die unter Wald liegt, mit Erfolg angewendet.

### Störungen durch Erosion und Bodenverlagerung

Die moderne Landwirtschaft hat häufig ehemals vorhandene Reliefunterschiede weitgehend eingeebnet, so daß z. B. schwache Eintiefungen mit kolluvialen phosphathaltigem Oberbodenmaterial verfüllt nicht ohne weiteres zu erkennen sind. Dies gilt auch für Hangfußbereiche oder Talauen. Bei einer Analyse solcher Horizonte erhält man höhere Phosphatwerte, die jedoch nicht auf vorgeschichtliche Siedlungsvorgänge zurückzuführen sind. Bei Zweifeln ist zu empfehlen, ein Bodenprofil zur Bestimmung der Untergrundverhältnisse aufzugraben, um beispielsweise zu erkennen, ob Bodenab- oder -auftrag stattgefunden hat, der zu einer Änderung der Phosphorgehalte geführt hat.

Auf Geländekuppen hat oftmals ein Bodenabtrag in solchem Umfang stattgefunden, daß Siedlungshorizonte weitgehend erodiert sind. Die Reste lassen sich mit der Phosphatmethode in der Regel nicht erfassen. Vorsicht ist geboten an Unterhängen oder in Senken, weil hier phosphathaltige kolluviale Ablagerungen Siedlungsareale vortäuschen können, die gar nicht vorhanden sind (Abb. 4).

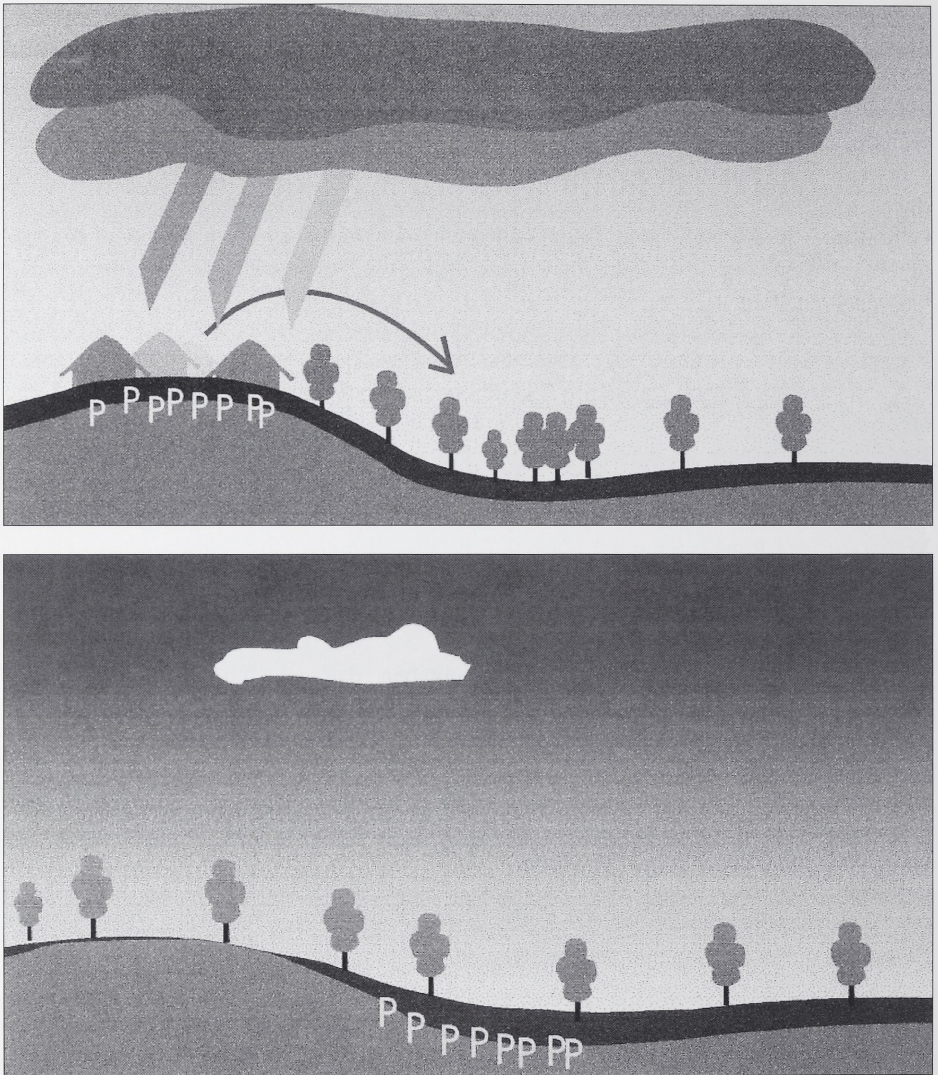


Abb. 4: Störung der Ergebnisse mittels Phosphatmethode durch Erosion: Phosphathaltige Bodenverlagerungen täuschen eine Siedlung vor, die es nie gegeben hat.

#### Die richtige Probennahme

Allgemeine Regeln für eine Probennahme der bei der Phosphatmethode in der Art, wie "man entnehme die Proben mit einem Bohrstock aus einer Tiefe von 30 cm und im Abstand von einem halben Meter" kann es aus verständlichen Gründen nicht geben.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, sollte grundsätzlich eine archäologische Phosphatuntersuchung immer von einer genauen Klärung der bodenkundlichen

Verhältnisse begleitet sein. Wirklich empfehlenswert erscheinen daher vor allem Phosphatuntersuchungen an bereits ergrabenen Schnitten oder Flächen, so daß man die Phosphatproben wirklich sicher vom "historischen" Boden entnehmen kann und nicht "blind" vermeintlich relevante Proben aus Kolluvium oder dem C-Horizont entnimmt.

Bei einer großräumigen Phosphatuntersuchung ist auf wechselnde Bodenverhältnisse zu achten, da z. B. die Phosphat-Gehalte von Löß- und Sandböden wegen der unterschiedlichen Verlagerungs- und Fixierungsvorgänge nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können.

#### Einfluß der Fragestellung auf die Probennahme (Rasterweite)

Bei der Durchführung einer Phosphat-Serien-Untersuchung mittels einer Feldmethode ist zunächst zu überlegen, welche Fragestellung geklärt werden soll und welches Probenraster notwendig ist. Dieses läßt sich gegebenenfalls noch verdichten. Auf jeden Fall ist es für die spätere Nachvollziehbarkeit der Untersuchungen wichtig, die Probenentnahmestellen sorgfältig zu kartieren, ein Profil aufzunehmen und alles zu protokollieren. Außerdem muß als Vergleichsbasis ein in der Nähe befindliches Areal/Profil beprobt werden, das die gleichen Bodenverhältnisse aufweist, in dem aber keine Veränderungen des Phosphat-Gehaltes stattgefunden haben.

Eine kleinräumige Untersuchung, wie zum Beispiel im Bereich einer Grabungsfläche, hat den Vorteil, daß man leichter die zu beprobenden Horizonte unterscheiden und einen direkten Zusammenhang zwischen archäologischem Befund und Phosphat-Gehalt erkennen kann.

Für großräumige Untersuchungen läßt sich mittels eines Handbohrgerätes Probenmaterial aus dem Unterboden ziehen, um daran die Phosphat-Gehalte zu bestimmen. Eine solche Methode wird angewandt, um z. B. im Vorfeld von archäologischen Ausgrabungen oder bei archäologischen Prospektionen relevante Bereiche zu ermitteln. Aber auch hier benötigt man genaue Kenntnisse über die Bodenverhältnisse, um die im Bohrgerät erfaßten Horizonte genau anzusprechen und bestimmen zu können.

Man kann auch Profile aufgraben und beproben, um über die Messung der Phosphat-Tiefenverteilung evtl. vertikal verlagertes anthropogenes Phosphat zu verfolgen.

#### Archäologische Aussagemöglichkeiten der Phosphatmethode

Wenn die oben genannten Bedingungen eingehalten und die angeführten Einschränkungen bedacht werden, kann eine Phosphatuntersuchung durchaus wertvolle archäologische (Zusatz-)Informationen liefern. Grundsätzlich sollte man allerdings bedenken, daß eine Phosphatuntersuchung für sich allein niemals eine sichere archäologische Informationsquelle ist, sondern immer erst im Zusammenhang mit anderen archäologischen Befunden aussagefähig ist.

Sowohl großräumige Phosphatkartierungen als auch kleinräumige, engmaschige Untersuchungen sind sinnvoll. Bei großräumigen Messungen kann man z. B. Informationen über die Lage von Wüstungen erhalten, auch landwirtschaftliche Anbauflächen in der Umgebung von Siedlungen können manchmal noch durch leicht erhöhte Phosphat-

werte gegenüber nicht genutzten Flächen abgegrenzt werden. Kleinräumigere Untersuchungen können Informationen über die Nutzung von Wohn- und Stallbauten liefern<sup>14</sup>, während man mit kleinsträumigen Untersuchungen Abfall- und Fäkalienrampen lokalisieren kann. Die "Maschenweite" der Probeentnahmepunkte sollte den Dimensionen des untersuchten Objektes und den erwarteten Informationen angepaßt sein. Allgemeingültige Empfehlungen lassen sich nicht aussprechen. Abgesehen von horizontalen Phosphatprofilen lassen sich auch vertikale Phosphatprofile anfertigen, um z. B. unterschiedliche übereinanderliegende Besiedlungsphasen zu untersuchen. W. Lorch stellte anfangs hauptsächlich eindimensionale Phosphatprofile her<sup>15</sup>, heute fertigt man vorwiegend zweidimensionale Phosphatflächenkartierungen an. Es sind auch dreidimensionale Phosphatkartierungen möglich und sinnvoll<sup>16</sup>, jedoch in der Regel wegen der vielen anfallenden Meßwerte sehr aufwendig.

Es ist in der Literatur immer wieder die Rede davon gewesen, man könne mittels der Phosphatmethode Leichenschatten und sogar die genaue Lage einer vergangenen Leiche lokalisieren<sup>17</sup>. Dem ist entgegenzuhalten, daß, wenn Knochen bereits vergangen sind, die Bedingungen für eine Phosphatfixierung im Boden nicht gewährleistet waren. Das Verschwinden von Knochen ist auf eine saure Hydrolyse des Apatits und auf eine weitgehende Mobilisierung des Phosphates zurückzuführen. Schon gar nicht kann man, wie gelegentlich vertreten<sup>18</sup>, auch noch davon ausgehen, daß sich unter solchen Umständen noch Reste der Hirnsubstanz oder des Magen-Darmtraktes durch erhöhte Phosphatwerte hervorheben<sup>19</sup>.

#### Zur Technik der Phosphatanalyse auf archäologischen Grabungen

Die bisher angewandten Methoden zur Bestimmung von archäologischem Phosphat lassen sich in zwei Gruppen einteilen: zum einen die relativ aufwendigen, dafür aber ziemlich genauen Labormethoden und die ungenauen, schlecht reproduzierbaren, dafür aber "vor Ort" schnell durchführbaren Feldmethoden.

Allen Analysetechniken liegen quantitative, phosphatspezifische Farbreaktionen zugrunde. Die Intensität der Färbung ist der Phosphatkonzentration proportional. Die Unterschiede der Feld- und Labortechniken bestehen in der Art von Auswertung bzw. Messung der Farbreaktion und der Art ihrer Erzeugung.

Eine sehr empfindliche Farbreaktion auf Phosphat ist die Phosphormolybdänblau (PMB)-Reaktion. Phosphat bildet in saurer Lösung in Gegenwart von Molybdaten große Heteropolyanionen, bei denen ein zentrales Phosphoratom von einer "clusterartigen" Hülle aus 12 Molybdateinheiten umgeben ist<sup>20</sup>. Dieses Molybdato-phosphat ist charakteristisch gelb gefärbt. Allerdings ist die Färbung nicht intensiv genug, um geringe Mengen von Phosphat damit bestimmen zu können. Das Molybdato-phosphat läßt sich jedoch mit relativ schwachen Reduktionsmitteln bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung zum intensiv gefärbten Phosphormolybdänblau reduzieren<sup>21</sup>. Als Reduktionsmittel wird meistens Ascorbinsäure verwendet<sup>22</sup>. Die Phosphormolybdänblau-Reaktion ist die Basis eines großen Teils der quantitativen Phosphatbestimmungsmethoden<sup>23</sup>.

Eine weitere, gelegentlich zu quantitativen Phosphatmessungen verwendete Farbreaktion ist die Vanadat-Molybdät-(VM-)Reaktion. Hier bildet Phosphat mit Molybdät in Anwesenheit von wenig Vanadat ein intensiv orangegelb gefärbtes Heteropolyanion, dessen Färbung quantitativ ausgewertet werden kann.



## Labormethoden<sup>24</sup>

Als Farbreaktion dient hier in der Regel entweder die PMB-Reaktion<sup>25</sup> oder die VM-Reaktion<sup>26</sup>. Die Bodenproben werden mit Säuren (meistens Schwefel- oder Salpetersäure) extrahiert und in einer Glasküvette definierten Volumens die Farbreaktion durchgeführt. Die Küvette wird im Photometer durchstrahlt und die Intensität der Färbung gemessen, woraus die Konzentration des Stoffes errechnet werden kann<sup>27</sup>. In älteren Methoden, so denen von W. Lorch, wird allerdings nicht ein Photometer benutzt, sondern die Konzentration durch Augenabgleich mit Vergleichslösungen bekannter Konzentration ermittelt<sup>28</sup>.

Die Genauigkeit der photometrischen Phosphatbestimmung im Labor ist bei weitem mehr als ausreichend. Es können Phosphatmengen mit einer Genauigkeit von ca. 3 % bestimmt werden<sup>29</sup>.

## Spot-Test-Verfahren von H. Gundlach als Feldmethode

H. Gundlach hat in den 60er Jahren eine Feldmethode entwickelt, mittels derer ohne aufwendige Laboruntersuchungen direkt vor Ort der ungefähre Phosphatgehalt abgeschätzt werden kann<sup>30</sup>. Sein Spot-Test-Verfahren basierte auf der Phosphormolybdatblau-Reaktion. Dazu wird eine grob mit dem Taschenmesser portionierte Bodenprobe auf ein Stück Filterpapier plaziert. Die Probe wird anschließend mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniummolybdat und Salpetersäure beträufelt, nach 30 Sekunden gibt man einige Tropfen Ascorbinsäurelösung dazu. Auf dem Filterpapier bildet sich um die Probe herum nach einiger Zeit je nach Phosphatgehalt ein mehr oder weniger stark ausgeprägter blauer Ring aus Phosphormolybdänblau. Nach einem fünfstufigen Kriterienkatalog wird der subjektive Farbeindruck ausgewertet ("geringe Blaufärbung, starke Blaufärbung, Blaufärbung noch stärker" etc.)<sup>31</sup>. Das Gundlachverfahren stellt derzeit die einzige praktikable Feldmethode dar und wurde bis heute immer wieder empfohlen und praktiziert<sup>32</sup>. Es ist jedoch mit einigen Nachteilen behaftet: Es ist extrem ungenau, und vor allen Dingen sehr schlecht reproduzierbar. Erhebliche Fehlerquellen bestehen schon in der willkürlichen Probennahme mit Augenmaß und Taschenmesser. Die Auswertung des Resultates verläuft über ein subjektives Farbempfinden ohne Vergleichsstandards. Viele zufällige Parameter beeinflussen Intensität und Ausbreitung des Fleckes: So hängt die Ausbreitung des Fleckes nicht nur von dem Phosphatgehalt der Probe ab, sondern auch von der Feuchte der Probe, der Ausdehnung der Probe auf dem Papier, der Saugfähigkeit der Probe, dem Saugverhalten des Papiers und der Unterlage des Papiers.

Wie genau muß ein chemisches Verfahren zur Phosphatbestimmung für archäologische Zwecke sein ?

Ein bislang in der Literatur kaum behandeltes Problem ist die Technik der Probennahme und die Bezugsgröße, auf welche sich die gemessene Phosphatquantität eigentlich beziehen sollte.

Die eigentlich für die Archäologie relevante Größe ist der Phosphateintrag pro Bodenfläche. Das Problem beginnt schon am Zeitpunkt des anthropogenen Phosphateintrages. Je nach chemischer Bodenbeschaffenheit, Saugfähigkeit, Bodenverdichtung etc. dringen phosphathaltige Ausscheidungen unterschiedlich tief in den Boden ein und sorgen damit für unterschiedliche Phosphatkonzentrationen im Bodenvolumen.

Das nächste Problem ist die Probenentnahme. Wenn man schon keine Phosphatmenge pro Fläche messen kann, so sollte man zumindest die Phosphatkonzentration bezogen auf das Bodenvolumen messen. Die Entnahme eines definierten Volumen-Bodens ist aus verständlichen Gründen nicht einfach. In der Regel wird der Phosphatgehalt des Bodens in den bisher angewandten Verfahren auf das Trockengewicht der Probe bezogen<sup>33</sup>. Dies vernachlässigt die Tatsache, daß Böden mit unterschiedlichem spezifischem Gewicht und Feuchte bei gleicher Phosphatvolumenkonzentration unterschiedliche Ergebnisse im Phosphatgehalt pro Trockengewicht liefern.

Daraus geht eigentlich hervor, daß die "genauen" Labormethoden eigentlich nur eine Genauigkeit vortäuschen. Die Bestimmung von archäologischen Phosphatkonzentrationen ist daher nur im Genauigkeitsbereich von Größenordnungen sinnvoll, eine "Genauigkeit" etwa unter 30 % anzustreben wäre eigentlich unwissenschaftlich. Semiquantitative chemische Phosphatbestimmungsmethoden erscheinen daher eigentlich völlig ausreichend. Des weiteren sollte man anstreben, daß die Proben in Form von halbwegs definierten Bodenvolumen und nicht nach Trockengewicht entnommen und portioniert werden.

#### Reflektometrische Phosphatbestimmung auf archäologischen Grabungen

Die im folgenden vorgestellte Methode basiert, wie der Gundlach-Test, auf der Phosphormolybdänblaureaktion. Sie ergibt jedoch reproduzierbare und genauere Ergebnisse, und kann trotzdem wie der Gundlach-Test von chemisch nicht geschulten Kräften im Gelände ausgeführt werden.

Die Ergebnisse dieser neuen Feldmethode können als Endergebnis direkt in die archäologische Kartierung eingehen. Eine nachfolgende Laboruntersuchung der Bodenproben ist in der Regel nicht mehr erforderlich.

Auf einen Teststreifen wird die mit Salpetersäure/Molybdänsäurelösung aufgeschlossene Bodenlösung gegeben, wo sie mit den im Teststreifen enthaltenen Reagenzien die Phosphorbolybdänblaureaktion hervorruft<sup>34</sup>. Die Färbung wird dann allerdings nicht wie im Gundlachschen Tüpfeltest mit dem Auge verglichen, sondern mit einem Reflektometer gemessen. Das Reflektometer berechnet aus der gemessenen Remission automatisch die Phosphatkonzentration und zeigt sie digital an. Dieses halbquantitative Verfahren ist relativ genau, der Fehler liegt hier im Bereich von ca. 10 bis 20 %. Der Meßbereich in dem hier vorgestellten Verfahren liegt zwischen 200 bis 4 800 mg/l, kann aber durch Verdünnen oder Konzentrieren der Lösungen beliebig nach oben oder unten erweitert werden. Die Meßzeit liegt bei etwa 2 bis 3 Minuten pro Probe (Abb. 5).

Benötigte Geräte, Werkzeuge und Chemikalien:

- pH - Teststreifen,
- Reflektometer RQ-Flex, Fa. Merck,
- Reagenz-Set "Reflektquant"-Phosphat (Teststreifen, Meßbecher), Fa. Merck,

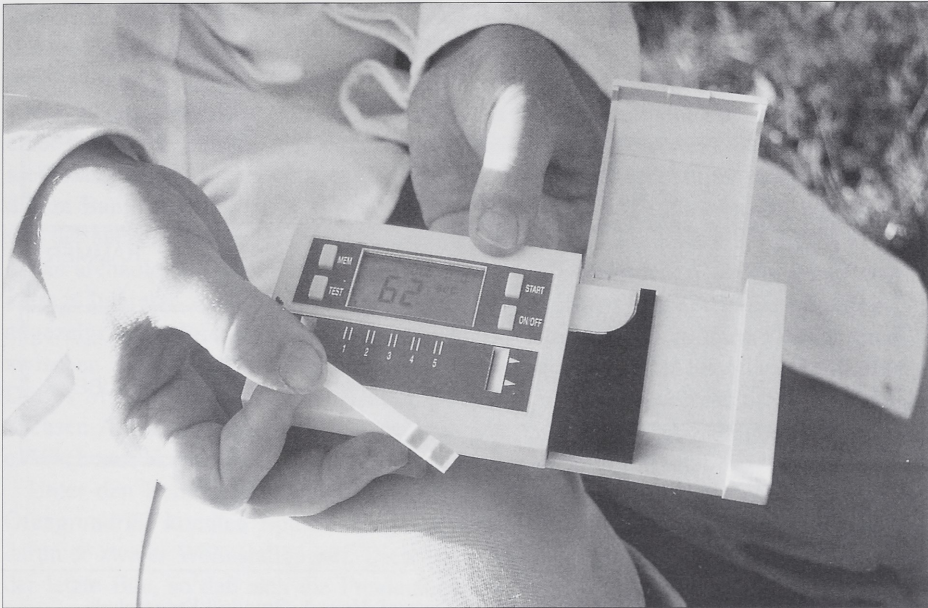


Abb. 5: Das Reflektometer RQ-Flex

- Aufschluß- und Reagenzlösung: 5 g Ammoniumheptamolybdat, 25 ml 65 % Salpetersäure, mit Wasser aufgefüllt auf 100 ml<sup>35</sup>,
- destilliertes Wasser,
- Muldenplatte: eine Platte mit einer oder mehreren eingetieften, ca. 0,25 ml fassenden runden Mulden (kann z. B. aus Kunststoff, Metall oder Holz selbst hergestellt werden),
- 1 ml-Spritze,
- Gebrauchsanweisung.

Zur Durchführung:

1. Prüfen der Vorbedingung: Ist der Boden nicht zu sauer?  
 Von dem zu beprobenden Grabungsfeld werden drei bis vier repräsentative Bodenproben genommen, befeuchtet, und mit dem pH-Teststreifen wird der pH-Wert bestimmt. Liegt der pH-Wert bei 5 oder darunter, so ist die weitere Phosphatbestimmung nicht mehr sinnvoll.
2. Probennahme  
 Zunächst werden alle Bodenproben eingesammelt, in die Muldenplatte eingestrichen und leicht angedrückt.
3. Meßverfahren  
 Die Bodenprobe wird der Muldenplatte entnommen und in den Meßbecher gegeben. Man schlämmt die Probe mit ca. 7 ml Wasser auf und gibt sodann 1 ml der Aufschluß- und Reagenzlösung zu (Ammoniummolybdat in verdünnter Salpetersäure, Rezeptur s. oben). Nach einer Wartezeit von ca. 1-2 Minuten füllt man den Meßbecher mit destilliertem Wasser auf 10 ml auf und wartet, bis sich die größte Menge des Bodens auf dem Grund abgesetzt hat. Der Rest erfolgt, wie in Gebrauchsanweisung Reflektometer

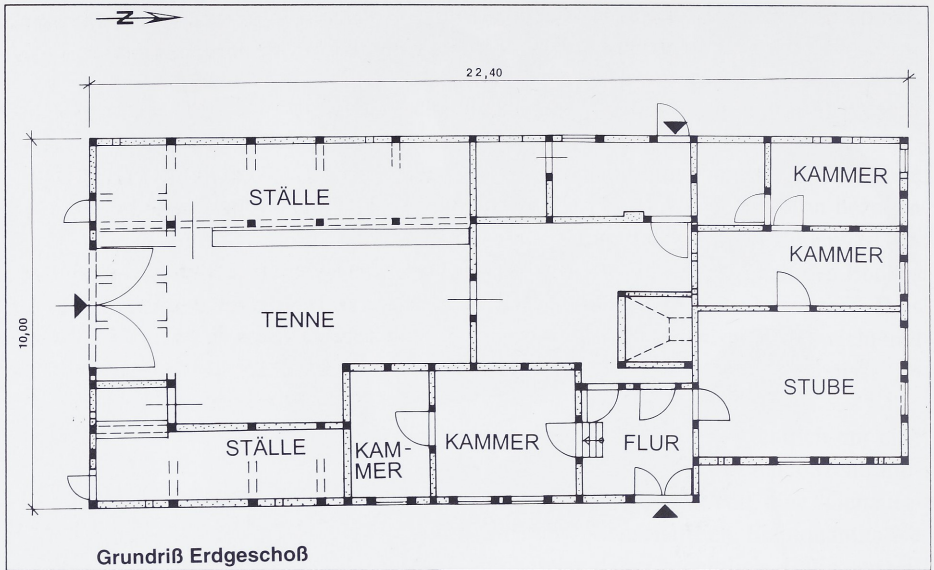


Abb. 6: Maxdorf, Ldkr. Altmarkkreis Salzwedel, Haus 4, Grundriß Erdgeschoß

angegeben: Anfangs (einmaliges) "Programmieren" des RQ-Flex durch Einziehen des Barcodes, Start drücken, Teststreifen in die Lösung eintauchen (2 Sekunden), 90 Sekunden warten, Teststreifen in Gerät schieben und Meßwert ablesen.

#### 4. Auswertung

Der am Gerät abgelesene Meßwert gibt den Phosphatgehalt in mg/l der gemessenen Lösung an. Wird dieser Wert mit dem Faktor 40 multipliziert, so erhält man den Phosphatgehalt des Bodens in mg/ml.

#### 5. Verdünnen (wenn Meßwert zu hoch liegt)

Liegt der Meßwert zu hoch (Anzeige des Gerätes "HI"), so wird die Probelösung verdünnt und die Messung wiederholt: Mit beiliegender Spritze nimmt man dazu von der Lösung 1 ml ab, der Meßbecher wird gespült, die 1 ml Lösung hineingegeben, 1 ml Reagenzlösung zugesetzt und mit dest. Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Sodann kann eine erneute Messung durchgeführt werden. Den Anzeigewert multipliziert man danach mit dem Faktor 10 (bzw. mit Faktor 400, um mg/l Boden zu erhalten).

Das vorgestellte Verfahren ist bereits an Bodenproben mit bekanntem Phosphatgehalt (Kontrolle mit üblicher photometrischer Bestimmung) getestet worden, außerdem wurden auf einem Stadtgrundstück in Nachbarschaft des Landesmuseums für Vorgeschichte in Halle (Saale) Studien zur Geländetauglichkeit unternommen. Dabei zeigten sich die hinreichende Genauigkeit des reflektometrischen Verfahrens sowie seine grundsätzliche Brauchbarkeit im Gelände. Die anschließende Erprobungsphase auf archäologischen Grabungen in Sachsen-Anhalt dauert noch an. Im folgenden sollen exemplarisch bisherige Erfahrungen mit der Phosphatanalyse an archäologischen Befunden in Sachsen-Anhalt beschrieben werden. Bei den damals angewandten Analysemethoden handelte es sich ebenfalls um halbquantitative Varianten der Phosphormolybdänblau-Methode.

## Praktische Erfahrungen mit der Phosphatmethode in Sachsen-Anhalt: Die fünfhundert-jährige Geschichte eines altmärkischen Wohnstallhauses

Anlaß zu einer Erprobung der Brauchbarkeit der Phosphatmethode bot die Untersuchung einer Hausstelle in Maxdorf, Ldkr. Altmarkkreis Salzwedel, von der das Bauwerk - ein niedersächsisches Wohnstallhaus - ins Freilichtmuseum Diesdorf umgesetzt wurde. Für diesen Bau, bis 1968 bewohnt und bis zur Versetzung 1987 (teil-)genutzt, lag ein Plan vor, der auch die (letzte) Nutzung ausweist (Abb. 6).

Die archäologische Untersuchung war erforderlich geworden, nachdem eine Bauvoranfrage Interesse an einer erneuten Bebauung des Geländes (mit einem Einfamilienhaus) angezeigt hatte. Wissenschaftlich war die Frage nach einer möglichen Platzkontinuität zwischen älteren und jüngeren Wohnstallhäusern im Bereich des historischen Rundling-Dorfes Maxdorf zu beantworten. Die Grabung wurde vom Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt (LfA) unter Mitarbeit des Vereins "Junge Archäologen der Altmark e. V." (Leiter H. Bock) im Juni 1996 begonnen und 1997 fortgesetzt.

Unter den Relikten der jüngsten Bauphase (Geschiebesteinfundamente, Lehmtenne, Ofengrundriß) konnten Spuren zumindest dreier Vorgängerbauten lokalisiert werden, darunter zweier Wohnstallhäuser. Diese älteren Häuser waren jeweils etwas kleiner als der letzte Bau, so daß sich die Fundamentpackungen ihrer Außenwände innerhalb der letzten Konstruktion befanden. Zum Teil konnten mit diesen Phasen Lehmtennen in Zusammenhang gebracht werden, die sich nur jeweils einen bis drei Zentimeter unter den jüngeren Fußböden befanden. Die Auffüllschichten enthielten unerwartet aussagefähiges archäologisches Material: von der Scherbe des "VEB Weimar Porzellan" bis zur spätmittelalterlichen blaugrauen Keramik.

Der Zweck der Anwendung der Phosphatmethode bestand in Maxdorf gewissermaßen in einer kontrollierten Überprüfung der Rückschlüsse, die bei archäologischen Untersuchungen frühgeschichtlicher Großbauten aus der Verteilung der Phosphatwerte gezogen worden waren. Derartige Forschungen sind z. B. im Nordseeküstengebiet durch W. H. Zimmermann<sup>36</sup> durchgeführt worden. Für den mitteldeutschen Raum hatte die Hausforschung das Auftreten der Wohnstallhäuser erst in den Übergang vom Mittelalter zur Neuzeit an datiert. Im Jahre 1984 wurde in Püggen, Ldkr. Altmarkkreis Salzwedel, jedoch durch Beobachtung der Profile eines Erdgasleitungsgrabens ein in einen Hang eingeschnittener Befund entdeckt, der sich als etwa 15 m x 7 m großer Hausgrundriß mit einer Längsachse annähernd in Nord-Süd-Richtung erwies<sup>37</sup>.

Die ungewöhnliche Größe dieses (durch wenige Scherbenfunde in die Zeit vom 7. bis zum 9. Jh. datierten) Befundes legte die Vermutung nahe, daß es sich hier um ein Wohnstallhaus handelte. Für eine funktionale Differenzierung innerhalb des Hausgrundrisses ergaben sich verschiedene Anhaltspunkte. Zahlreiche Feldsteine an der abschüssigen Ostseite, aber auch im Inneren des Befundes, belegten nicht nur die charakteristische Geschiebepackung als Basis des Schwellenbaues (massiert auftretend vor allem dort, wo die Gehängelage eine dicke Packung erforderlich machte), sondern auch einen Inneneinbau, für den solche Steine gebraucht wurden: Es handelte sich um einen Kuppelofen, wie er gerade für die frühgeschichtliche Altmark in vergleichbarer Weise des öfteren bezeugt ist<sup>38</sup>. Die Existenz dieses Kuppelofens wird dank des vergleichsweise massierten Auftretens von Steinen im Südostteil des Planums<sup>39</sup>, dabei - auch prozentual - des besonders häufigen Vorkommens von Geschieben mit Brandspuren<sup>40</sup> in diesem Bereich zu lokalisieren sein, auch wenn sich infolge Überackerung keine In-situ-Befunde erhalten hatten.

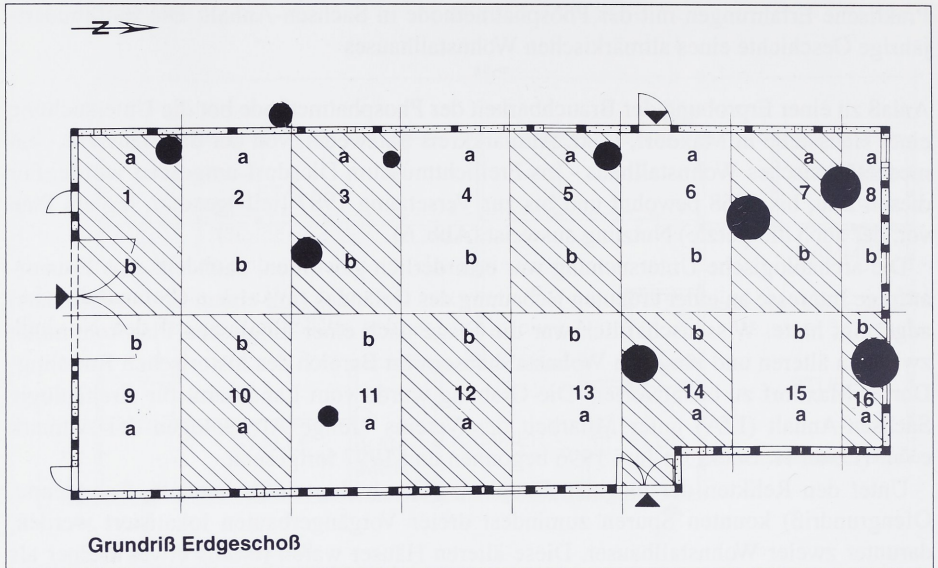


Abb. 7: Maxdorf, Ldkr. Altmarkkreis Salzwedel, Haus 4, Grundriß Erdgeschoß mit Eintragung der Grabungsschnitte 1996 und der Entnahmestellen der Phosphatproben aus den Profilen. Die Größe der Kreise bezeichnet die relative Größe des Phosphatgehaltes im Boden.

Tab. 1: "Seriation" der Eichproben (römische Zahlen) und der Phosphatproben aus dem Wohnstallhaus von Maxdorf, Ldkr. Altmarkkreis Salzwedel (arabische Zahlen). Die Werte sind in absteigender Größe angeordnet. Für die Kalibrierproben liegen definierte Phosphatgehalte vor.

Probe	Herkunft	Phosphatgehalt (ppm Phosphat)
1	Wohnteil (Stube)	
I		10 000
2	Wohnteil (Kammer)	
3	Wohnteil (Kammer)	
4	Wohnteil (Flur)	
II		3 000
7	Stallteil (Tenne)	
III		1 000
5	Eingangsbereich	
8	Stallteil (Stall)	
9	Stallteil (Stall)	
IV		500
10	Stallteil (Stall)	
6	Stallteil (Stall)	
V		200

Die Vermutung eines derartigen Wohnstallhaus-Befundes, verbunden mit den geschilderten Beobachtungen, ließen die Anwendung der Phosphatmethode als zweckmäßig erscheinen, um die Annahmen einer funktionalen Differenzierung innerhalb des Hauses und einer Lokalisation des (beheizten!) Wohnteils zu überprüfen. Zur Anwendung kam seinerzeit die (halbquantitative) Feldmethode nach H. Gundlach. Die Blaufärbung des Papiers wurde in sechs Stufen (zwischen 1 - keine Verfärbung - und 6 - sehr starke Verfärbung) geschätzt. In einem 1-m-Raster wurden aus dem Bauwerksinneren 49 und - zur Kontrolle - außerhalb 3 Proben genommen und vor Ort klassifiziert<sup>41</sup>. Von den sechs Proben des Süd-(vermuteten Wohn-)teils der Anlage erreichten drei den Wert 2 und drei den Wert 3. Im Nordteil (möglichem Stall) wurde einmal der Wert 1, siebenmal 2, achtzehnmal 3 gemessen. Der Wert 4 (wie die folgenden ausschließlich auf den Nordteil beschränkt) tauchte vierzehnmal auf, 5 zweimal und 6 einmal. Die drei Proben außerhalb des Hauses waren Stufe 1 (einmal) bzw. Stufe 2 (zweimal) zuzuschlagen. Sechs Zufallsstichproben wurden exakt colorimetrisch untersucht und erbrachten für die Stufen 1, 2 und 3 Richtwerte um 5,9 (1), zwischen 6,6 und 7,2 bzw. von 8,0 und 8,1 mg pflanzenverfügbaren Phosphors pro 100 g Boden<sup>42</sup>.

Die Ergebnisse paßten 1984 also gut zusammen - beheizter Hausteil mit niedrigen und unbeheizter Stallteil mit zumindest partiell hohen Phosphatwerten, bei Schwellenwerten auf dem Acker, die die aus dem Wohnteil nicht überstiegen. Die Umsetzung des Maxdorfer Hauses bot die Gelegenheit, diese empirischen Untersuchungen aktualistisch zu überprüfen, da die (letzte) Nutzung, wie oben geschildert, noch bekannt war.

Zum Einsatz kam eine von C.-H. Wunderlich entwickelte Testversion zur Phosphatanalyse (eine Vorversion der oben beschriebenen Methode). Prinzip dieser Methode war, daß die PMB-Reaktion in Einwegküvetten definieren Volumens durchgeführt wurde. Die Färbung der entstandenen Lösung konnte durch Vergleich mit Proben bekannten Phosphatgehaltes abgeschätzt ("seriiert") werden. Es wurden zehn Bodenproben aus funktional identifizierbaren Teilen des Hausgrundrisses genommen, und zwar jeweils 1 bis 2 cm unter der jüngsten Tenne, die sich unter der Grasnarbe des seit 1987 entstandenen Bewuchses noch gut ausmachen ließ. Diese Proben wurden mit fünf frisch hergestellten Kontrollproben bekannter Phosphatkonzentration "seriiert", d. h. in eine aufsteigende Reihenfolge gebracht. Der Versuch einer genaueren Zuordnung der Bodenproben zu den Kontrollproben wurde angesichts der (damals geforderten) schnellen Bestimmung angesichts rascher Farbveränderungen unterlassen. Der Zeitaufwand für Probennahme und Auswertung belief sich auf etwa zweieinhalb Stunden für zwei Personen.

Das Seriationsergebnis (Abb. 7; Tab. 1) mag zunächst verblüffen: Besonders hohe Phosphatwerte wurden gerade im Wohnteil erreicht, ganz niedrige im Stallteil. Des Rätsels Lösung ergab sich aus der Mitteilung der Tochter der letzten ständigen Bewohnerin anlässlich der öffentlichen Grabungsführung am 25.06.1996: Der Nord-(Wohn-)teil war nach dem Tod ihrer Mutter (1968) bis zur Auffassung des Hauses 1987 noch knapp 20 Jahre als Schafstall genutzt worden. (Zu dieser Zeit wurde der Südteil, ehemals Rinderstall, schon lange nicht mehr genutzt.)

Diese rezente Phosphatbelastung hat eventuell vorhandene Signale älterer Phosphatanreicherung im ursprünglichen Stallbereich (im Gegensatz zur zu erwartenden Phosphatarmut im Wohnteil) überlagert. Wenn damit auch zum phosphatanalytischen Nachweis der Nutzung des Maxdorfer Hauses im Verlauf der letzten zweihundert Jahre vor der Nutzung der beiden der Umsetzung vorangehenden Jahrzehnte keine Aussage getroffen werden kann, so bestätigt doch das Ergebnis die generelle Brauchbarkeit des Verfahrens

für den chemischen Beleg von (in diesem Falle nahezu rezenten) Stallungen. Es sollte bei der Untersuchung von Hausgrundrissen Anwendung finden, an die die Frage nach ihrer einstigen Nutzung als Wohnraum, Stall oder Scheune zu richten ist.

### Anmerkungen

- <sup>1</sup> Dem Andenken an Peter Fischer gewidmet, den langjährigen Direktor des Diesdorfer Freilichtmuseums, dem wir die Rettung des Maxdorfer Hauses und seine Wiederaufstellung in Diesdorf, Ldkr. Altmarkkreis Salzwedel, verdanken.
- <sup>2</sup> Arrhenius 1931
- <sup>3</sup> Lorch 1939 – Lorch 1940 – Lorch 1941 – Lorch 1951 – Lorch 1951a
- <sup>4</sup> Gundlach 1961 – Gundlach 1971
- <sup>5</sup> Zöllitz 1980
- <sup>6</sup> Zöllitz 1980a
- <sup>7</sup> Sanchez/Canabate 1996 – Bjelajac/Luby/Ray 1996
- <sup>8</sup> Die pKs-Werte betragen für die Orthophosphorsäure:  $pKs_1 = 1,96$ ,  $pKs_2 = 7,12$  und  $pKs_3 = 12,32$  (Jander 1995, S. 339). Demzufolge liegen, Abwesenheit phosphatfällender Metallionen vorausgesetzt, in saurem Millieu (bei pH-Wert 2) hauptsächlich primäre Phosphate, in neutralen Medien sekundäre Phosphate und in alkalischem Millieu tertiäre Phosphate vor. Diese Gleichgewichte werden in Anwesenheit von Metallionen, die mit Phosphaten schwerlösliche Salze bilden (z. B. Eisen [II], Calcium, Aluminium), in Richtung der deprotonierten Form stark verschoben, so daß z. B. tertiäres Calciumphosphat schon in neutralem Medium gefällt wird.
- <sup>9</sup> Jakob 1955, S. 68
- <sup>10</sup> Römpf Chemie Lexikon 1995, S. 3376
- <sup>11</sup> Zöllitz 1980, S. 19
- <sup>12</sup> Eidt 1977
- <sup>13</sup> Grimm 1971
- <sup>14</sup> Zöllitz 1980a
- <sup>15</sup> Lorch 1939 – Lorch 1940 – Lorch 1951b
- <sup>16</sup> Jakob 1955, S. 82 ff.
- <sup>17</sup> Stoye 1950 – Jakob 1955, S. 81 – Stoye 1955 – Rottländer 1970
- <sup>18</sup> Stoye 1955 – Rottländer 1970
- <sup>19</sup> Dem ist außerdem entgegenzuhalten, daß der Hauptteil des Phosphates einer Leiche ohnehin in den Knochen enthalten ist und demgegenüber sich die Phosphatgehalte der Hirnmasse und des Magen-Darmtraktes gering ausnehmen.
- <sup>20</sup> Jander 1995, S. 341
- <sup>21</sup> Die Chemie dieser Verbindung ist relativ kompliziert und bisher noch nicht aufgeklärt. Vermutlich liegen hier jedoch ähnliche Verhältnisse vor wie im Molybdänblau, bei dem das Molybdän in Oxidations-(zwischen)-Stufen zwischen V und VI vorliegt. Die intensive Farbe ist dann auf Charge-Transfer-Übergänge (innermolekulare Redoxprozesse) zurückzuführen.
- <sup>22</sup> Es lassen sich nicht beliebige Reduktionsmittel verwenden. Schwächere Reduktionsmittel rufen keine Blaufärbung hervor, stärkere Reduktionsmittel reduzieren nicht nur das Molybdato-phosphat, sondern auch das Molybdat zum Molybdänblau. Auch die Ascorbinsäure muß durch Salpetersäure etwas in ihrer Reduktionskraft "abgepuffert" werden. Zwar läßt sich die PMB-Reaktion auch anstatt von Salpetersäure mit Salzsäure durchführen, jedoch hat das gebildete Phosphormolybdänblau dann einen autokatalytischen Effekt und bewirkt eine nicht aufhörende, ständig zunehmende Farbvertiefung der Lösung. Die Färbung ist in diesem Falle dann nicht nur vom Phosphatgehalt, sondern auch von der Zeit abhängig, was die Auswertung erschwert.



- <sup>23</sup> Die Empfindlichkeit der Methode kann gesteigert werden, indem als Reduktionsmittel Benzidin verwendet wird. Dieses bildet bei der Reaktion ebenfalls blau gefärbte Oxidationsprodukte. Benzidin ist allerdings ein krebserzeugender Arbeitsstoff; vgl. Jander 1995, S. 649.
- <sup>24</sup> zu chemischen Methoden zur Phosphatuntersuchung in Böden vgl. Kretschmer 1965
- <sup>25</sup> Sanchez/Canabate/Lizcano 1996 – Tippmann 1990, S.64
- <sup>26</sup> Tippman 1990, S. 63
- <sup>27</sup> Es wird das Verhältnis von eingestrahlem zu durchgelassenem Licht gemessen. Daraus wird die "Extinktion" (dekadischer Logarithmus des Quotienten von durchgelassenem Licht/eingestrahles Licht) ermittelt. Diese ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz der Konzentration des zu messenden Stoffes proportional.
- <sup>28</sup> Lorch 1941 benutzt die PMB-Methode, Auswertung erfolgt durch Augenabgleich der Lösungen in Reagenzgläsern.
- <sup>29</sup> Sanchez/Canabate/Lizcano 1996, S. 155
- <sup>30</sup> Gundlach 1961, 1971
- <sup>31</sup> Gundlach 1971, S. 111
- <sup>32</sup> Rottländer 1970 – Mössinger 1993. Mössinger hat das Gundlachverfahren noch geringfügig modifiziert und verbessert. – Bjelajac/Luby/Ray 1996 haben das Gundlachverfahren (von diesen allerdings irrtümlich als das Verfahren von Eid bezeichnet) durch weitere subjektive Kriterien in der Auswertetechnik erweitert (Ausbreitung des Fleckes bzw. "Länge der ausstrahlenden Linien", Zeit bis zum Erscheinen der Farbe).
- <sup>33</sup> Sanchez/Canabate/Lizcano 1996, S. 152 – Tippmann 1990, S. 63 f. – Eid 1977, S. 1329  
Lorch 1953, S. 1
- <sup>34</sup> Das hier vorgestellte Verfahren basiert auf dem Reflektometer "RQ-Flex" der Firma Merck und den dazugehörigen Teststreifen "Reflektquant-Phosphat". Das Meßverfahren wurde allerdings gegenüber der Gebrauchsanweisung der Fa. Merck abgewandelt. So wurde die Reagenzlösung von Merck durch eine eigens entwickelte Reagenz- und Aufschlußlösung ersetzt, um die Bodenproben aufzuschließen und den Test in stark saurem Medium ablaufen lassen zu können.
- <sup>35</sup> Darstellung: 5 g Ammoniumheptamolybdat in 50 ml dest. Wasser lösen, 25 ml 65%ige Salpetersäure zusetzen und mit dest. Wasser auf 100 ml auffüllen.
- <sup>36</sup> Zimmermann 1986, besonders Taf. 1, Taf. 2 und Abb. 5 zeigen für verschiedene Großbauten eine zonale Gliederung mit dem Auftreten erhöhter Phosphatwerte über 250 ppm (gegenüber sonst zumeist unter 150 ppm) in Teilbereichen der Häuser.
- <sup>37</sup> Kurzhals/Litt/Weber 1987, S. 113
- <sup>38</sup> Schneider 1981
- <sup>39</sup> Kurzhals/Litt/Weber 1987, S. 114 (Abb. 1)
- <sup>40</sup> Kurzhals/Litt/Weber 1987, S. 116 (Abb. 3)
- <sup>41</sup> Nicht alle Teile des Hausgrundrisses konnten erfaßt werden, da die Untersuchung erst nach einer (Teil-)Ausgrabung des Südteils durchgeführt wurde.
- <sup>42</sup> Kurzhals/Litt/Weber 1987, S. 118 ff. (Abb. 4). Bodenproben mit halbquantitativ festgestellter höherer Phosphatkonzentration waren - zufällig - nicht colorimetrisch untersucht worden.

## Literaturverzeichnis

Arrhenius, O. 1931

Soil Analysis in the Service of Archaeology - Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 10b, S. 427-439

Bjelajac, V./Luby, E. M./Ray, R. 1996

A Validation Test of a Field-Based Phosphate Analysis Technique - Journal of Archaeological Science 23, London, S. 243-248

- Eidt, R. C. 1977  
Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analysis. *Journal of Archaeological Science* 4, London, S. 1327-1333
- Grimm, P. 1971  
Phosphatuntersuchungen in der Wüstung Hohenrode bei Grillenberg, Kr. Sangerhausen - Ausgrabungen und Funde 16, Berlin, S. 43-49
- Gundlach, H. 1961  
Tüpfelmethode auf Phosphat, angewandt in prähistorischer Forschung - *Microchimica Acta*, S. 735-737
- Gundlach, H. 1971  
Chemische Untersuchungen zur Auffindung von Siedlungsresten im Bereich der Wittekindsburg - *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 40, Hildesheim, S. 102-111
- Jander, G. 1995  
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie - Stuttgart
- Jakob, H. 1955  
Die Bedeutung der Phosphatmethode für die Urgeschichte und Bodenforschung - *Beiträge zur Frühgeschichte der Landwirtschaft II*, 15, Berlin, S. 67-91
- Kretschmer, H. 1965  
Die Entwicklung der kolorimetrischen Phosphorsäurebestimmung für agrikulturchemische Zwecke in Deutschland - *Forschungen und Fortschritte* 39, Berlin, S. 101-106
- Kurzthals, A./Litt, T./Weber, T. 1987  
Ein frühmittelalterliches Haus von Püggen, Kr. Salzwedel - *Zeitschrift für Archäologie* 21, Berlin, S. 113-120
- Lorch, W. 1939  
Neue Methoden der Siedlungsgeschichte - *Geographische Zeitschrift* 45, Leipzig/Berlin, S. 294-305
- Lorch, W. 1940  
Die siedlungsgeographische Phosphatmethode - *Die Naturwissenschaften* 28, Heft 40/41, Berlin, S. 633-640
- Lorch, W. 1941  
Die Phosphatmethode im Dienste der Vorgeschichtsforschung. *Germanenerbe* 6, Leipzig, S. 55-59 u. 90-95
- Lorch, W. 1951  
Die chemische Behandlung von Bodenproben im Rahmen der historisch-geographischen Phosphormethode - *Manuskript Tübingen*
- Lorch, W. 1951a  
Nachweis ehemaliger Wohnplätze durch die Phosphatmethode - *Kosmos* 47, Stuttgart, S. 169-173
- Mössinger, G. 1993  
Eine Phosphatuntersuchungsmethode für Grabungstechniker, aufgezeigt am Beispiel einer hallstattzeitlichen Fundstelle - *Arbeitsblätter für Restauratoren* 1, Gruppe 20, Mainz, S. 284-286
- Rottländer, R. C. A. 1970  
Chemische Bodenuntersuchungen für den Archäologen - *Informationsblätter zu Nachbarwissenschaften der Ur- und Frühgeschichte* 1, Abschnitt 1, Göttingen, o. S.
- Römpf Chemie Lexikon, 1995  
Stuttgart/New York
- Sanchez, A./Canabate, M. L. 1996  
Phosphorus Analysis at Archaeological Sites: An Optimization of the Method and Interpretation of the Results - *Archaeometry* 38, London, S. 151-164
- Schneider, J. 1981  
Frühmittelalterliche Öfen in der Altmark. Versuch einer Rekonstruktion - *Ausgrabungen und Funde* 26, Berlin, S. 199-204

Stoye, K. 1950

Die Anwendung der Phosphatmethode auf einem mittelalterlichen Friedhof - Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte 34, Halle (Saale), S. 180-184

Stoye, K. 1955

Die Phosphatmethode in ihrer Anwendung auf die Grabungen bei Wahlitz, Kreis Burg - Beiträge zur Frühgeschichte der Landwirtschaft 2, Berlin, S. 87-91

Tippmann, M. 1990

Der Einsatz der Phosphatmethode auf dem Zähringer Burgberg Gem. Gundelfingen, Kr. Breisgau-Hochschwarzwald - Ungedruckte Magisterarbeit, Freiburg i. Br.

Zimmermann, W. H. 1986

Zur funktionalen Gliederung völkerwanderungszeitlicher Langhäuser in Flögeln-Eekhöltjen, Kr. Cuxhaven - Probleme der Küstenforschung im südlichen Nordseegebiet 16, Hildesheim, S. 55-86

Zölitz, R. 1980

Bodenphosphat als Siedlungsindikator. Möglichkeiten und Grenzen der Siedlungsgeographischen und archäologischen Phosphatmethode - Neumünster

Zölitz, R. 1980a

Phosphatuntersuchungen zur funktionalen Differenzierung in einem völkerwanderungszeitlichen Langhaus von Norre Snede, Dänemark - Archäologisches Korrespondenzblatt 10, Mainz, S. 273-280

#### **Anschriften**

Dr. phil. Mechthild Klamm, Dr. phil. habil. Thomas Weber und Dr. rer. nat. Christian-Heinrich Wunderlich, Landesamt für Archäologie - Landesmuseum für Vorgeschichte - Sachsen-Anhalt, Richard-Wagner-Str. 9-10, D - 06114 Halle (Saale)

Manuskriptabgabe: 02.10.1997