

# Analyse stabiler und radiogener Isotope in archäologischem Skelettmaterial: Herkunftsbestimmung des karolingischen Maultiers von Frankenthal und Vergleich mit spätpleistozänen Großsäugerknochen aus den Rheinablagerungen

von Thomas Tütken, Lausanne, Torsten W. Vennemann, Lausanne,  
und Hans-Ulrich Pfretzschner, Tübingen

Knochen; Isotopie; Sauerstoff; Strontium; Herkunftsbestimmung; Diagenese.  
Os; composition isotopique; oxygène; strontium; l'origine géographique; diagenèse.  
Bone; isotope; oxygen; strontium; provenance; diagenesis.

*Es wird ein prinzipieller Überblick über die Analyse und archäometrische Nutzung von Isotopen als Tracer zur Bestimmung der geographischen Herkunft eines Individuums anhand der Isotopenzusammensetzung seiner Skelettreste gegeben. Die Anwendung von Sauerstoff- und Strontium-Isotopenverhältnissen zur Rekonstruktion des Lebensraums sowie möglicher Migrationsbewegungen wird am konkreten Beispiel eines frühmittelalterlichen Equidenskeletts aus Ablagerungen des Rheins bei Frankenthal erläutert, und die Aussagemöglichkeiten werden diskutiert. Die Ergebnisse werden mit Daten von Skelettmaterial spätpleistozäner Großsäuger aus den Rheinschottern verglichen. In diesem Rahmen wird auch das Problem postmortaler diagenetischer Veränderungen der Element- und Isotopenzusammensetzung von Knochen betrachtet, und es werden geeignete Untersuchungsmethoden und chemische Indikatoren aufgezeigt.*

*Une vue d'ensemble des analyses et interprétations archéométriques des compositions isotopiques des os en tant que traceurs de l'origine géographique d'un vertébré est donnée. L'application du rapport isotopique de l'oxygène et du strontium en tant qu'outil dans la détermination de l'habitat et la reconstitution de la migration sont démontrés sur le squelette d'un équidé du début du moyen âge retrouvé dans des dépôts sédimentaires du Rhin, près de Frankenthal, en Allemagne. Les résultats géochimiques sont comparés avec ceux des restes de squelettes de mammifères datant du Pleistocène tardif. Dans ce contexte, l'altération diagénétique postmortem des éléments primaires et compositions isotopiques de l'os seront discutées et les conclusions des analyses des indicateurs chimiques les plus appropriées pour des interprétations archéométriques seront faites.*

*An overview of the analyses and archaeometric interpretations of isotopic compositions of bones as tracers of the geographic origin of individual vertebrates are given. The application of oxygen and strontium isotope ratios as tools for the determination of habitat and reconstruction of migration are demonstrated for an early medieval equid skeleton from deposits of the Rhine river near Frankenthal, Germany. The geochemical results are compared to those of skeletal remains from late Pleistocene mammals of the Rhine gravels. In this context, postmortem diagenetic alteration of primary elemental and isotopic compositions of bone will be discussed and conclusions made on the analyses of chemical indicators most suitable for archaeometric interpretations.*

### 1. Einleitung

Die Nutzung von Isotopen als Tracer zur Herkunftsbestimmung von archäologischen Artefakten wie Keramik, Metallgegenständen, Steinwerkzeugen sowie Skelettresten von Tieren und Menschen (Vogel et al. 1990; Koch et al. 1995; Sealy et al. 1995; Hoogewerff et al. 2001; Balasse et al. 2002; Price et al. 2002) hat in den letzten Jahrzehnten eine breite Anwendung gefunden (Überblick in Pollard 1998). Zur Ermittlung von Migrationsbewegungen von Menschen und Tieren wurden die Isotopenverhältnisse verschiedener Elemente wie Sauerstoff ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) (Fricke/O'Neil 1995; Stuart-Williams et al. 1995; White et al. 1998; Hoogewerff et al. 2001), Blei ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) (Carlson 1996; Gulson et al. 1997) und Strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) (Ericson 1985; 1989; Van der Merwe et al. 1990; Horn et al. 1994; Sealy et al. 1991; Sealy et al. 1995; Ezzo et al. 1997; Price et al. 1994; Price et al. 2001; 2002; Silen et al. 1998; Hoppe et al. 1999; Hoogewerff et al. 2001; Müller et al. 2002) an rezenten und fossilen Skelettresten analysiert (Übersichtsartikel: Koch et al. 1994; Horn et al. 1997; Hobson 1999; Kohn/Cerling 2002).

Zunächst wird ein Überblick über die theoretischen Prinzipien für die Nutzung einiger dieser Isotopentracer gegeben sowie deren Aussagemöglichkeiten für archäologische Fragestellungen bzw. zur Herkunftsbestimmung und Ermittlung von Migrationsbewegungen erläutert. Anschließend werden die notwendigen geochemischen Analyseverfahren der Multi-Element- und Isotopenverhältnismessung beschrieben. Als Beispiel wird dann an einem historischen Equidenskelett aus holozänen Auesedimenten des Rheintals die praktische Anwendung der Isotopentracer und deren Informations-

potential für die Bestimmung der Herkunft dieses archäologischen Fundes demonstriert.

Das nahezu komplette Equidenskelett wurde im Dezember 2000 im Stadtgebiet von Frankenthal (Rheintal) beim Ausschachten eines Kellers in einem privaten Wohnhaus in situ in Sedimenten eines Altarms des Rheins gefunden. Bei dem Equiden handelt es sich aufgrund der Zahnmorphologie und -morphometrie möglicherweise um ein Maultier (Wuttke, im Druck). Genauere Untersuchungen stehen aber noch aus, und der Equide wird daher im folgenden lediglich als solcher angesprochen. Das gesamte Skelett wurde vom Referat Erdgeschichtliche Denkmalpflege komplett als Block mit dem umgebenden Sediment geborgen und von Herrn Michael Maus präpariert (Abb. 1). Das Skelett ist heute im Erkenbert-Museum in Frankenthal ausgestellt.

Das Skelett selbst sowie die umgebenden Sedimente und ihr Fossilinhalt werden interdisziplinär archäologisch, sedimentologisch, geochemisch und paläontologisch untersucht. Erste Ergebnisse zeigen, daß der Equide als noch geschlossener Kadaver in gut geschichtete sandig-lehmige Auesedimente eines ehemaligen Nebenarms des Rheins eingebettet wurde (Wuttke, im Druck). Die rasche Sedimentbedeckung erfolgte subaquatisch innerhalb von Tagen im Rahmen eines Hochwasserereignisses, bei dem das Tier vermutlich auch ertrunken und flußabwärts verdriftet worden ist. Der Rumpf des Equiden wurde schnell von sandigen Sedimenten bedeckt, während der Hals und der Schädel unter darauf folgenden Stillwasserbedingungen langsam mit lehmig-tonigen Sedimenten überdeckt wurden. Die geschlossenen Epiphysen zeigen, daß es sich um ein adultes Tier handelt. Eine menschliche Nutzung als Zug- oder Reittier scheint es nicht gegeben zu haben,



Abb. 1. Präpariertes und montiertes Skelett des Frankenthaler „Maultiers“ mit ergänztem Oberschädel, Foto: Michael Maus

da entsprechende Abnutzungsspuren durch eine Trense im hinteren Gebißbereich fehlen (Wuttke, im Druck).

Das Alter des Equidenskeletts wurde im Auftrag von Dr. Michael Wuttke (Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Ref. Erdgeschichtliche Denkmalpflege) mit der <sup>14</sup>C-Methode an der Kollagenphase des Knochens datiert. Die AMS-<sup>14</sup>C-Datierung (KIA 14585) erfolgte im Leibnitz-Labor für Altersbestimmung und Isotopenforschung der Christian-Albrechts-Universität Kiel. Die Berechnung des kalibrierten <sup>14</sup>C-Alters wurde mit dem Programm CALIB rev4.3 nach Stuiver et al. (1998) vorgenommen. Das unkalibrierte <sup>14</sup>C-Alter beträgt 1122±30 BP, das kalibrierte <sup>14</sup>C-Alter liegt bei 784–994 AD (Wuttke schriftl. Mitt. 2001).

Als unfruchtbarer Hybride aus Pferd und Esel (Uerpmann/Uerpmann 1994) muß das Maultier durch den Menschen in den Bereich des Rheintals gebracht worden sein. Ziel dieser Untersuchung ist es, durch die kombinierte Anwendung von verschiedenen Isotopen-Tracern die geographische Herkunft des Maultiers von Frankenthal bzw. den Lebensraum, in dem es die letzten Jahre vor seinem Tod im Rheintal verbracht hat, zu ermitteln. Dazu wurden die Isotopenverhältnisse und die Konzentrationen der aus der Nahrung und dem Trinkwasser in vivo in das Skelett eingebauten Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Strontium und Neodym bestimmt.

2. Grundlagen der geochemischen Untersuchung von fossilen Knochen

2.1. Knochen als geochemisches Umweltarchiv

Knochen remineralisiert zeitlebens und spiegelt daher, je nach Stoffwechsel- und Knochenumbaurate, in seiner Histologie, Isotopen- und Spurenelementzusam-

mensetzung die Lebens-, Ernährungs- und Klimabedingungen der letzten Lebensjahre wider. Phosphatische Skelettreste von Tieren und Menschen stellen damit ein wertvolles Umweltarchiv für paläoökologische und paläoklimatische Fragestellungen in Paläontologie, Archäologie und Anthropologie dar. Die physiologisch eingebauten Isotope und Spurenelemente ermöglichen Aussagen zu Ernährungsgewohnheiten (DeNiro/Epstein 1978; 1981; Schoeninger/DeNiro 1984; Bocherens et al. 1991; Quade et al. 1992; Koch et al. 1994; Cerling/Harris 1999; Iacumin et al. 2000; Balasse et al. 2002), Paläoklima (Longinelli 1984; 1995; Bryant et al. 1994; Fricke/O'Neil 1995; 1996; Stephan 1999), Stoffwechsel (Barrick/Showers 1994; Barrick et al. 1996; Roe et al. 1998; Nelson et al. 1998; Fricke/Rogers 2000) und Migrationsbewegungen (Van der Merwe et al. 1990; Vogel et al. 1990; Koch et al. 1992; Koch et al. 1995; Price et al. 1994; Price et al. 2002; Ezzo et al. 1997; Hoppe et al. 1999; Åberg et al. 1998; Sillen et al. 1998; Hoogewerff et al. 2001).

Die phosphatische Mineralphase in rezenten Knochen, Dentin und Zahnschmelz bestehen aus carbonathaltigem Hydroxylapatit (HAP) [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Verglichen mit geologisch gebildeten Apatiten sind biogene Hydroxylapatite sehr feinkristallin, weisen zahlreiche Gitterdefekte auf und enthalten 2–5 Gew. % strukturelles Carbonat, das für die PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> oder OH-Gruppe substituieren kann. Der mikrokristalline Apatit des Knochens bietet in seiner Kristallstruktur und an seiner großen Oberfläche (Posner et al. 1984) vielen stoffwechselrelevanten Haupt- und Spurenelementen Platz (Abb. 2). Viele dieser Elemente bestehen aus verschiedenen stabilen und radiogenen Isotopen.

Die 10er nanometergroßen HAP-Kristallite sind in einer organischen Matrix aus Kollagenfasern einge-

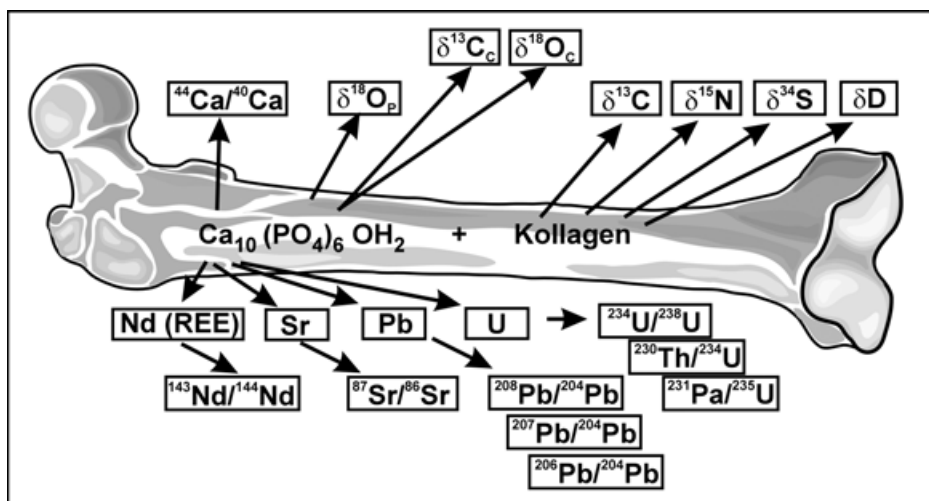


Abb. 2. Vorkommen und Position verschiedener stabiler und radiogener Isotope im Kristallgitter des Hydroxylapatits und in der Kollagenmatrix des Knochens, modifiziert und ergänzt nach Jarvis et al. 1994

lagert, wobei sie mit ihrer kristallographischen c-Achse parallel zu diesen orientiert sind. Kollagen ist ein aus verschiedenen Aminosäuren aufgebautes Protein, welches 90 % von insgesamt ca. 30 Gew. % Organikgehalt im Knochen bildet (Francillon-Viellet et al. 1990). Das Kollagen wird durch den Proteinanteil der Nahrung aufgebaut, der entsprechend die C-, N- und S-Isotopenzusammensetzung des Kollagens bestimmt (DeNiro/Epstein 1978; 1981; DeNiro/Schoeninger 1983; Lambert/Weydert-Homeyer 1993; Tieszen/Fagre 1993; Richards et al. 2001).

## 2.2. Diagenese von Knochen und Zähnen

Grundvoraussetzung für die Ableitung primärer biogener Isotopenzusammensetzungen aus fossilen Skelettresten ist deren diagenetisch unveränderte Erhaltung. Das Verständnis der Diagenese ist daher von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der Isotopen- und Spurenelementdaten fossiler Tier- und Menschenknochen bzw. Zähne. Je nach Einwirkung mikrobieller Aktivität, diagenetischer Fluide sowie den bio- und physiko-chemischen Milieubedingungen (T, Eh, pH, Ionenverfügbarkeit, mikrobielle Aktivität, etc.) können in vivo erworbene Spurenelement- und Isotopenzusammensetzungen in fossilen Skelettresten konserviert und über geologische Zeiträume erhalten bleiben (Tütken 2003). Die primäre chemische Zusammensetzung von Knochen kann aber auch innerhalb von einigen Jahrhunderten bis Jahrtausenden, im Extremfall sogar in wenigen Jahrzehnten, diagenetisch überprägt werden. Dies hängt stark von dem taphonomischen und diagenetischen Milieu ab und weniger vom archäologischen bzw. geologischen Alter der Skelettreste (ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand zur Knochendiagenese findet sich in der Spezialausgabe zur 4. Internationalen Tagung zur Knochendiagenese von: *Archaeometry*, Bd. 44; Tütken 2003).

Aufgrund der engen Verbundstruktur zwischen der organischen Proteinmatrix aus Kollagen und den mikrokristallinen Apatitkristalliten hat der frühdiagenetische Verlust der organischen Kollagenphase durch mikrobielle und hydrolytische Zersetzung als initialer Schritt der Knochendiagenese einen entscheidenden Einfluß auf die Umkristallisation und den Ionenaustausch des HAP während der weiteren diagenetischen Alteration (Tuross et al. 1989; Collins et al. 1995; Person et al. 1995; Pfretzschner 1998; 2000). Beim Kollagenzerfall kommt es zu einer Fragmentierung und Auflösung der Quervernetzungen, so daß das Kollagen gelatinisiert wird. Das ursprünglich nicht wasserlösliche Kollagen wird dadurch quellfähig, und es kann zu einer Einlagerung von Wassermolekülen in die Proteinketten kommen (Collins et al. 1995). Durch die Volumenzunahme kommt es zur Ausbildung von Mikrorissen, die Wegsamkeiten für einen beschleunigten Stoffaustausch mit der Umgebung

bilden und zu einer raschen Abfuhr der löslichen Kollagenfragmente und gleichzeitig einer verstärkten Zufuhr von Fremdionen führen (Pfretzschner 2000). Der Kollagenabbau ermöglicht den Zutritt fluiden Phasen und schafft Porenraum, der durch die Umkristallisation des Hydroxylapatits und andere diagenetisch gebildete sekundäre Mineralphasen gefüllt werden kann.

Der biogene HAP des Knochens ist aufgrund seiner kleinen Kristallgröße und damit seines großen Oberflächen-Volumenverhältnisses in wässrigen Lösungen thermodynamisch instabil (Posner et al. 1984; Tuross et al. 1989) und besitzt ein hohes Adsorptionspotential. Während der Umkristallisation kann es daher zu Isotopen- und Ionenaustauschprozessen des Knochenphosphats mit dem umgebenden Fluid bzw. Sediment (Nelson et al. 1986; El-Kammar et al. 1989; Tuross et al. 1989; Kolodny et al. 1996) sowie zur Einlagerung von Fremdionen in das Apatitkristallgitter kommen (Lozinski 1973; Williams/Marlow 1987; Williams 1988; Pfretzschner 1998; Trueman/Benton 1997; Kohn et al. 1999; Trueman, 1999). Während der Umkristallisation nehmen die HAP-Kristallite an Größe zu, die Apatitkristallinität steigt (Tuross et al. 1989; Shemesh 1990; Person et al. 1995) und der HAP kristallisiert in einen stabilen Carbonat-Fluorapatit um (Schoeninger et al. 1989; Hubert et al. 1996; Elzora et al. 1999), der gegen weitere diagenetische Alteration relativ resistent ist. Der fossile Knochen stellt somit ein geochemisches Reaktionssystem dar, welches in der kurzen Phase nach dem Tod des Organismus während der Frühdiagenese je nach Milieu mit der Umgebung in intensivem Stoffaustausch steht, jedoch nach dem Abschluß der Umkristallisation in einem diagenetisch stabilen Carbonat-Fluorapatit seine chemische Zusammensetzung weitgehend bewahrt.

Dies muß bei der Analyse und Interpretation der chemischen Zusammensetzung fossiler Knochen berücksichtigt werden, und nur entsprechend gut erhaltene Proben sollten analysiert bzw. entsprechende Reinigungsmethoden zur Entfernung diagenetischer Kontaminationen angewendet werden. Dies ist möglich, da die chemischen Veränderungen bei der Diagenese nicht immer den ganzen Knochen erfassen (siehe Abb. 3), sondern kristallchemisch relativ instabile Gitterplätze der Apatitkristalle. Durch mechanische Entfernung der besonders stark betroffenen äußeren 1–2 mm (siehe Abb. 3) und nachfolgender Ätzung mit schwachen Säuren lassen sich so bevorzugt die labilen, diagenetisch beeinflussten Mineralphasen entfernen. Dies führt jedoch nicht immer zur kompletten Entfernung von diagenetischen Verunreinigungen. Wenn möglich, wird Zahnschmelz anstatt Knochen analysiert, da er aufgrund größerer Apatitkristallite, geringerer Porosität und geringeren organischen Gehalts die diagenetisch resistenteste phosphatische Skelettphase darstellt (Ayliffe et al. 1994; Kohn et al. 1999; Kohn/Cerling 2002).

Um potentielle diagenetische Veränderungen des untersuchten Metatarsalknochens festzustellen, wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ein Elementverteilungsprofil über den Querschnitt der Knochenkompakta von außen nach innen gemessen.

### 2.3. Seltene Erdelemente und Neodym-Isotopie ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) als Diagenese-Indikatoren

Die 15 Seltenen Erdelemente (SEE) Lanthan bis Lutetium, zu denen auch das Neodym (Nd) gehört, haben keine physiologische Bedeutung für den Stoffwechsel. Die in vivo-Konzentrationen in frischen Knochen und Zähnen sind generell äußerst gering und liegen im ppb (parts per billion)-Bereich (Henderson et al. 1983; Shaw/Wasserburg 1985; Kohn et al. 1999; Tütken 2003). Da Phosphate hohe Verteilungskoeffizienten für SEE besitzen, kann eine starke diagenetische Anreicherung der SEE im fossilen Knochen um bis zu 5 bis 6 Größenordnungen auf bis zu  $10^4$  ppm (parts per million) stattfinden (Samoilov/Benjamini 1996; Trueman 1999; Tütken 2003). Die mittleren SEE von Nd bis Gd haben ähnliche Ionenradien wie  $\text{Ca}^{2+}$  und können bevorzugt auf dieser Position in das Apatitkristallgitter eingebaut werden (Abb. 2). Erhöhte SEE-Konzentrationen sind daher eindeutige Tracer für eine postmortale diagenetische Überprägung des biogenen Apatits durch Ionenaustausch mit dem umgebenden Fluid (Williams 1988; Kolodny et al. 1996; Williams et al. 1997). Die Aufnahme von SEE in biogene Phosphate wie Conodonten, Knochen, Haizähne und Fischreste erfolgt frühdiagenetisch aus dem Poren- bzw. Meerwasser (Lozinski 1973; Bernat 1975; Staudigel et al. 1985; Williams 1988; Bertram et al. 1992; Grandjean et al. 1987; Grandjean/Albarède 1989; Grandjean-Lécuyer et al. 1993; Williams et al. 1997). In natürlichen Wässern sind die SEE-Konzentrationen sehr gering und liegen im ppt- (parts per trillion) bis ppb-Bereich (Stille/Shields 1997). Die Anreicherung der SEE in fossilen Skelettresten beginnt unmittelbar post mortem und kann in Knochen schon innerhalb von einigen Jahrzehnten die 2- bis 10-fache Konzentration (Trueman et al. 2002) und in präquartären fossilen Knochen mehrere 1000 ppm erreichen (Samoilov/Benjamini 1996; Trueman 1999; Tütken 2003). SEE stellen damit einen sehr sensitiven Diagenese-Tracer dar. Die in biogenen Phosphaten während der frühdiagenetischen Rekristallisation eingebauten SEE scheinen gegen spätere diagenetische Prozesse resistent zu sein (Henderson et al. 1983; Wright et al. 1987; Williams 1988; Grandjean/Albarède 1989; Grandjean-Lécuyer et al. 1993). Die Verteilungsmuster der seltenen Erdelemente ermöglichen Aussagen über die SEE-Zusammensetzung und das Redoxpotential des diagenetischen Fluids (Henderson et al. 1983; Wright et al. 1987; Williams et al. 1997). SEE-Verteilungsmuster in Knochen ermöglichen

außerdem taphonomische Aussagen, da innerhalb einer Taphozönose kaum Variationen der SEE-Muster festzustellen sind und diese oft mit denen des umgebenden Sediments übereinstimmen (Trueman 1999). Zeigen Knochen andere SEE-Verteilungsmuster als das umgebende Sediment, so hat eine Umlagerung zwischen Frühdiagenese und Einbettung stattgefunden (Trueman/Benton 1997).

Das Element Nd besitzt mehrere Isotope, wobei die Nd-Isotopie als das Verhältnis  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  definiert ist. In rezenten Knochen ist die Messung der Nd-Isotopie aufgrund der geringen Nd-Konzentration im ppb-Bereich schwierig. Sie spiegelt wie die Sr-Isotopie ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) auch die des geologischen Untergrunds wider, auf dem das Tier seine Nahrung zu sich genommen hat (Tütken 2003), da keine biologische Fraktionierung des Nd-Verhältnisses im Laufe der Nahrungskette stattfindet und die Nd-Isotopie im Tier oder der Pflanze ein Isotopen-„Fingerabdruck“ des geologischen Untergrunds darstellt. Dies gilt auch für fossile Skelettreste, in denen die Nd-Isotopie der des postmortal aus dem diagenetischen Fluid (Poren- oder Meerwasser) eingebauten Nd entspricht, das aus dem umgebenden Sediment/Gestein stammt. Damit kann die Nd-Isotopie ebenso wie die SEE-Verteilungsmuster (Trueman/Benton 1997; Trueman 1999) als taphonomischer Tracer dienen und die Zuordnung zu bestimmten lithologischen Einheiten bzw. Fossilfundstellen ermöglichen. Wenn die Nd-Isotopie der fossilen Skelettreste nicht mit der sedimentären Matrix übereinstimmt, ist das fossile Skelettmaterial nach der Frühdiagenese umgelagert worden und allochthone können von autochthonen Fossilien differenziert werden (Tütken et al. 2001; Tütken 2003).

### 2.4. Strontiumisotopie ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) als Provenienz-Indikator

Radiogenes  $^{87}\text{Sr}$  entsteht mit der Zeit durch den radioaktiven Zerfall des Mutterisotops Rubidium 87 ( $^{87}\text{Rb}$ , Halbwertszeit  $\sim 4,7 \times 10^{10}$  Jahre) und bildet ca. 7 % des gesamten Strontiums (Faure/Powell 1972). Die weiteren natürlich vorkommenden Sr-Isotope  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$  sind nicht radiogen und kommen daher in konstanten Verhältnissen zueinander vor. Die Sr-Isotopie ist definiert als das Verhältnis des radiogenen  $^{87}\text{Sr}$  zum nicht-radiogenen  $^{86}\text{Sr}$ . Die Sr-Isotopie in der Erdkruste variiert daher mit dem geologischen Alter und Rubidiumgehalt der Gesteine bzw. Minerale. Abhängig vom initialen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und dem Rb/Sr-Verhältnis haben geologisch ältere Gesteine höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse als jüngere. In der Regel liegen die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte für Gesteine auf der Erde zwischen 0,702 und 0,780, aber auch höhere Werte sind möglich. Weil die relative Massendifferenz der beiden Sr-Isotope  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{86}\text{Sr}$  so gering ist, findet in magmatischen, sedimentären und

biologischen Prozessen keine Fraktionierung des Isotopenverhältnisses statt (Blum et al. 2000). Die Sr-Isotopie des geologischen Untergrunds wird daher unverändert über den Boden und das Grundwasser in die Nahrungskette aufgenommen (Graustein 1989; Blum et al. 2000). Damit kann über die Sr-Isotopie eines Knochens oder eines Zahns der Lebensort eines terrestrischen Wirbeltiers dem geologischen Untergrund zugeordnet werden, auf dem es seine Nahrung zu sich genommen hat (Sillen et al. 1998; Blum et al. 2000). Allerdings ist einschränkend zu berücksichtigen, daß Gesteine aus verschiedenen Mineralphasen mit unterschiedlicher Sr-Isotopie und Verwitterungsresistenz aufgebaut sein können, so daß die Sr-Isotopie der biologisch verfügbaren Porenwässer und Bodenlösungen nicht unbedingt der des Gesamtgesteins entsprechen muß (Überblick in Price et al. 2002) und durch atmosphärische Sr-Deposition und alluviale Sedimente verändert werden kann (Miller et al. 1993). Das biologisch verfügbare Sr wird wie Ca in der Nahrungskette von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen und in Knochen und Zähnen auf der Ca-Position im Apatitkristallgitter eingebaut (Abb. 2), obwohl es keine Nährstofffunktion hat (Elias et al. 1982). Dabei wird Sr in marinen und terrestrischen Nahrungsnetzen zugunsten von Ca diskriminiert, so daß Pflanzen in der Regel ein höheres Ca/Sr-Verhältnis besitzen als Herbivoren und Carnivoren entsprechend die niedrigsten Ca/Sr-Verhältnisse aufweisen (ebd.). Da die Sr-Isotopie im Phosphat der Knochen und Zähne mit der des geologischen Untergrunds gekoppelt ist, läßt sich damit die Herkunft von Tieren und Menschen bestimmten geographischen Regionen zuordnen (Vogel et al. 1990; Sealy et al. 1991; Price et al. 1994; Koch et al. 1995). Darüber hinaus können auch Migrationsbewegungen zwischen Regionen mit unterschiedlichen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen des geologischen Untergrunds rekonstruiert bzw. lokale von zugewanderten Individuen unterschieden werden (Ericson 1985; Horn et al. 1994; Price et al. 1994; Sealy et al. 1995; Ezzo et al. 1997; Koch et al. 1995; Hoppe et al. 1999; Sillen et al. 1998; Müller et al. 2002; Schweissing/Grupe 2003). Da Knochen sich zeitlebens umbildet und remineralisiert, spiegelt die Sr-Isotopie des Knochens das während der letzten Lebensjahre mit der Nahrung aufgenommene Sr wider. Zahnschmelz dagegen wird je nach Zahntyp innerhalb eines Zeitraums weniger Monate bis zu 2 Jahren zum Teil pränatal beginnend in der Kindheit mineralisiert (Hillson 1986; 1997) und erfährt in vivo und postmortal keine signifikante chemische Veränderung (Kohn et al. 1999; Passey/Cerling 2002). Wegen dieser unterschiedlichen ontogenetischen Mineralisationszeitpunkte und -raten von Knochen und Zahnschmelz läßt sich auch die Migrationsgeschichte einzelner Individuen rekonstruieren (Sealy et al. 1995; Hoogewerff et al. 2001; Balasse et al. 2002; Müller et al. 2002; Schweissing/Grupe 2003).

Im Gegensatz zum terrestrischen Bereich ist die Variation der Sr-Isotopie im marinen Milieu sehr gering. Aufgrund der langen Verweilzeit von ca. 2,5 Millionen Jahren im Meerwasser (Hodell et al. 1990) und der kurzen Durchmischungsdauer der Ozeanwassermassen von ca. 1000 Jahren ist die Sr-Isotopie im offenen marinen Milieu global gleich und hat heute ein  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,70918 (Elderfield 1986). Sr in allen anorganisch oder biogen aus dem Meerwasser gebildeten Mineralphasen oder Skeletten besitzt daher diese Sr-Isotopenzusammensetzung. So auch die Knochen von verschiedenen rezenten marinen Säugetieren wie Walen und Seekühen, die den heutigen Wert der Sr-Meerwasserisotopie aufweisen. Allerdings hat sich die Sr-Isotopenzusammensetzung des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte durch Variationen des Eintrags von Strontium mit hohen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen durch Erosion von den Kontinenten sowie Sr mit niedrigen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen aus der Ozeanboden-Basaltalteration geändert. Diese langfristigen Schwankungen der Sr-Isotopie des Meerwassers spiegeln sich in fossilen marinen Skelettresten wider. Anhand solcher carbonatischer Sr-haltiger Phasen konnte eine detaillierte Evolutionskurve der Sr-Isotopie des phanerozoischen Meerwassers ermittelt werden (Veizer et al. 1999), die insbesondere für das Neogen sehr hochauflösend ist (z.B. Hodell et al. 1991; DePaolo 1986). Durch den kontinuierlichen Anstieg der Sr-Isotopie des Meerwassers seit Beginn des Tertiärs bis heute läßt sich in diesem erdgeschichtlichen Zeitabschnitt die Sr-Isotopie sehr gut zur stratigraphischen Einordnung bzw. Datierung von neogenen marinen Karbonaten und Phosphaten nutzen (Staudigel et al. 1985; Elderfield 1986; Ingram 1995; Barrat et al. 2000). In küstennahen Nahrungsnetzen kann aufgrund des konstanten  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses des Meerwassers der Anteil an mariner Nahrung in rezenten und archäologischen Kontexten ermittelt werden (Sealy et al. 1995).

#### 2.5. Sauerstoffisotopie ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) als Klimaproxy- und Provenienz-Indikator

Die Bildung des Skelettapatits findet vermutlich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Körperfluid statt, da die Fraktionierungsfaktoren für Sauerstoffisotope zwischen Körperfluid und Apatit bei verschiedenen Tierspezies sehr ähnlich sind (Luz/Kolodny 1985). Weil homoiotherme Säuger eine konstante, von der Umgebung unabhängige Körpertemperatur von  $37\pm 2^\circ\text{C}$  besitzen, ist die temperaturabhängige Fraktionierung der Sauerstoffisotope bei der Bildung des biogenen Apatits der Knochen und Zähne aus dem Körperfluid konstant. Daraus ergibt sich eine positive Korrelation der Sauerstoffisotopenverhältnisse im biogenen Apatit ( $\delta^{18}\text{O}_p$ ; Definition von Deltawert, siehe 4.2.) und dem Körperfluid bzw. dem aufgenommenen

(Trink-)Wasser ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), weil der in Knochen oder Zähnen enthaltene Sauerstoff bei Säugetieren überwiegend aus dem Trinkwasser stammt (Longinelli 1984; Luz et al. 1984; Luz/Kolodny 1985).

Lineare Regressionsgleichungen für diese Beziehung zwischen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Skelettapatits und des Trinkwassers bzw. meteorischen Wassers wurden für verschiedene rezente terrestrische und marine Großsäuger einschließlich des Menschen empirisch ermittelt (Longinelli 1984; D'Angela/Longinelli 1990; Yoshida/Miyazaki 1991; Ayliffe et al. 1992; Bryant et al. 1994; Huertas et al. 1995; Longinelli 1995). Für jede Tierart – oder zumindest Gattung – muß an rezenten Individuen eine solche empirische Kalibrationsgerade ermittelt werden, da von Art zu Art die Menge und Form des aufgenommenen Wassers, die Nahrung und die Stoffwechselrate variieren.

Für die Interpretation von  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten fossiler und archäologischer Knochen und Zähne kann auf diese rezenten spezies- oder artspezifischen Kalibrationsgeraden zurückgegriffen werden (Abb. 6) (Überblick in Longinelli 1995). Weil sich die Sauerstoffisotopie des Niederschlags in Abhängigkeit von der mittleren Lufttemperatur ändert (Dansgaard 1964), weisen die meteorischen Wässer aus verschiedenen temperierten geographischen Breiten bzw. orographischen Höhen unterschiedliche  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte auf (Rozanski et al. 1993). Knochen und Zähne von terrestrischen Großsäugern stellen ein biogenes Archiv für die Isotopenzusammensetzung des (paläo-)meteorischen Wassers dar, so daß  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte als (Paläo-)Klimaproxies fungieren (Bryant et al. 1994; Bryant et al. 1996; Fricke/O'Neil 1995; 1996; Stephan 1999; Kohn/Cerling 2002). Die Untersuchung der Sauerstoffisotopie an paläontologischen und archäologischen phosphatischen Skelettresten stellt ein terrestrisches Klimaarchiv dar, das direkten Aufschluß über die Klimabedingungen zu Lebzeiten der Individuen geben kann (Longinelli 1984; 1995; Bryant et al. 1994; Fricke/O'Neil 1995; 1996; Reinhard et al. 1996). Da mit orographischer Höhe und geographischer Breite die Klimabedingungen und damit die Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Niederschläge sich deutlich ändern (Rozanski et al. 1993), ermöglicht dies die geographische Herkunftsbestimmung und die Rekonstruktion von Migrationsbewegungen von Säugetieren, einschließlich des Menschen (Stuart-Williams et al. 1995; White et al. 1998; Hoogewerff et al. 2001). So konnte z.B. über die Sauerstoffisotopie in Kombination mit der Sr-Isotopie das Lebensgebiet des adulten spätneolithischen Gletschermanns auf die höheren Bereiche des südlichen Ötztals eingegrenzt werden (Hoogewerff et al. 2001; Müller et al. 2002).

### 3. Untersuchtes Skelettmaterial

Von dem mittels der AMS  $^{14}\text{C}$ -Methode auf  $1122\pm 30$  BP datierten Equidenskeletts von Frankenthal wurden das Fragment eines Metatarsalknochens sowie der Zahnschmelz und das Dentin eines stark abgekauten Molaren (vermutlich M2) mit verschiedenen isotopengeochemischen Methoden (siehe Kapitel 4) untersucht. Auch eine Probe des umgebenden Sediments wurde analysiert. Zu Vergleichszwecken mit den holozänen Skelettresten des Equiden wurden zusätzlich mehrere Knochen und Zähne spätpleistozäner Großsäuger wie Pferd, Bison, Riesenhirsch, Wollnashorn und Mammut aus sandig-kiesigen Ablagerungen des Oberrheintals mit den gleichen Methoden untersucht.

### 4. Methoden der Element- und Isotopenmessung

#### 4.1. In situ-Elementverteilungsmessung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Das Grundprinzip der Bestimmung von Elementkonzentrationen in der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EMPA; electron microprobe analysis) beruht auf der Anregung der chemischen Elemente in der Probe durch die Wechselwirkung mit einem Elektronenstrahl. Durch den Beschuß mit hochenergetischen Elektronen kommt es zur Emission von Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge von der Ordnungszahl der angeregten Elemente abhängt. Die Energieabgabe in Form von Röntgenquanten erfolgt bei Elektronenübergängen zwischen verschiedenen Energieniveaus kernnaher Atomschalen. Die quantitative chemische Analyse erfolgt über die Intensitätsmessung der elementspezifischen Röntgenlinien. Der Masseanteil eines Elements kann durch den direkten Vergleich der Linienintensität der untersuchten Probe und eines Standards mit bekannter Elementkonzentration bestimmt werden. Standards müssen bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich homogen sein. Die Messungen von Probe und Standard müssen bei den gleichen Instrumentbedingungen (Beschleunigungsspannung, Probenstrom, Probengeometrie, Analysatorkristall, Vakuum, etc.) durchgeführt werden. Aufgrund der Wechselwirkungen der Röntgenstrahlung mit der Matrix muß eine Matrixkorrektur berechnet werden. Für die quantitativen Analysen wird die Matrixkorrektur iterativ mit der ZAF-Korrekturmethode vorgenommen (Erläuterung in Reed 1996).

Die Elementanalyse mit EMPA erfolgt in situ meist an polierten Dünnschliffen oder Anschliffen von kristallinen oder amorphen Feststoffen, die mit einer leitenden Schicht aus Kohlenstoff oder Gold bedampft werden, um die elektrische Aufladung der Probe durch den Elektronenbeschuß zu verhindern. Die ebene Probenoberfläche ist notwendig, um die geometrischen Bedingungen für die optimale Detektion der chemischen

Zusammensetzung mittels des senkrecht auftreffenden Elektronenstrahls und die Erfüllung der Bragg'schen Beugungsbedingungen zu gewährleisten. Die Analyse von Materialoberflächen mit EPMA zeichnet sich durch eine hohe Ortsauflösung im Mikrometerbereich aus. Der anregende Elektronenstrahl kann auf Bereiche von einem  $\mu\text{m}$  Durchmesser fokussiert werden, so daß in situ Mikroanalysen mit dieser räumlichen Auflösung vorgenommen werden können. Die Eindringtiefe der anregenden Elektronenstrahlung beträgt je nach Stromstärke und Probenbeschaffenheit nur einen bis wenige  $\mu\text{m}$ , so daß das birnenförmige Anregungsvolumen, also der Probenbereich, in dem Röntgenstrahlung emittiert wird, einige  $\mu\text{m}^3$  beträgt. Neben Punktanalysen können durch Verschiebung der Probe bzw. Ablenkung des Elektronenstrahls Elementprofile entlang von Linien wie auch flächenhafte Elementverteilungen gemessen werden (Reed 1996).

Da die EMPA auch die Funktion eines Elektronenmikroskops beinhaltet, können die analysierten Areale auch fotografisch dokumentiert werden. Dies geschieht mit Rückstreuerelektronenbildern (siehe Abb. 3, links). Die Kontrastunterschiede spiegeln dabei die mittlere Ordnungszahl  $Z$  in einem Probenareal wider. Die hohe Ortsauflösung der EMPA ist aber auch mit erhöhten Nachweisgrenzen verbunden. Als Nachweisgrenze eines Elements wird die Konzentration berechnet, welche  $3\sigma$  der Hintergrundintensität entspricht. Die Nachweisgrenze liegt unter optimalen Meßbedingungen im Bereich von 10 bis 100 ppm. Die Fehler der quantitativen WDS (wavelength dispersive)-Analysen werden durch den zählstatistischen Fehler gegeben, der mit zunehmender Intensität (counts/sec) logarithmisch abnimmt (Reed 1996). Daher gibt es keine festen Nachweisgrenzen und Fehler, sie hängen von der jeweiligen Elementkonzentration in der Probe bzw. der Untergrundintensität sowie der Zählstatistik der charakteristischen Röntgenstrahlung ab. Für Spurenelemente in geringer Konzentration sollte daher mit einem starken Probenstrom gemessen werden, um hohe Zählraten von  $10^4$ – $10^5$  count/sec und damit einen geringen statistischen Fehler von ca. 1 % zu erreichen.

Die Analyse der Knochenprobe erfolgte mit einem EMP-Gerät des Typs JXA 8900 RL der Firma JEOL an einem polierten und kohlenstoffbedampften Knochendünnschliff. Die Messungen wurden als quantitative Einzelpunktanalysen der Elementkonzentration im wellendispersiven (WDS) Modus durchgeführt. Gemessen wurde ein Transekt der Knochenkompakta vom Außenrand zur Markhöhle. Die Messungen im WDS-Modus erfolgten unter Vakuumbedingungen von  $<10^{-5}$  mbar mit 15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Probenstrom und 10  $\mu\text{m}$  Strahldurchmesser des Elektronenstrahls. Die Knochenproben wurden mit einem defokussierten Elektronenstrahl von 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser gemessen, um ein größeres Probenvolumen anzuregen

und die leichten Elemente wie F und Cl noch gut messen zu können. Gleichzeitig sollte die thermische Erhitzung der organik- und wasserhaltigen Knochenprobe durch den Elektronenstrahl und daraus resultierende Evaporation von Proteinen, Lipiden,  $\text{H}_2\text{O}$ , F, Cl sowie potentielle Ionenmigration von Elementen wie Na, K und P so gering wie möglich gehalten werden. Gemessen wurden die Elemente Ca, P, Mg, Sr, Na, Fe, Mn, Si, S, Cl, F. Der Sauerstoffanteil wurde stöchiometrisch aufgrund der Mineralformel für Hydroxylapatit mit 24 O-Atomen pro Elementarzelle angenommen und berechnet.

Die Kalibrierung der EMPA für die Knochenphosphatmessungen erfolgte mit natürlichen Mineralen sowie synthetischen Substanzen mit bekannten Elementoxid- bzw. Elementgehalten. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurde als beste Näherung ein natürlicher Hydroxylapatit-Standard mitgemessen. Dieser enthält allerdings im Unterschied zu den pleistozänen oder rezenten Knochen keine organische Matrix. Die Messung der Leichtelemente Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Matrix mit der EMPA ist zwar technisch möglich, gestaltet sich aber praktisch schwierig und bedarf hohen analytischen Aufwands. Zusätzlich besteht das prinzipielle Problem, daß Kohlenstoff sowohl in der anorganischen Karbonatgruppe im Phosphat vorkommt als auch in der organischen Kollagenmatrix (Abb. 2) sowie zusätzlich im Einbettungsmittel Epoxydharz. Daher wurden der C- und N-Gehalt separat mit dem Elementaranalysator (Kapitel 4.2) und der Gesamtgehalt an Organik mittels Glühverlust bei  $550^\circ\text{C}$  bestimmt. Bei den mit der EPMA gemessenen bzw. berechneten Absolutkonzentrationen der Elemente ist deren Bezug auf die gesamte Knochenmasse zu beachten. Letztere beinhaltet auch den organischen Anteil der Knochensubstanz, da die untersuchte Knochenprobe nicht vorher verascht oder anderweitig vorbehandelt wurde. Trotzdem lassen sich die absoluten Elementkonzentrationen und vor allem die relativen Konzentrationsänderungen im Knochenprofil, bedingt durch diagenetische Alteration, gut messen und interpretieren (Kapitel 5.1; Greenlee 1996).

#### 4.2. Kohlen- und Stickstoffkonzentrations- und Isotopenmessungen

Die Konzentration und Isotopie sowohl von Kohlenstoff (C) als auch von Stickstoff (N) wird gasmassenspektrometrisch am Gesamtknochenpulver mittels eines Elementar-Analysators und continuous flow isotope ratio gas mass spectrometry (CF-IRMS) in einem Helium-Trägergasstrom gemessen. Mit dieser Technik können auch die stabilen Isotope von Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel gemessen werden. Die Messung von C und N erfolgte gleichzeitig als Doppelmessung an demselben Probenaliquot, um Material und Zeit zu



sparen sowie Wägefehler zu minimieren. Die Einwaage der Probe muß daher je nach C- und N-Gehalt so bemessen sein, daß nicht zuviel C und ausreichend N vorhanden ist, um beide Elemente in einer massenspektrometrischen Analyse korrekt messen zu können. Da rezente Knochen ein C/N-Verhältnis von ~ 4 besitzen, wurden ca. 0,5–1 mg Knochenpulver für rezente und kollagenhaltige quartäre Knochen und 5 bis 10 mg für fossile Knochen mit geringem Kollagengehalt auf einer Mettler Toledo-Präzisionswaage ( $\pm 0,1 \mu\text{g}$  Wägegenauigkeit) in Zinnschiffchen eingewogen. Die sorgfältig zusammengefalteten Zinnschiffchen wurden in einen Autosampler mit 50 Probenpositionen geladen, der an einen Elementar-Analysator (EA) vom Typ Carlo Erba 2500 angeschlossen ist. Die Proben wurden unter Sauerstoffzufuhr in dem He-gespülten 1050°C heißen Oxidationsreaktor des EA verascht und aufoxidiert. Durch die stark exotherme Oxidation der umgebenden Zinnkapsel entstehen kurzfristig Temperaturen von 1600–1800°C, welche die Probe komplett thermisch aufschließen und den enthaltenen Kohlen- und Stickstoff zu  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{NO}_x$  oxidieren. Die Reduktion von entstandenen Stickoxiden zu  $\text{N}_2$  erfolgt durch metallisches Kupfer im 650°C heißen nachgeschalteten Reduktionsrohr. Nach der sorptiven Abtrennung von  $\text{H}_2\text{O}$  in einer Magnesiumperchlorat-Wasserfalle wird das  $\text{N}_2$  vom  $\text{CO}_2$  über eine auf 40°C geheizte gaschromatographische (GC) Säule getrennt. Beide Gase werden nacheinander in dem kontinuierlichen Helium-Trägergasstrom über eine Finnigan CONFLO II-Einheit mit open-split durch eine Kapillare in ein Finnigan MAT Delta Plus XL-Gasmassenspektrometer eingeführt, und deren N- und C-Isotopenverhältnis und Menge der Elemente werden bestimmt. Aufgrund der geringeren Retentionszeit in der GC-Säule wird zunächst  $\text{N}_2$  in das Massenspektrometer eingeführt und das  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Verhältnis des Probengases gegen ein  $\text{N}_2$ -Referenzgas gemessen. Anschließend erfolgt eine schnelle Umstellung der Faraday Cup-Detektoren bzw. des Magnetfelds auf die Konfiguration zur Messung von  $\text{CO}_2$ . Dann erfolgt unmittelbar die Injektion des  $\text{CO}_2$ -Probengases, und dessen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis wird gegen ein  $\text{CO}_2$ -Referenzgas gemessen.

Zur Kalibration der Isotopenverhältnisse, der externen Vergleichbarkeit und der Konzentrationsbestimmung werden bei jedem Analyselauf mehrere internationale Standards für C und N mitgemessen. Als N-Standards werden Acetanilid, Sigma-Kollagen und der internationale Harnsäurestandard IAEA 305 A analysiert. Als C-Standards Acetanilid, Laser Marmor, Sigma Kollagen und der internationale Graphitstandard USGS 24. Für die Konzentrationsbestimmung wird mit den gemessenen Standards jeweils eine Kalibrationsgerade von Element-Einwaage gegen Gas-Ausbeute erstellt. Mit ihrer Hilfe können die C- und N-Gehalte in der Knochenprobe aus den Peakflächen

berechnet werden, die proportional zur  $\text{N}_2$ - bzw.  $\text{CO}_2$ -Gasmenge sind. Für das N- und C-Isotopenverhältnis wird ebenfalls mit diesen Standards extern eine Kalibrationsgerade zwischen dem gemessenen  $\delta^{15}\text{N}$ - bzw.  $\delta^{13}\text{C}$ -Rohwert und dem zertifizierten  $\delta^{15}\text{N}$ - bzw.  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert erstellt (Definition  $\delta$ -Wert, siehe unten), die den Bereich der Isotopenzusammensetzung der Proben abdeckt.

Die  $\delta$ -Notation ist wie folgt definiert:

$$\delta_A = (R_{\text{Probe}} / R_{\text{Standard}} - 1) \times 1000 \text{ [‰]}$$

Delta-Wert	$\delta_A$	=	$\delta^{13}\text{C}, \delta^{15}\text{N}, \delta^{18}\text{O}$
gemessenes			
Isotopenverhältnis	$R_{\text{Probe}}$	=	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}, ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}, ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
Bezugsstandards	$R_{\text{Standard}}$	=	VDPB, Air, VSMOW

#### 4.3. Messung der Sauerstoffisotopie ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) in biogenen Skelettapatit

Die Probenpräparation für die Sauerstoffisotopenmessung des Knochenphosphats wird nach der Silberphosphatfällungsmethode von O'Neil et al. (1994), modifiziert nach Stephan (2000), durchgeführt und beruht darauf, daß bei rein anorganischen Lösungs- und Fällungsprozessen der Phosphatgruppe keine Isotopenfraktionierung des Sauerstoffs stattfindet. Die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe wird so aus dem biogenen Apatit (Abb. 2) chemisch herausgelöst und deren Sauerstoffisotopie an dem gefällten Silberphosphat ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) gemessen. Dazu werden ca. 40 mg Knochenpulver in 2 ml Eppendorf-Zentrifugenröhrchen eingewogen und unter Schütteln 24 Stunden mit 2,5 % Natriumhypochlorit-Lösung ( $\text{NaOCl}$ ) und 48 Stunden mit 0,125 n  $\text{NaOH}$  zur Entfernung von Organik bzw. Huminsäuren vorbehandelt. Der vorbehandelte Rest wird 24 Std. in 2 ml 2 n Flußsäure (HF) aufgelöst, in ein Becherglas überführt, mit  $\text{KOH}$  neutralisiert und eine auf pH 10 gepufferte Silberamminlösung zugegeben. Anschließend wird die Lösung langsam auf 70°C hochgeheizt und für 5 Stunden dort gehalten. Dadurch verdampft der Ammoniak und es kommt infolge einer pH-Wert-Erniedrigung und Eindampfung zur Fällung der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen als gelbliche Silberphosphatkristalle. Das  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  wird abfiltriert und in einem konstanten Mengenverhältnis von 20 mg  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  zu 0,75 mg Graphit in Quarzglasröhrchen ( $\varnothing$  6 mm) eingewogen. Diese werden unter Vakuum für 10 min auf 550°C erhitzt, um eventuelle organische Kontaminationen und  $\text{H}_2\text{O}$  zu entfernen. Anschließend wird die geglühte Probe in den evakuierten Quarzglasröhrchen durch Abschmelzen verschlossen. Das darin enthaltene Silberphosphat-Graphitgemisch für 3 min bei 1200°C in einem Hochtemperaturofen zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt, wobei  $\frac{1}{4}$  des  $\text{PO}_4$ -Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  reagiert.

Die Quarzglasröhrchen mit dem  $\text{CO}_2$  werden im Einlaß-System des Massenspektrometers gebrochen, und

das Probengas wird über eine Kapillare in ein Dual-inlet-Gasmassenspektrometer (Finnigan MAT 252) eingeführt und das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis statisch im Wechsel gegen ein  $\text{CO}_2$ -Referenzgas bekannter C- und O-Isotopie gemessen. Die gemessenen Isotopenverhältnisse werden als normierte  $\delta$ -Werte, bezogen auf internationale Standards, in Promille (‰) angegeben (siehe Kapitel 4.2). Eine Korrektur der Sauerstoffisotopendaten erfolgte wie in Vennemann et al. (2002) angegeben.

Zur Kontrolle des Effekts der naßchemischen Aufbereitungsprozedur und zur externen Vergleichbarkeit der Sauerstoffisotopie wurden zwei interne Phosphatlaborstandards, ein synthetischer Hydroxylapatit (HAP) (Merck  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , Nr. 102 196) sowie ein Hai-zahn-Standard (GW-1) aus rezente Zähne eines Weißen Hais bei jeder Silberphosphatpräparation mitpräpariert und -gemessen. Diese wurden zuvor gegen den internationalen Phosphatstandard NBS 120 c kalibriert. Die externe Reproduzierbarkeit der Methode über den Zeitraum der Analysen liegt bei  $\pm 0,2\%$ .

#### 4.4. Strontium (Sr)- und Neodym (Nd)-Isotopie

In einem Reinraumlabor werden 20–40 mg Knochenpulver unter Zugabe einer Nd-Spikelösung für die Nd-Konzentrationsbestimmung in 1 ml konzentrierter  $\text{HNO}_3$  naßchemisch aufgeschlossen und eingedampft. Anschließend wird der Probenrückstand zur ionenchromatographischen Abtrennung von Sr und den seltenen

Erdelementen (SEE) in 2,5 n HCl aufgenommen und auf Kationenaustauscherkolonnen gegeben. Die erhaltene SEE-Fraktion wird in 0,18 n HCl aufgenommen und das Nd über mit SEE-Kationenaustauscherharz gefüllte Kationenaustauscherkolonnen abgetrennt, die mit auf Teflonpulver beschichteten SEE-Kationenaustauscherharz gefüllt sind. Die Sr- und Nd-Fraktionen werden anschließend eingedampft und mittels 1  $\mu\text{l}$  Phosphorsäure (2 %) auf Wolfram- bzw. Rhenium-Filamente beschichtet. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Isotopenverhältnisse werden jeweils mittels Thermionenmassenspektrometrie (TIMS) in einem Thermionen-Feststoffmassenspektrometer (Typ Finnigan MAT 262) gemessen. Der Meßfehler ( $2\sigma$ ) liegt beim  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis jeweils bei ca.  $\pm 0,00001$ . Über die Menge der zugegebenen Nd-Spikelösung (Isotopenverdünnungsmethode) kann aus den gemessenen Nd-Isotopenverhältnissen die Nd-Konzentration berechnet werden. Zur Kontrolle der massenspektrometrischen Messung der Isotopenverhältnisse und externen Vergleichbarkeit werden der internationale Sr-Standard NBS 987 sowie der Nd-Standard AMES Metall mitgemessen.

### 5. Ergebnisse und Diskussion

#### 5.1. Haupt- und Spurenelementkonzentrationen

Die an einem Profil des Metatarsalknochens des Equiden gemessenen Haupt- und Spurenelementkonzentrationen sind in Abb. 3 dargestellt. Diese Vorunter-

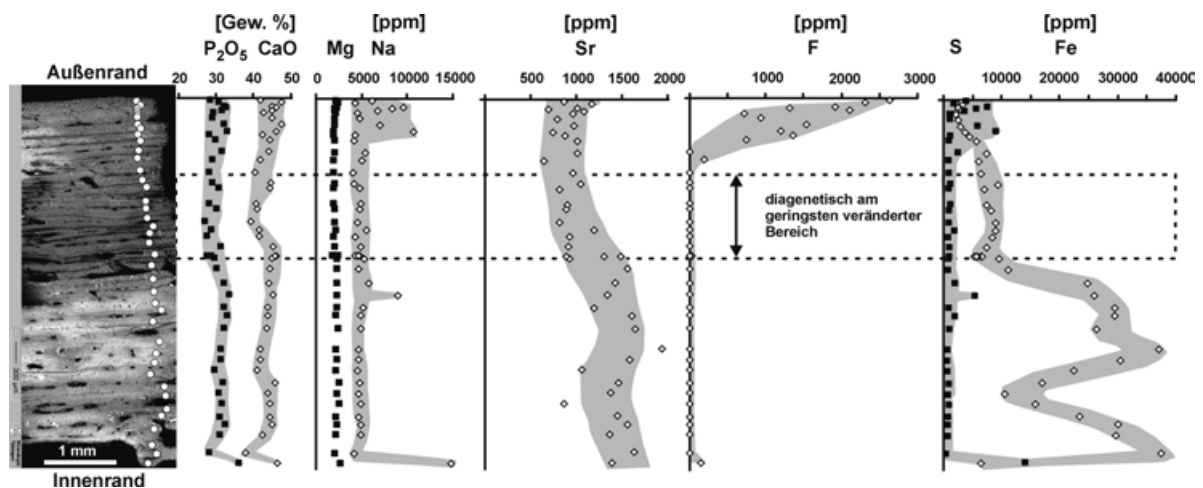


Abb. 3. Daten der Elektronenstrahlmikrosonde; Links: Rückstreuerelektronenbild des analysierten Metatarsalknochens, auf dem mit der Elektronenstrahlmikrosonde in situ die Haupt- und Spurenelemente gemessen wurden (Kapitel 4.1.). Über den Knochenquerschnitt wurde ein Profil von 40 Meßpunkten (weiße Kreise) von 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser gelegt, in denen jeweils simultan die Elemente Ca, P, Mg, Na, Sr, F, Cl, Fe, S und Si bestimmt wurden. Die Elementkonzentrationen sind für alle gemessenen Elemente bis auf Cl, Mn und Si in richtiger räumlicher Relation aufgetragen. Die Konzentrationen der Hauptelemente Ca und P sind in Gew. % des gemessenen Oxids und für die Spurenelemente in  $\mu\text{g/g}$  bzw. ppm angegeben. Die Datenpunkte sind zur Veranschaulichung der Konzentrationsvariation über das Profil grau unterlegt. Der Doppelpfeil kennzeichnet den diagenetisch am wenigsten veränderten Bereich des Knochens

suchung dient dazu, um potentielle Veränderungen in der Elementverteilung zu erkennen (Greenlee 1996) und diagenetisch möglichst unverändertes Knochenmaterial für die Isotopenuntersuchungen an geeigneter Stelle zu entnehmen.

CaO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegen über das gesamte Knochenprofil von ca. 5 mm Länge in konstanter Konzentration von 43,6±2 Gew. % bzw. 30,5±2 Gew. % vor. Nur direkt am Innenrand schwankt die Konzentration etwas stärker. Auch Magnesium (Mg) ist mit einer Konzentration von 2090±180 ppm gleichmäßig über den gesamten Querschnitt verteilt, zeigt aber ebenso wie Natrium (Na) niedrige Gehalte im Vergleich zu frischen Knochen (Tütken 2003, Abb. 130). Na ist zwar bis auf einen Ausreißer im gesamten inneren Bereich des Knochens mit einer konstanten Konzentration um die 5000 ppm vorhanden, aber die Randbereiche sind an Na angereichert. Randlich steigt die Na-Konzentration aber auf das Doppelte bis Dreifache an (max. 15000 ppm, Innenrand) (Abb. 3). Strontium (Sr) zeigt mit 1150±320 ppm zwar eine größere prozentuale Variationsbreite, aber keine systematische An- oder Abreicherung in den Randbereichen. Es hat daher anscheinend keine diagenetische Alteration bzw. zumindest keine postmortale Zufuhr von externem Sr stattgefunden. Dies ist wichtig für die Interpretation des Sr-Isotopenverhältnisses (Kapitel 5.5), welches daher noch als das primäre in vivo erworbene angesehen werden kann.

Daß allerdings schon eine diagenetische Veränderung in den Randbereichen des Knochens begonnen hat, zeigt sich im Fluorgehalt (Abb. 3). Er liegt in frischen Knochen in Konzentrationen von ca. 100 bis mehreren 100 ppm vor und damit unter der Nachweisgrenze der Elektronenstrahlmikrosonde (ca. 250 ppm bei den benutzten Meßbedingungen). Im zentralen Bereich des Knochens liegt auch hier der Fluorgehalt unter der Nachweisgrenze, so daß hier noch keine diagenetische Erhöhung des Fluorgehalts stattgefunden hat. Am Außenrand hat schon eine Umkristallisation des Hydroxylapatits begonnen, und der Fluorgehalt des Knochens ist um eine Größenordnung bis auf über 2500 ppm angestiegen. Eine deutliche diagenetische Veränderung zeigt sich auch im Eisen (Fe)-Gehalt, der stark zwischen 2100 und 37600 ppm schwankt und in frischen Knochen zwischen ca. 10 bis 100 ppm liegt (Tütken 2003, Tabelle 1). Vor allem in der unteren Hälfte des Profils zeigt sich eine starke Erhöhung des Eisengehalts, die wohl auf die Einlagerung von sekundären diagenetisch gebildeten Eisenoxiden zurückzuführen ist. Bestätigt wird dies auch in dem Rückstreuerelektronenbild der Mikrosonde (Abb. 3, links). Die hellen Grautöne durch stärkere Elektronenrückstreuung zeigen eine erhöhte mittlere Ordnungszahl in diesen Bereichen des Knochens an, das heißt die Einlagerung von Eisenoxiden oder -hydroxiden mit höherer Ordnungszahl als der

Knochenapatit. Das es sich nicht, wie oft in fossilen Knochen, um Pyrit (FeS<sub>2</sub>) handelt, sondern um Eisenoxide, zeigt die fehlende Korrelation mit der parallel aufgetragenen Schwefelkonzentration (Abb. 3, rechts). Der Schwefelgehalt korreliert aber sehr gut mit Natrium. Natrium und Schwefel laufen parallel und sind beide im Randbereich diagenetisch angereichert. Sie zeigen somit wie das Fluor eine diagenetische Veränderung des Apatits in diesen Regionen an.

Zusammenfassend läßt sich festhalten:

1. Der Hydroxylapatit des Knochens ist bis auf die Randbereiche (ca. 1 mm vom Außenrand und ca. 0,5 mm vom Innenrand) diagenetisch nur wenig verändert worden.

2. Die Hauptelemente Ca und P zeigen so gut wie keine Veränderungen der Konzentration.

3. Die Elemente F, Na, S und Fe sind Indikatoren für eine diagenetische Veränderung des Knochens und sind hier allesamt im diagenetisch veränderten Randbereich angereichert.

4. Eisen ist sowohl in den Apatit selbst als vor allem auch durch sekundäre Eisenminerale diagenetisch in den Knochen eingelagert worden.

Aufgrund der in situ-Messungen der Elementverteilung mit der Elektronenstrahlmikrosonde lassen sich die chemisch am wenigsten veränderten Knochenareale ermitteln, die zur Probenahme für die Isotopenanalysen am besten geeignet sind.

## 5.2. C- und N-Konzentration

Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der äußeren Kortex und der zentralen Kompakta des beprobten Metatarsalknochens ist im Meßfehler identisch und beträgt 3,7 Gew. % C bzw. 0,14 Gew. % N (Abb. 4). Stickstoff ist vollkommen an die organische Matrix gebunden und kommt nicht in der phosphatischen Mineralphase vor. Daher ist der Stickstoffgehalt ein Proxy für den Kollagengehalt eines Knochens. Die Stickstoffkonzentration in rezenten Knochen liegt im Mittel bei 4,0±0,5 Gew. % (Tütken 2003). Ähnliches gilt auch für den Kohlenstoff, der in frischen Knochen mit ca. 14 Gew. % vorkommt, wovon der Hauptteil in der organischen Kollagenmatrix und ein kleiner Teil auch als Carbonat im Apatit gebunden ist (Person et al. 1995). Die Messung des C- und N-Gehalts ist somit ein Indikator für den Kollagengehalt des Knochens (Bocherens et al. 1997).

Während der letzten ca. 1000 Jahre der Bodenlagerung des Equidskeletts ist es schon zu einem drastischen Abbau von über 95 Gew. % der organischen Kollagenmatrix des dünnwandigen Knochens gekommen, so daß nur noch weniger als 1 Gew. % Kollagen erhalten ist. Weil die organische Kollagenmatrix durch bakterielle Abbauprozesse nahezu entfernt worden ist, entstand zusätzlicher Porenraum. Dieser ist aber noch

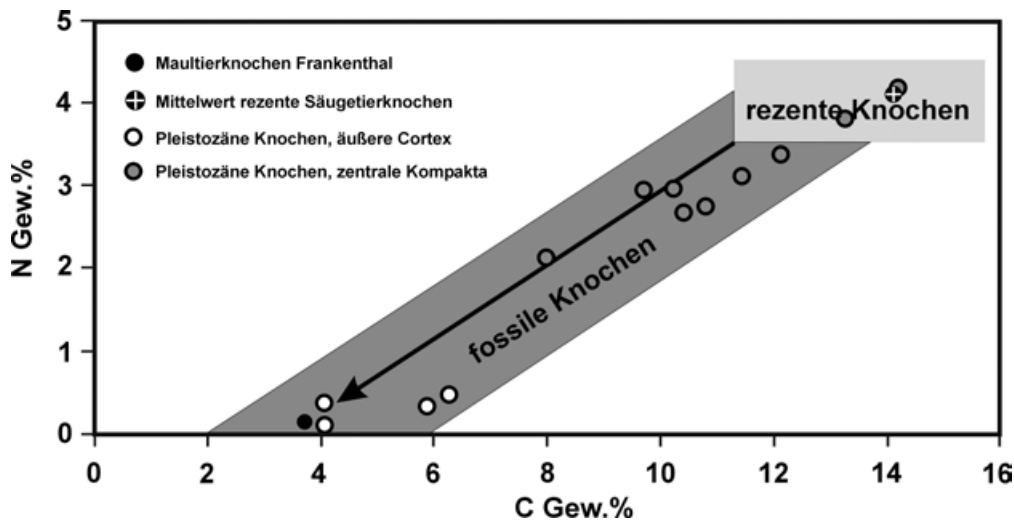


Abb. 4. C- und N-Konzentrationen des Metatarsalknochens vom Frankenthaler „Maultier“ und von spätpleistozänen kaltzeitlichen Großsäugerknochen (Mammut, Wollnashorn, Pferd, Bison und Riesenhirsch) aus den Rheinsedimenten im Vergleich zu rezenten Knochen (hellgrauer Kasten). Das dunkelgraue Band markiert den Trend, in dem die C- und N-Konzentrationen von fossilen Knochen infolge des Kollagenabbaus liegen

kaum durch Umkristallisation der HAP-Kristallite verfüllt worden. Da die Knochenkompakta nur ca. 5 mm dick ist, erleichterte dies die bakterielle Kollagenzersetzung, da mikrobielle Abbauprozesse sich vor allem auf die leicht zugänglichen äußeren Bereiche eines Knochens konzentrieren. Kleine und dünnwandige Knochen vergehen daher besonders schnell. Durch den Kollagenabbau ist die engverwachsene und stabilisierende Verbundstruktur zwischen Kollagenfasern und Apatitkristalliten zerstört, welche dem Knochen die Festigkeit und Zähigkeit gibt. Dies erklärt die kreidige Konsistenz des gesamten Equidenknochens im Gegensatz zu den deutlich älteren noch kollagenhaltigen spätpleistozänen Knochen der Rheinschotter.

Die spätpleistozänen Großsäugerknochen von unterschiedlichen Arten (Mammut, Wollnashorn, Riesenhirsch, Pferd und Bison) sind zoniert (Abb. 5, Foto) in eine äußere Rinde, in der die organische Kollagenphase schon weitgehend zerfallen ist, und in einen noch kollagenhaltigen zentralen Bereich. Dieser weist noch einen hohen Kollagengehalt ähnlich dem frischer Knochen auf (Abb. 4), obwohl die Knochen mehrere 10000 Jahre in ähnlichen Flußsedimenten des Rheins gelegen haben. Nur die äußeren 1–2 mm weisen eine dem holozänen Equidenknochen ähnliche kreidige Konsistenz und ähnlich geringe C- und N-Gehalte auf (Abb. 4). Dies deutet auf unterschiedliche taphonomische Bedingungen hin. Die pleistozänen Großsäugerknochen sind vermutlich im Weichselglazial unter kaltzeitlichen Bedingungen bei der Terrassenaufschotterung in den Rheinkiesen eingelagert und (prä-) fossilisiert worden. Sie zeigen eine besonders gute Kollagen-erhaltung, die eventuell auf eine Stabilisierung des

Kollagens durch quervernetzende Huminsäuren bei gleichzeitig geringer bakterieller Zersetzung und Hydrolyse des Kollagens zurückzuführen ist (Collins et al. 1995). Vermutlich erst unter warmzeitlichen Klimabedingungen kam es zu verstärkten mikrobiellen Abbauprozessen. Im Gegensatz dazu ist es bei der Zersetzung des komplett eingebetteten Equidenkadavers unter warmzeitlichen Bedingungen zu einem raschen Abbau der Weichgewebe und der Kollagenphase innerhalb von 1000 Jahren gekommen.

Dies wirft ein Licht auf die entscheidende Bedeutung der physiko-chemischen Bedingungen während der Knochenfrühdigenese, welche die Erhaltungsfähigkeit der Knochen und der in ihnen enthaltenen chemischen Informationen stark beeinflussen (Tütken 2003).

### 5.3. Nd-Konzentration und -Isotopie

Der Equidenknochen enthält eine Nd-Konzentration von 79 ppb und liegt damit fast noch im Konzentrationsbereich rezenter Säugetierknochen (Abb. 5). Allerdings ist diese Konzentration schon um das Vierfache gegenüber einem rezenten Pferdeknochen (20 ppb) angereichert. Diese relativ geringe Anreicherung an Nd bzw. SEE trotz der starken Alteration der organischen Kollagenphase zeigt, daß der biogene HAP des Knochens noch nicht stark diagenetisch überprägt und umkristallisiert ist. Dies bestätigen auch röntgendiffraktometrische Messungen des Knochenpulvers, die zeigen, daß trotz Kollagenverlust keine signifikante Zunahme der Apatitkristallinität des HAP stattgefunden hat und diese der eines mikrokristallinen rezenten Pferdeknochens ähnelt.

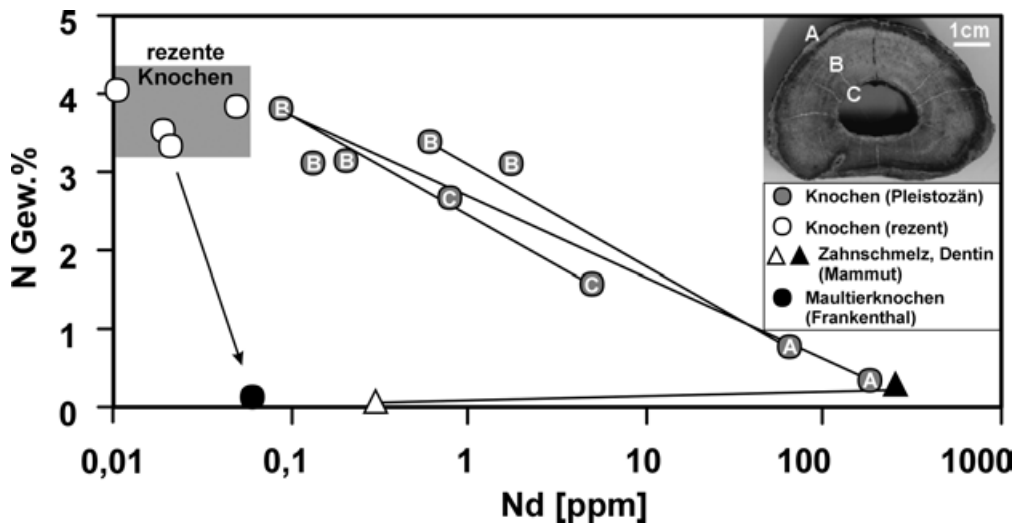


Abb. 5. N- und Nd-Konzentrationen im Knochen des Frankenthaler „Maultiers“, in pleistozänen Skelettresten aus Rheinsedimenten und rezente Knochen. Zu beachten ist die logarithmische Skalierung der x-Achse. Es wurden zum Teil Knochenprofile von außen nach innen beprobt. A bezeichnet dabei die äußere Rinde, B das Zentrum der Knochenkompakta, C die Wandung der Markhöhle. Die Nd-Konzentration in den noch kollagenhaltigen Knochenkompakta und dem Zahnschmelz der spätpleistozänen Großsäugerknochen ist im Vergleich zu rezente Knochen und Zähnen nur gering erhöht. In der äußeren Rinde bzw. dem Dentin ist Nd hingegen diagenetisch um den Faktor  $10^2$  bis  $10^3$  angereichert worden

Die Nd-Isotopie des fossilen Knochens entspricht im Meßfehler ( $\pm 0,000017$ ) der des umgebenden Sediments ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51215$ ) bzw. dem Rheinwasser ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,51214$ ) (Tricca et al. 1999). Die Nd-Isotopie spiegelt die des diagenetischen Fluids wider, wie es für eine Fossilisation des Skeletts in situ zu erwarten ist (Tütken et al. 2001). Ähnliche  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnisse finden sich auch in pleistozänen Großsäugerknochen, die in den Rheinschottern fossilisiert sind (Tütken 2003). In zwei zonierten Knochen eines Wollnashorns und eines Bisons wurde die Intraknochenvariation in Profilen von außen nach innen gemessen. Die äußere Knochenrinde (63 bzw. 187 ppm) ist jeweils im Vergleich zum kollagenhaltigen Zentrum (600 und 90 ppb) stark an Nd angereichert (63 und 187 ppm), wobei die Nd-Konzentration eine deutliche negative Korrelation mit dem N-Gehalt als Proxy für die Kollagenerhaltung zeigt (Abb. 5) und die Bedeutung von SEE als sensibler diagenetischer Tracer für die Alteration von Knochen unterstreicht (Tütken 2003). Die SEE-Aufnahme erfolgt daher frühdiagenetisch nach dem Abbau der Kollagenphase.

Trotz der großen Konzentrationsgradienten ist die Nd-Isotopie allerdings in weiteren analysierten Profilen (Wollnashorn:  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512174$  bis  $0,512190$ , Bison:  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512164$  bis  $0,512178$  und dem eines Pferdeknochens:  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512164$  bis  $0,512178$ ) im Meßfehler gleich. Diese Knochen haben im Laufe ihrer Fossilisation in den Rheinschottern

in unterschiedlichem Maße diagenetisch Nd gleicher Isotopenzusammensetzung aus der Umgebung aufgenommen.

#### 5.4. Sauerstoffisotopie

Die Intra-Knochenvariation von  $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten innerhalb einer rezente Pferdetibia beträgt  $0,7\text{‰}$  und ist in der gleichen Größenordnung wie die Variation zwischen verschiedenen Skelettelementen eines Individuums sowie innerhalb einer Population (Stephan 1999). Die  $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte des Knochens liegen bei  $17,5\text{‰}$  in der zentralen Kompakta und  $17,0\text{‰}$  in der äußeren Kortex (Abb. 6). Der Zahnschmelz vom stark abgekauten Molaren des Equiden liegt bei  $17,0\text{‰}$ . Die gute Übereinstimmung der  $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werte vom diagenetisch resistenteren Zahnschmelz und vom Knochen sprechen daher für eine gute Erhaltung und gegen eine diagenetische Alteration der Sauerstoffisotopie, trotz der kreidigen Knochenkonsistenz und dem weitgehenden Zerfall der organischen Kollagenphase (Abb 3). Wendet man für den Equiden die artspezifische Kalibrationsgrade zwischen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\delta^{18}\text{O}_p$  für *Equus caballus* an (Abb. 7), so lassen sich aus den gemessenen  $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten für das Trinkwasser des Equiden  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte zwischen  $-6,6$  und  $-7,2\text{‰} \pm 0,4$  ableiten.

Dies fällt in den Bereich der heutigen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Jahresmittelwerte der Niederschläge der IAEA-Klimameßstation in Koblenz ( $-7,5\text{‰}$ ) (Rozanski et al. 1993)

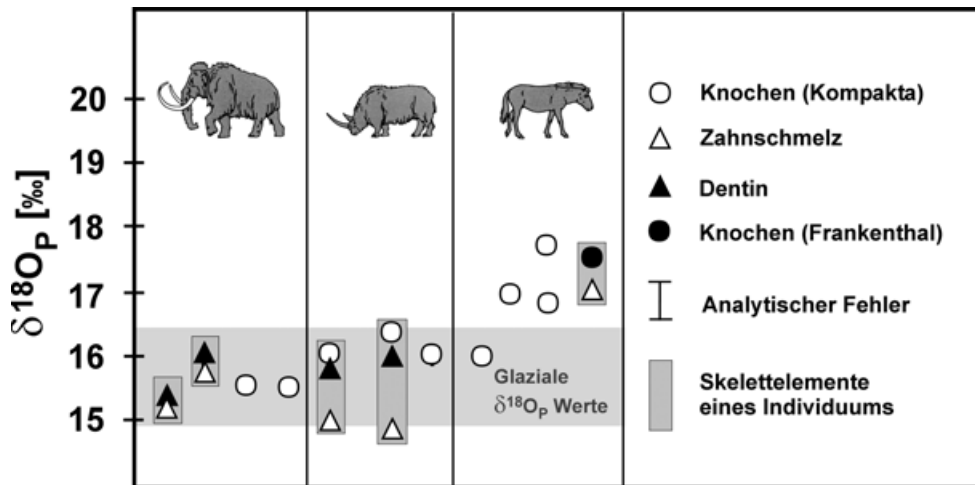


Abb. 6. Phosphat-Sauerstoffisotopenwerte ( $\delta^{18}\text{O}_p$ ) von Knochen und Zähnen pleistozäner Großsäuger (Mammut, Wollnashorn, Pferd) aus den Rheinschottern im Vergleich zum Frankenthaler „Maultier“ (MF). Der grau unterlegte Bereich entspricht der Spanne zu erwartender Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Knochenphosphats von Großsäugern, die Niederschlagswasser im Hochglazial der letzten Eiszeit getrunken haben, nach Daten aus Ayliffe et al. 1992. Das Frankenthaler „Maultier“ und alle Pferdeknochen aus den Rheinschottern – bis auf einen – liegen mit  $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten um die 17 ‰ oberhalb dieser Spanne. Diese Equiden haben Trinkwasser mit höheren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten unter warmzeitlichen Klimabedingungen getrunken

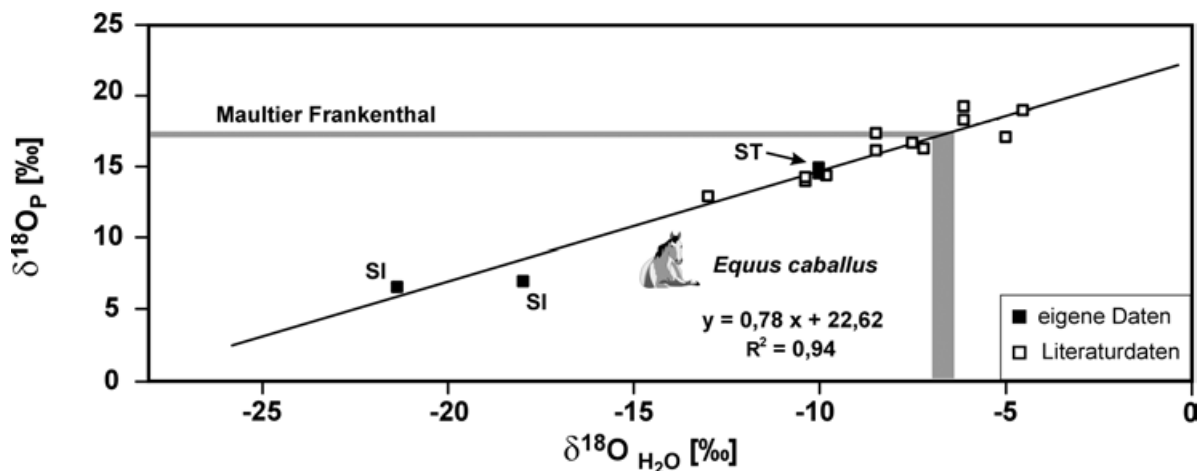


Abb. 7. Empirische Kalibrationsgerade der Sauerstoffisotopie des Umgebungswassers ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) gegen die des Knochenphosphats ( $\delta^{18}\text{O}_p$ ) für Pferde der Spezies *Equus caballus*. Gerade berechnet nach Daten rezenter Pferdeknochen aus Bryant et al. 1994, Huertas et al. 1995, Stephan mündl. Mitt. 2002 und eigenen Daten von Tieren aus Sibirien (SI) und dem Zoo in Stuttgart (ST). Der grau schattierte Bereich zeigt die mittels der Kalibrationsgerade aus den gemessenen  $\delta^{18}\text{O}_p$ -Werten des Equidenknochens und -zahns abgeleiteten  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte

bzw. der Flachlandniederschläge (ca.  $-8$  ‰), welche die Rheinzuflüsse speisen (Buhl et al. 1991). Die heutigen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Niederschlagswerte der IAEA (Rozanski et al. 1993; Rozanski 1995) können zum Vergleich herangezogen werden, da vor 1000 bis 1200 Jahren die klimatischen Bedingungen in Deutschland nicht deutlich von den heutigen abwichen. Aus der heutigen Verteilung

der  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Niederschläge für das Jahr 1991 (Abb. 8) ergibt sich, daß der Equide während seiner letzten Lebensjahre, zwischen dem Zeitraum der Mineralisation des M2 (ca. 2. Lebensjahr; Hillson 1986) bis zu seinem Tod, sein Trinkwasser in der Region zwischen Karlsruhe und Koblenz oder weiter nördlich davon zu sich genommen haben könnte.

Eine weite Migration des Equiden in klimatisch andere Regionen und die daraus resultierende Nutzung von Wasserquellen mit deutlich anderen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten lässt sich somit ausschließen. Auch hat der Equide, obwohl er am/im Rhein gestorben ist und eingebettet wurde, nicht in größerem Umfang Wasser aus dem Rhein selber getrunken, denn dieser besitzt durch die alpinen Schmelz- und Niederschlagswässer, von denen er im Oberlauf gespeist wird, deutlich niedrigere  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte von  $-11 \pm 1,5$  ‰ (Buhl et al. 1991). Dies würde in  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten von  $\sim 15$  ‰ für den Knochen resultieren. Solche Werte wurden für zwei Pferde aus dem Zoo in Stuttgart gemessen (Abb. 7), der sein Wasser wie der ganze Großraum Stuttgart aus der Bodenseewasserversorgung erhält, also quasi dem Oberlauf vom Rhein. Insofern kann der Equide nicht längere Zeit vor seinem Tod direkt am Rhein gelebt bzw. aus ihm getrunken haben. Auch hat der Equide nicht längere Zeit in höheren und damit kühleren Mittelgebirgslagen gelebt und getrunken, denn dies würde wegen der Abreicherung der Niederschläge an  $^{18}\text{O}$  mit zunehmender Höhe ebenfalls in niedrigeren  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werten resultieren, wie sie für zwei rezente Pferde aus Balingen von der schwäbischen

Alb nachgewiesen wurden (14,3– 14,9 ‰). Der Equide hat daher vermutlich sein Trinkwasser aus vom Niederschlag gespeisten Oberflächenwässern in Flachlandregionen West- oder Nordwestdeutschlands bezogen (Abb. 8). Eine genauere Aussage zur geographischen Lage des Habitats lässt sich bei den schwach ausgeprägten Relief- und Klimagradienten im deutschen bzw. mitteleuropäischen Raum mittels der Sauerstoffisotopenzusammensetzung alleine schwierig machen.

Im Vergleich zum Equiden zeigen disartikulierte kaltzeitliche Großsäugerknochen von Mammut, Wollnashorn und Pferd deutlich niedrigere  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte zwischen 15 und 16 ‰ (Abb. 6). Dies sind Werte, wie sie für Großsäuger bzw. Pferde unter eiszeitlichen Klimabedingungen zu erwarten sind (Ayliffe et al. 1992; Stephan 1999), da die Niederschläge durch die niedrigeren Lufttemperaturen in diesen Perioden stärker an  $^{18}\text{O}$  abgereichert waren (Dansgaard 1964). Andere Pferdeknochen aus den Rheinschottern zeigen – ähnlich wie der Equide aus Frankenthal auch –  $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -Werte um 17 ‰ und stammen daher e.v. aus einem Interstadial oder ebenfalls aus dem holozänen Interglazial (Abb. 6).

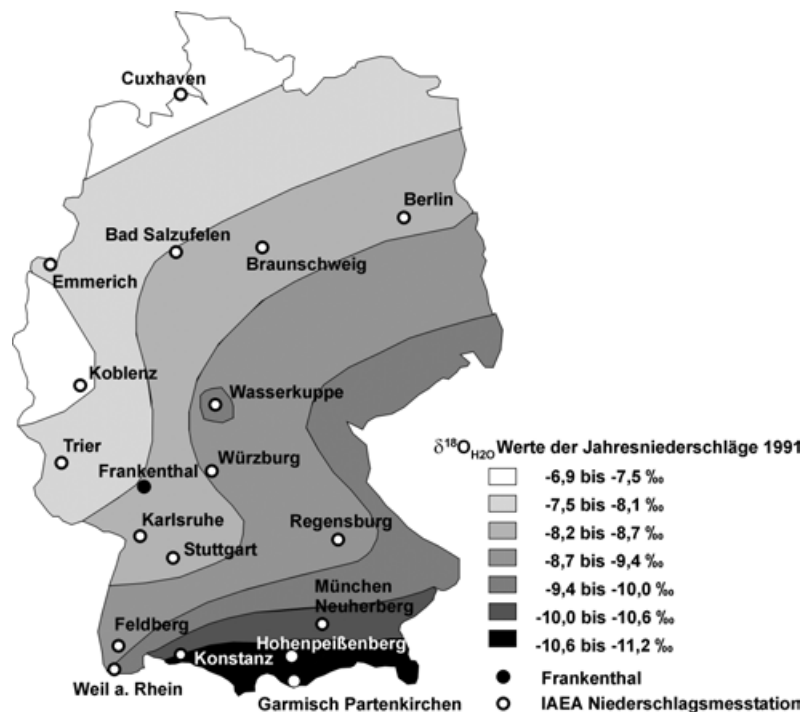


Abb. 8. Isolinien der mittleren  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte des Jahresniederschlags aus dem Jahr 1991, interpoliert zwischen den 19 IAEA-Meßstationen (offene Kreise) in Deutschland, verändert nach Rozanski 1995

## 5.5. Strontiumisotopie

Das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des zentralen Bereichs der Kompakta des Metatarsalknochens liegt bei 0,70965 und damit deutlich über der Spannbreite von an spätpleistozänen Großsäugerknochen aus den Rheinschottern gemessenen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen von 0,7088 bis 0,70935 (Abb. 9).

Der Equide hat daher auf einem geologischen Untergrund mit biologisch verfügbaren Sr höherer  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse gelebt als diese kaltzeitlichen Großsäuger. Es hat vermutlich keine größeren Mengen Nahrung im Uferbereich des Rheins aufgenommen, dessen Wasser

vom Bodensee bis Duisburg deutlich niedrigere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70844$  bis 0,70887 besitzt (Buhl et al. 1991). Dies spiegelt vor allem die Lithologie des alpinen Einzugsgebiets wider, die von tertiären karbonatreichen marinen Sedimenten der alpinen Molasse dominiert wird. Auch seine südwestdeutschen Zuflüsse wie Ill ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70874$ ), Neckar ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708588$ ), Main ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70877$ ) und Mosel ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70889$ ), deren Einzugsgebiete aus mesozoischen Sedimentgesteinen aufgebaut werden, weisen weniger radiogene Werte auf. Nur Lahn ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70927$ ) und Nahe ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71113$ ) zeigen eine höhere Sr-Isotopie, da ihre Einzugsgebiete

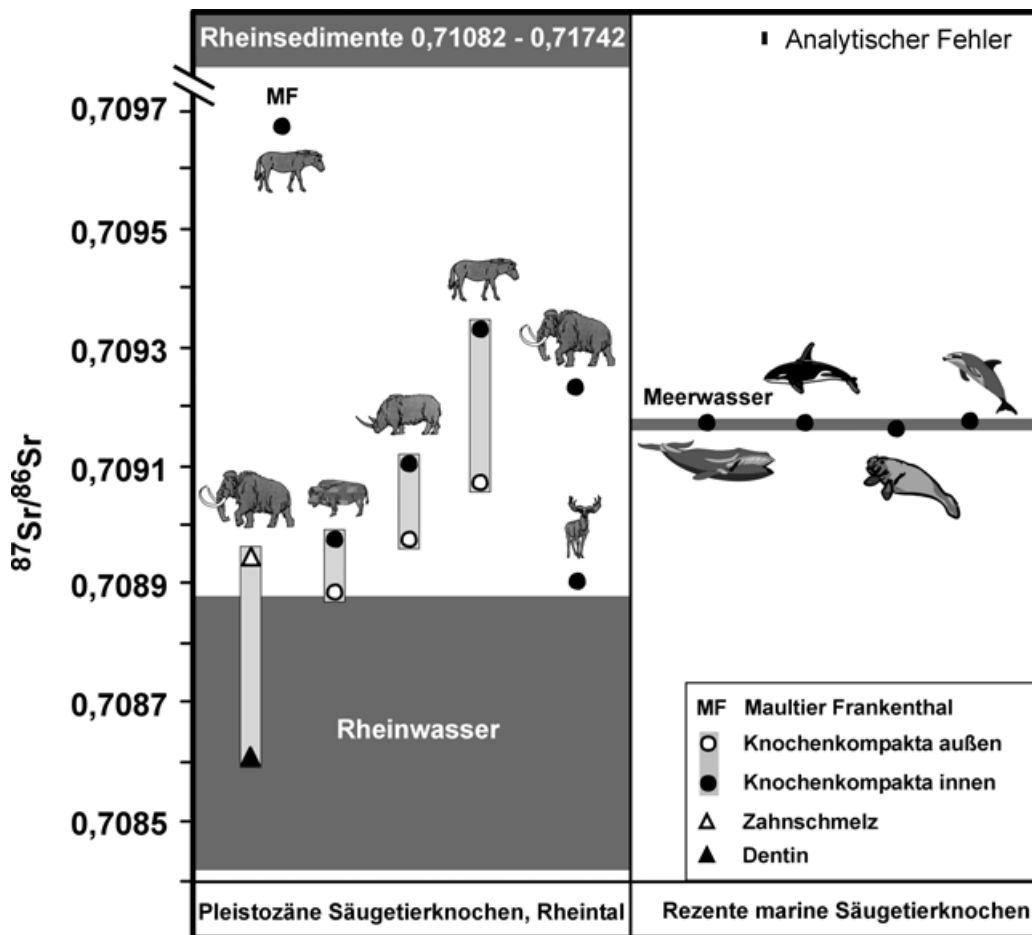


Abb. 9. Sr-Isotopie von spätpleistozänen Großsäugerknochen (Mammut, Bison, Wollnashorn, Pferd, Riesenhirsch) und eines Mammutmolaren aus den Rheinschottern sowie des Metatarsalknochens vom Frankenthaler „Maultier“. Sr-Isotopie des Rheinwassers nach Buhl et al. 1994 und Tricca et al. 1999, Rheinsedimente nach eigenen Daten und Tricca et al. 1999. Sr-Isotopie verschiedener rezenter mariner Säugetiere (Finnwal, Schwertwal, Seekuh, Delphin) im Vergleich zur heutigen Sr-Isotopenzusammensetzung des Meerwassers nach Elderfield 1986. Die Knochen mariner Säugetiere besitzen allesamt die Sr-Isotopenzusammensetzung von Meerwasser, spiegeln also das Fluid, in dem sie leben und aus dem sie ihre Nahrung aufnehmen, wider. Die Knochen der pleistozänen Großsäuger zeigen höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse als das Rheinwasser, sind aber im Randbereich durch diagenetische Sr-Aufnahme hin zu Werten des Rheinwassers verändert. Gleiches gilt für das Dentin des Mammutzahns. Der Equidenknochen aus Frankenthal zeigt deutlich höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte als alle anderen Skelettreste pleistozäner Großsäuger aus den Rheinschottern



von paläozoischen Gesteinen des Rheinischen Schiefergebiets gebildet werden (ebd.). Die Aquifere der Rheintalebene werden von tertiären Schottern und quartären Lössen aufgebaut. Diese Grundwässer zeigen in der gelösten Fracht  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von 0,7087, die mit dem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Rheinwassers ab Mühlhausen übereinstimmen (Tricca et al. 1999). Allerdings weisen die quartären Lockersedimente der Rheingrabenfüllung (fluviale Sande und Kiese, Löß und Auelehm) zum Teil deutlich höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von 0,71088 bis 0,717 als das Rheinwasser selbst auf (Tricca et al. 1999; Taylor et al. 1992). Sie können als geologisches Ausgangssubstrat für das vom Equiden aufgenommene Sr nicht ausgeschlossen werden. Ausschließen läßt sich allerdings, daß der Equide auf einem geologischen Untergrund mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen  $\gg$  0,710 wie z. B. dem Buntsandstein oder dem Keuper gelebt hat (Horn et al. 1994, eigene Daten). Ebenso sind marine mesozoische Kalksteine des Jura und Muschelkalk aufgrund der niedrigen Sr-Isotopie ( $<$  0,7085) als geologischer Untergrund unwahrscheinlich, es sei denn in Kombination mit einer Lößlehmauflage.

Die Untersuchung von Profilen der Sr-Isotopie und -Konzentration innerhalb der zonierten pleistozänen Großsäugerknochen zeigt eine diagenetische Aufnahme von Sr in der äußeren Rinde (730–1350 ppm Sr) im Vergleich zu dem noch gut erhaltenen kollagenhaltigen inneren Bereich (470–600 ppm Sr). Die Sr-Isotopenzusammensetzung ist dabei in der alterierten äußeren Rinde bzw. dem Dentin im Vergleich zur zentralen Kompakta bzw. zum Zahnschmelz immer an  $^{87}\text{Sr}$  angereichert (Abb. 9). Dies zeigt eindeutig eine sekundäre Sr-Aufnahme in den Apatit aus dem Rhein- bzw. Grundwasser mit niedrigen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen an (Abb. 9). Eine Sr-Aufnahme aus der sedimentären Matrix oder eine randliche Kontamination durch anhaftendes Sedimentmaterial kommt nicht in Frage, da die Rheinsedimente deutlich höhere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse (0,7108–0,7174) besitzen. Weil der Equidenknochen im Randbereich keine erhöhte Sr-Konzentration zeigt (Abb. 3), hat keine diagenetische Sr-Aufnahme stattgefunden. Die Sr-Isotopie entspricht noch den in vivo erworbenen Werten. Daraus resultiert, daß der Equide im Vergleich zu den pleistozänen Großsäugern seine Nahrung auf einem geologischen Untergrund mit höherer Sr-Isotopenzusammensetzung zu sich genommen hat.

## 6. Zusammenfassung

Die Analyse von stabilen und radiogenen Isotopen an fossilen Skelettresten unter Berücksichtigung diagenetischer Veränderungen als Tracern zur Herkunftsbestimmung stellt ein wichtiges naturwissenschaftliches Hilfsmittel für archäologische Fragestellungen

der Migration oder Transhumanz dar. Am Skelettmaterial vom Frankenthaler Equiden wurden exemplarisch die Aussagemöglichkeiten und Limitationen der Methode erläutert. Obwohl es in dem Frankenthaler Equidenskelett während der über 1000 Jahre Bodenlagerung schon zu einem weitgehenden bakteriellen Abbau der Kollagenphase gekommen ist, hat nur in den Randbereichen des Knochens eine diagenetische Veränderung (erhöhte F, Na, S und Seltenen Erd-elementgehalte) des Apatits stattgefunden. Deshalb kann die Strontium- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Mineralphase im zentralen Bereich des Knochens als nahezu unverändert angesehen werden und reflektiert die zu Lebzeiten mit Nahrung und Trinkwasser erworbenen Werte. Aus der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Knochen- und Zahnphosphats abgeleitete  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Trinkwassers sprechen dafür, daß der Equide bereits zum Zeitpunkt der Zahnschmelzmineralisation des M2 in Flachlandregionen von West- und/oder Nordwestdeutschland gelebt und dort auch seine letzten Lebensjahre verbracht hat. Sein Trinkwasser hat der Equide dabei aus niederschlagsgespeisten Oberflächenwässern bezogen. Obwohl er im Rhein gestorben und abgelagert worden ist, hat der Equide nicht längere Zeit direkt am Rhein gelebt bzw. zumindest nicht über einen längeren Zeitraum Wasser aus dem durch alpine, an  $^{18}\text{O}$  angereicherte Schmelzwässer gespeisten Rhein getrunken. Dies wird ebenfalls durch das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Knochens bestätigt, welches über dem des Rheinwassers liegt. Weiterhin schließt die Sr-Isotopie des Knochens ein Leben und eine Nahrungsaufnahme auf geologischem Untergrund mit marinen Karbonatgesteinen des Jura und Muschelkalk aus, die niedrigere  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse aufweisen. Die isotopengeochemischen Daten sprechen zusammenfassend dafür, daß das mutmaßliche Maultier sein Leben unweit der Region seines Fundorts Frankenthal oder weiter nördlich in Flachlandbereichen verbrachte und zeitlebens keine großräumigen Migrationen unternommen hat.

## Danksagung

Für den Zugang zum Skelettmaterial des Equiden von Frankenthal sowie die Bereitstellung des Fotos vom präparierten Skelett danken wir Dr. Michael Wuttke vom Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Ref. Erdgeschichtliche Denkmalpflege, in Mainz. Der Präparator am Institut für Paläontologie der Universität Mainz, Dipl. Geol. Michael Maus, war so freundlich, die Entnahme der Knochen- und Zahnproben durchzuführen. Bei Herrn Dr. Reinhard Ziegler vom Naturkundemuseum Löwentor in Stuttgart möchten wir uns für die zur Verfügungstellung des Knochenmaterials pleistozäner Großsäuger aus den Rheinschottern bedanken. Herrn Dr. Thomas Wenzel am Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen dankt

der Erstautor für die Unterstützung bei der Mikrosondenanalytik. Frau Dr. Elisabeth Stephan vom Landesdenkmalamt Baden-Württemberg sind wir für die kritische Durchsicht des Manuskripts dankbar. Dank geht auch an die DFG, welche die Arbeiten im Rahmen des DFG-Projekts PF 219/11-2 finanzierte.

### Literaturverzeichnis

- Åberg et al. 1998: G. Åberg/G. Fosse/H. Stray, Man, nutrition and mobility: a comparison of teeth and bone from the Medieval era and the present from Pb and Sr isotopes. *Scien. Total Environ.* 224, 1998, 109–119.
- Ayliffe et al. 1994: L.K. Ayliffe/A.R. Chivas/M.G. Leakey, The retention of primary oxygen isotope compositions of fossil elephant skeletal phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1994, 5291–5298.
- Ayliffe et al. 1992: L.K. Ayliffe/A.M. Lister/A.R. Chivas, The preservation of glacial-interglacial climatic signatures in the oxygen isotopes of elephant skeletal phosphate. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 99, 1992, 179–191.
- Balasse et al. 2002: M. Balasse/S.H. Ambrose/A.B. Smith/D. Price, The seasonal mobility model for prehistoric herders in the south-western Cape of South Africa assessed by isotopic analysis of sheep tooth enamel. *Journal Arch. Scien.* 26, 2002, 593–598.
- Barrat et al. 2000: J.A. Barrat/R.N. Taylor/J.P. André/R.W. Nesbitt/C. Lecuyer, Strontium isotopes in biogenic phosphates from a neogene marine formation: implications for palaeoseawater studies. *Chem. Geol.* 168, 2000, 323–332.
- Barrick/Showers 1994: R.E. Barrick/W.J. Showers, Thermophysiology of *Tyrannosaurus rex*: evidence from oxygen isotopes. *Science* 265, 1994, 222–224.
- Barrick et al. 1996: R.E. Barrick/W.J. Showers/A.G. Fischer, Comparison of thermoregulation of four ornithischian dinosaurs and a varanid lizard from the Cretaceous Two Medicine Formation: evidence from oxygen isotopes. *Palaios* 11, 1996, 295–305.
- Bernat 1975: M. Bernat, Les isotopes de l'uranium et du thorium et les terres rares dans l'environnement marin. *Cahiers ORSTOM, Série Géologie* 7, 1975, 5–83.
- Bertram et al. 1992: C.J. Bertram/H. Elderfield/R.J. Aldridge/S. Convey-Morris,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth Planet. Scien. Lett.* 113, 1992, 239–249.
- Blum et al. 2000: J.D. Blum/E.H. Taliaferro/M.T. Weisse/R.T. Holmes, Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between two forest ecosystems in the northeastern USA. *Biogeochemistry* 49, 2000, 87–101.
- Bocherens et al. 1991: H. Bocherens/M. Fizet/A. Mariotti/B. Lange-Badre/B. Vandermeesch/J.P. Borel/G. Bellon, Isotopic biogeochemistry  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  of fossil vertebrate collagen: application to the study of a past food web including Neanderthal man. *Journal Hum. Evol.* 20, 1991, 481–492.
- Bocherens et al. 1996: H. Bocherens/G. Pacaud/P.A. Lazarev/A. Mariotti, Stable isotope abundance  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  in collagen and soft tissues from Pleistocene mammals from Yakutia: Implications for the paleobiology of the mammoth steppe. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 126, 1996, 31–44.
- Bocherens et al. 1997: H. Bocherens/A. Tresset/F. Wiedemann/F. Giligny/F. Lafage/Y. Lanchon/A. Mariotti, Diagenetic evolution of mammal bone in two French Neolithic sites. *Bull. Soc. Géol. France* 168, 1997, 555–564.
- Bryant et al. 1996: J.D. Bryant/P.N. Froelich/W.J. Showers/B.J. Genna, Biologic and climatic signals in the oxygen isotopic composition of Eocene-Oligocene equid enamel phosphate. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 126, 1996, 75–89.
- Bryant et al. 1994: J.D. Bryant/B. Luz/P.N. Froelich, Oxygen isotopic composition of fossil horse tooth phosphate as a recorder of continental paleoclimate. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 107, 1994, 303–316.
- Buhl et al. 1991: D. Buhl/R.D. Neuser/D.K. Richter/D. Riedel/B. Roberts/H. Strauss/J. Veizer, Nature and Nurture: Environmental isotope story of the River Rhine. *Naturwissenschaften* 78, 1991, 337–346.
- Carlson 1996: A.K. Carlson, Lead isotope analysis of human bone for addressing cultural affinity: a case study from Rocky Mountain House, Alberta. *Journal Arch. Scien.* 23, 1996, 556–567.
- Cerling/Harris 1999: T.E. Cerling/J.M. Harris, Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and palaeoecological studies. *Oecologia* 120, 1999, 347–363.
- Collins et al. 1995: M.J. Collins/M.S. Riley/A.M. Child/G. Turner-Walker, A basic mathematical simulation of the chemical degradation of ancient collagen. *Journal Arch. Scien.* 22, 1995, 175–183.
- Dansgaard 1964: W. Dansgaard, Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 1964, 436–468.
- D'Angela/Longinelli 1990: D. D'Angela/A. Longinelli, Oxygen isotopes in living mammal's bone phosphate: further results. *Chem. Geol.* 86, 1990, 75–82.
- DeNiro 1985: M.J. DeNiro, Postmortem preservation and alteration of in vivo bone collagen isotope ratios in relation to paleodietary reconstruction. *Nature* 317, 1985, 806–809.
- DeNiro/Epstein 1978: M.J. DeNiro/S. Epstein, Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1978, 495–506.
- /– 1981: –/–, Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1981, 341–351.
- DeNiro/Schoeninger 1983: M.J. DeNiro/M.J. Schoeninger, Stable carbon and nitrogen isotope ratios of bone collagen: variations within individuals, between sexes, and within populations raised on monotonous diets. *Journal Arch. Scien.* 10, 1983, 199–203.
- DePaolo 1986: D.J. DePaolo, Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP site 590B. *Geology* 14, 1986, 103–106.
- Elderfield 1986: H. Elderfield, Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 57, 1986, 71–90.
- El-Kammar et al. 1989: A. El-Kammar/R.G.V. Hancock/R.O. Allen, Human bones as archaeological samples. Changes due to contamination and diagenesis. In: R.O. Allen (Hrsg.), *Archaeological Chemistry IV, Advances in Chemistry Series 220*, American Chemical Society (Washington DC 1989) 337–352.
- Ellias et al. 1982: R.W. Ellias/H. Yoshimitsu/C.C. Patterson, The circumvention of the natural biopurification of calcium along nutrient pathways by atmospheric input of industrial lead. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1982, 2561–2580.
- Elzora et al. 1999: J. Elorza/H. Astibia/X. Murelaga/X. Pedra-Superbiola, Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones Lano, Iberian Peninsula: microstructural, petrological and geochemical features. *Cretaceous Res.* 20, 1999, 169–187.
- Ericson 1985: J.E. Ericson, Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. *Journal Hum. Evol.* 14, 1985, 503–514.

- 1989: –, Some problems and potentials for strontium isotope analysis for human and animal ecology. In: P.W. Rundel/K.A. Nagy (Hrsg.), *Stable isotopes in ecological research* (New York 1989) 252–259.
- Ezzo et al. 1997: J.A. Ezzo/C.M. Johnson/T.D. Price, Analytical perspectives on prehistoric migrations: A case study from east-central Arizona. *Journal Arch. Scien.* 24, 1997, 447–466.
- Faure/Powell 1972: G. Faure/T. Powell, *Strontium isotope geology* (New York 1972).
- Francillon-Viellet et al. 1990: H. Francillon-Viellet/V. Buffrènil/J. Castanet/J. Géraudie/F.J. Meunier/J.Y. Sire/A. Ricqlès, Microstructure and Mineralisation of Vertebrate Skeletal Structures. In: J.G. Carter (Hrsg.), *Skeletal Biomineralisation: Processes and Evolutionary Trends*. Vol. 1 (New York 1990) 471–530.
- Fricke/O'Neil 1995: H.C. Fricke/J.R. O'Neil, Oxygen isotope composition of human tooth enamel from medieval Greenland; linking climate and society. *Geology* 23, 1995, 869–872.
- 1996: –, Inter- and intra-tooth variation in the oxygen isotope composition of mammalian tooth enamel phosphate: implications for paleoclimatological and paleobiological research. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 126, 1996, 91–99.
- Fricke/Rogers 2000: H.C. Fricke/R.R. Rogers, Multiple taxon-multiple locality approach to providing oxygen isotopic evidence for warm-blooded theropod dinosaurs. *Geology* 28, 2000, 799–802.
- Grandjean/Albarède 1989: P. Grandjean/F. Albarède, Ion probe measurement of rare earth elements in biogenic phosphates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1989, 3179–3183.
- Grandjean et al. 1987: P. Grandjean/H. Capetta/A. Michard/F. Albarède, The assessment of REE patterns and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios in fish remains. *Earth Planet. Scien. Lett.* 84, 1987, 181–196.
- Grandjean-Lécuyer et al. 1993: P. Grandjean-Lécuyer/R. Feist/F. Albarède, Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1993, 2507–2514.
- Graustein 1989: W.C. Graustein,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios measure the sources and flow of strontium in terrestrial ecosystems. In: P.W. Rundel/J.R. Ehleringer/K.A. Nagy (Hrsg.), *Stable isotopes in ecological research* (New York 1989) 491–512.
- Greenlee 1996: D.M. Greenlee, An electron microprobe evaluation of diagenetic alteration in archaeological bone. In: A. Orna (Hrsg.), *Archaeological Chemistry Organic, Inorganic, and Biochemical Analysis*. ACS Symposium Series 625, 1996, 334–353.
- Grupe et al. 1993: G. Grupe/U. Dreses-Werringloer/F. Parsche, Initial stages of bone decomposition: Causes and consequences. In: J.B. Lambert/G. Grupe (Hrsg.), *Prehistoric Human Bone, Archaeology on the Molecular Level* (Berlin 1993) 257–274.
- Gulson et al. 1997: B.L. Gulson/C.W. Jameson/B.R. Gillings, Stable lead isotopes in teeth as indicators of past domicile – a potential new tool in forensic science? *Journal of Forensic Science* 42, 1997, 787–791.
- Henderson et al. 1983: P. Henderson/C.A. Marlow/T.I. Mollison/C.T. Williams, Patterns of chemical change during bone fossilization. *Nature* 306, 1983, 358–360.
- Hillson 1986: S. Hillson, *Teeth* (Cambridge 1986).
- 1997: –, *Dental Anthropology* (Cambridge 1997).
- Hobson 1999: K.A. Hobson, Tracing origin and migration of wildlife using stable isotopes: a review. *Oecologia* 120, 1999, 314–326.
- Hodell et al. 1990: D.A. Hodell/G.A. Mead/P.A. Mueller, Variation of the strontium isotopic composition of seawater 8 Ma to present: implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chem. Geol.* 80, 1990, 291–307.
- Hodell et al. 1991: D.A. Hodell/P.A. Mueller/J.R. Garrido, Variations of the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology* 19, 1991, 24–27.
- Hoogewerff et al. 2001: J. Hoogewerff/W. Papesch/M. Kralik/M. Berner/P. Vroon/H. Miesbauer/O. Gaber/K.H. Künzel/J. Kleinjans, The last domicile of the Iceman from Hauslabjoch: a geochemical approach using Sr, C and O isotopes and trace element signatures. *Journal Arch. Scien.* 28, 2001, 983–989.
- Hoppe et al. 1999: K.A. Hoppe/P.L. Koch/R.W. Carlson/S.D. Webb, Tracking mammoths and mastodons; reconstruction of migratory behaviour using strontium isotope ratios. *Geology* 27, 1999, 439–442.
- Horn et al. 1994: P. Horn/S. Hoelzl/D. Storzer, Habitat determination on a fossil stag's mandible from the site of *Homo erectus heidelbergensis* at Mauer by use of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Naturwissenschaften* 81, 1994, 360–363.
- Horn et al. 1997: P. Horn/S. Hoelzl/T. Fehr, Spurenelemente und Isotopenverhältnisse in fossilen Knochen und Zähnen. In: G.A. Wagner/K.W. Beinbauer (Hrsg.), *Homo heidelbergensis von Mauer. Das Auftreten des Menschen in Europa* (Heidelberg 1997) 144–166.
- Hubert et al. 1996: J.F. Hubert/P.T. Panish/D.J. Chure/K.S. Probst, Chemistry, microstructure, petrology and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah. *Journal Sed. Res.* 66, 1996, 531–547.
- Huertas et al. 1995: A.D. Huertas/P. Iacumin/B. Stenni/B.S. Chillon/A. Longinelli, Oxygen isotope variations of phosphate in mammalian bone and tooth enamel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1995, 4299–4305.
- Iacumin et al. 1996: P. Iacumin/H. Bocherens/A. Mariotti/A. Longinelli, Oxygen isotope analyses of co-existing carbonate and phosphate in biogenic apatite: a way to monitor diagenetic alteration of bone phosphate. *Earth Planet. Scien. Lett.* 142, 1996, 1–6.
- Iacumin et al. 2000: P. Iacumin/V. Nikolaev/M. Ramigni, C and N stable isotope measurements on Eurasian fossil mammals, 40000 to 10000 years BP: Herbivore physiologies and palaeo-environmental reconstruction. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 163, 2000, 33–47.
- Ingram 1995: B.L. Ingram, High-resolution dating of deep-sea clays using Sr isotopes in fossil fish teeth. *Earth Planet. Scien. Lett.* 134, 1995, 545–555.
- Jarvis et al. 1994: I. Jarvis/W.C. Burnett/Y. Nathan/F.S.M. Almbaydin/A.K.M. Attia/L.N. Castro/R. Flicoteaux/M.E. Hilmy/V. Husain/A.A. Qutawnah/A. Serjani/Y.N. Zanin, Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Ecologiae Geol. Helv.* 87, 1994, 643–700.
- Koch et al. 1994: P.L. Koch/M.L. Fogel/N. Tuross, Tracing the Diets of fossil animals using stable isotopes. In: K. Lajtha/R.H. Michener (Hrsg.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* (Blackwell 1994) 63–93.
- Koch et al. 1992: P.L. Koch/A.N. Halliday/L.M. Walten/R.F. Stearley/T.J. Huston/G.R. Smith, Sr isotopic composition of hydroxylapatite from recent and fossil salmon: the record of lifetime migration and diagenesis. *Earth Planet. Scien. Lett.* 108, 1992, 277–287.
- Koch et al. 1995: P.L. Koch/J. Heisinger/C. Moss/R.W. Carlson/M.L. Fogel/A.K. Behrensmeyer, Isotopic tracking of the diet and habitat use in African elephants. *Science* 267, 1995, 1340–1343.
- Kohn/Cerling 2002: M.J. Kohn/T.E. Cerling, Stable isotope compositions of biological apatite. In: M.J. Kohn/J. Rakoan/J.M. Hughes (Hrsg.), *Phosphates: Geochemical, Geological, and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48, 2002, 455–488.

- Kohn et al. 1999: M.J. Kohn/M.J. Schoeninger/W.B. Barker, Altered states: effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1999, 2737–2747.
- Kolodny et al. 1983: Y. Kolodny/B. Luz/O. Navon, Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, I fish bone apatite – rechecking the rules of the game. *Earth Planet. Scien. Lett.* 64, 1983, 398–404.
- Kolodny et al. 1996: Y. Kolodny/B. Luz/M. Sander/W.A. Clemens, Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 126, 1996, 161–171.
- Lambert/Weydert-Homeyer 1993: J.B. Lambert/J.M. Weydert-Homeyer, The fundamental relationship between diet and the inorganic constituents of bone derived from feeding experiments. *Archaeometry* 35, 1993, 279–294.
- Longinelli 1984: A. Longinelli, Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for palaeoclimatological and palaeoenvironmental research? *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1984, 385–390.
- 1995: –, Stable Isotope ratios in phosphate in mammal bone and tooth as climatic indicators. In: B. Frenzel/B. Stauffer/M.M. Weiß (Hrsg.), Problems of stable isotopes in tree rings, lake sediments and peat bogs as climatic evidence for the Holocene (Stuttgart, Jena, New York 1995) 58–70.
- Lozinski 1973: J. Lozinski, Rare Earth elements in fossil bone. *Rocs. Polsk. Tow. Geol. Polska* 43, 1973, 407–435.
- Luz et al. 1984: B. Luz/Y. Kolodny/M. Horowitz, Fractionation of oxygen isotopes between mammalian bone-phosphate and environmental drinking water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1984, 1689–1693.
- Luz/Kolodny 1985: B. Luz/Y. Kolodny, Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, IV. Mammal teeth and bones. *Earth Planet. Scien. Lett.* 75, 1985, 29–36.
- Martin/Haley 2000: E.E. Martin/B.A. Haley, Fossil fish teeth as proxies for seawater Sr and Nd isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2000, 835–847.
- McArthur/Herczeg 1990: J.M. McArthur/A. Herczeg, Diagenetic stability of the isotopic composition of phosphate-oxygen: palaeoenvironmental implications. In: A.J.G. Nottolt/I. Jarvis (Hrsg.), Phosphorite research and development. Geological Society London, Special publication 52, 1990, 119–124.
- Miller et al. 1993: E.K. Miller/J.A. Blum/A.J. Friedland, Determination of soil-exchangeable cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature* 362, 1993, 438–441.
- Müller et al. 2002: W. Müller/H. Fricke/A.N. Halliday/M.T. McCulloch, Combined Sr, Pb, and O isotopic tracing of origin and migration of the Neolithic Alpine Iceman. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2002, A 530.
- Nelson et al. 1986: B.K. Nelson/M.J. DeNiro/M.J. Schoeninger/D.J. DePaolo/P.E. Hare, Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen and oxygen concentration and isotopic composition of bone. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1986, 1941–1949.
- Nelson et al. 1998: D.E. Nelson/A. Angerbjörn/K. Lidén/I. Turk, Stable isotopes and the metabolism of the European cave bear. *Oecologia* 116, 1998, 177–181.
- Newesely 1989: H. Newesely, Fossil bone apatite. *Appl. Geochem.* 4, 1989, 233–246.
- O’Neil et al. 1994: J.O’Neil/L.J. Roe/E. Reinhard/R. Blake, A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Israel Journal of Earth Scien.* 43, 1994, 203–212.
- Passey/Cerling 2002: B.H. Passey/T.E. Cerling, Tooth mineralization in ungulates: Implications for recovering a primary isotopic time-series. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2002, 3225–3234.
- Person et al. 1995: A. Person/H. Bocherens/J.F. Saliège/F. Paris/V. Zeitoun/M. Gérard, Early diagenetic evolution of bone phosphate: X-ray diffractometry analysis. *Journal Arch. Scien.* 22, 1995, 211–221.
- Pfretzschner 1998: H.-U. Pfretzschner, Frühdiagenetische Prozesse bei der Fossilisation von Knochen. *N. Jahrb. Geol. Paläont. Abh.* 210, 1998, 369–397.
- 2000: –, Microcracks and fossilization of Haversian bone. *N. Jahrb. Geol. Paläont. Abh.* 216, 2000, 413–432.
- Pollard 1998: A.M. Pollard, Archaeological reconstruction using stable isotopes. In: H. Griffiths (Hrsg.), Stable Isotopes: The Integration of Biological, Ecological and Geological Processes (Oxford 1998) 285–301.
- Posner et al. 1984: A.S. Posner/N.C. Blumenthal/F. Betts, Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. In: J.O. Nriagu/P.B. Moore (Hrsg.), Phosphate minerals (Berlin 1984) 330–350.
- Price et al. 1994: T.D. Price/C.M. Johnson/J.A. Ezzo/J. Ericson/J.H. Burton, Residential mobility in the prehistoric Southwest United States: A preliminary study using strontium isotope analysis. *Jornal Arch. Scien.* 21, 1994, 315–330.
- Price et al. 2001: T.D. Price/R.A. Bentley/J. Luning/D. Gronenborn/J. Wahl, Prehistoric human migration in the Linearbandkeramik of Central Europe. *Antiquity* 75, 2001, 593–603.
- Price et al. 2002: T.D. Price/J.H. Burton/R.A. Bentley, The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. *Archaeometry* 44, 2002, 117–135.
- Quade et al. 1992: J. Quade/T.E. Cerling/J.C. Barry/M.E. Morgan/D.R. Pilbeam/A.R. Chivas/J.A. Lee Thorp/N.J. van der Merwe, A 16-Ma record of paleodiet using carbon and oxygen isotopes in fossil teeth from Pakistan. *Chem. Geol.* 94, 1992, 183–192.
- Reed 1996: S.J.B. Reed, Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology (Cambridge 1996).
- Reinhard et al. 1996: E. Reinhard/T. de Torres/J. O’Neil, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios of cave bear tooth enamel: a record of climate variability during the Pleistocene. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 126, 1996, 45–60.
- Richards et al. 2001: M.P. Richards/B.T. Fuller/R.E.M. Hedges, Sulphur isotopic variation in ancient bone collagen from Europe: implications for human palaeodiet, residence mobility, and modern pollutant studies. *Earth Planet. Scien. Lett.* 191, 2001, 185–190.
- Roe et al. 1998: L.J. Roe/J.G.M. Thewissen/J. Quade/J.R. O’Neil/S. Bajpai/A. Sahni/S.T. Hussain, Isotopic approaches to understanding the terrestrial-to-marine transition of the earliest Cetaceans. In: J.G.M. Thewissen (Hrsg.), The emergencies of whale (New York 1998) 399–422.
- Rozanski 1995: K. Rozanski, Climatic control of stable isotopes in precipitation as a basis for palaeoclimatic reconstruction. In: B. Frenzel/B. Stauffer/M. Weiß (Hrsg.), Problems of stable isotopes in tree rings, lake sediments and peat bogs as climatic evidence for the Holocene (Stuttgart, Jena, New York 1995) 171–186.
- Rozanski et al. 1993: K. Rozanski/L. Araguás-Araguás/R. Gonfiantini, Isotopic patterns in modern global precipitation. In: P.K. Swart/K.C. Lohmann/J. McKenzie/S. Savin (Hrsg.), Climate Change in continental isotopic records. Geophysical Monograph 78, American Geophysical Union 1993, 1–36.
- Samoilov/Benjamini 1996: V.S. Samoilov/C. Benjamini, Geochemical features of dinosaur remains from Gobi desert, south Mongolia. *Palaios* 11, 1996, 519–531.

- Schoeninger/DeNiro 1984: M.J. Schoeninger/M.J. DeNiro, Nitrogen and carbon isotopic composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1984, 625–639.
- Schoeninger et al. 1989: M.J. Schoeninger/K.M. Moore/M.L. Murray/J.D. Kingston, Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. *Appl. Geochem.* 4, 1989, 281–292.
- Schweissing/Grupe 2003: M.M. Schweissing/G. Grupe, Stable strontium isotopes in human teeth and bone: a key to migration events of the late Roman period in Bavaria. *Journal Arch. Scien.* 30, 2003, 1373–1383.
- Sealy et al. 1995: J.C. Sealy/R. Armstrong/C. Schrire, Beyond life time averages: tracing live histories through isotopic analyses of different calcified tissues from archaeological human skeletons. *Antiquity* 69, 1995, 290–300.
- Sealy et al. 1991: J.C. Sealy/N.J. Van der Merwe/A. Sillen/F.J. Krueger/H.W. Krueger,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  as a dietary indicator in modern and archaeological bone. *Journal Arch. Scien.* 18, 1991, 399–416.
- Shaw/Wasserburg 1985: H.F. Shaw/G.J. Wasserburg, Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal age. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1985, 503–518.
- Shemesh 1990: A. Shemesh, Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1990, 2433–2438.
- Shemesh et al. 1983: A. Shemesh/Y. Kolodny/B. Luz, Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, II, Phosphorite rocks. *Earth Planet. Scien. Lett.* 64, 1983, 405–416.
- 1988: –, Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1988, 2565–2572.
- Sillen et al. 1998: A. Sillen/G. Hall/S. Richardson/R. Armstrong,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in modern and fossil food-webs of the Sterkfontein Valley: implications for early hominid habitat preference. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1998, 2463–2473.
- Staudigel et al. 1985: H. Staudigel/P. Doyle/A. Zindler, Sr and Nd isotope systematics in fish teeth. *Earth Planet. Scien. Lett.* 76, 1985, 45–56.
- Stephan 1999: E. Stephan, Sauerstoffisotopenverhältnisse im Knochengewebe großer terrestrischer Säugetiere. *Tübinger Geowiss. Arbeiten* 6, 1999, 1–218.
- 2000: –, Oxygen isotope analysis of animal bone phosphate: Method refinement, influence of consolidants, and reconstruction of palaeotemperatures for Holocene sites. *Journal Arch. Scien.* 27, 2000, 523–535.
- Stille/Shields 1997: P. Stille/G. Shields, Isotope geochemistry of river water. In: P. Stille/G. Shield (Hrsg.), *Radiogenic isotope geochemistry of sedimentary and aquatic systems. Lecture notes in earth science* 68 (Berlin 1997) 33–45.
- Stille et al. 1996: P. Stille/M. Steinmann/S.R. Riggs, Nd isotope evidence for the evolution of the paleocurrents in the Atlantic and Tethys Oceans during the past 180 Ma. *Earth Planet. Scien. Lett.* 144, 1996, 9–19.
- Stuart-Williams et al. 1995: H.L.Q. Stuart-Williams/H.P. Schwarcz/C.D. White, The isotopic composition and diagenesis of human bone from Teotihuacan and Oaxaca, Mexico. *Paleogeogr., Paleoclimatol., Paleoecol.* 126, 1995, 1–11.
- Stuiver et al., 1998: M. Stuiver/P.J. Reimer/E. Bard/J.W. Beck/G.S. Burr/K.A. Hughen/B. Kromer/F.G. McCormac/J. Pflücht/M. Spurk, INT-CAL98 radiocarbon age calibration, 24000–0 cal B.P. *Radiocarbon* 40, 1998, 1041–1083.
- Taylor et al. 1992: S.R. Taylor/S.M. McLennan/M.T. McCulloch, Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1992, 1897–1905.
- Tieszen/Fagre 1993: L.L. Tieszen/T. Fagre, Effect of diet quality and composition on the isotopic composition of respiratory  $\text{CO}_2$ , bone collagen, bioapatite and soft tissues. In: J.B. Lambert/G. Grupe (Hrsg.), *Prehistoric human bone – Archaeology at the molecular level* (Berlin, Heidelberg, New York 1993) 121–155.
- Tricca et al. 1999: A. Tricca/P. Stille/M. Steinmann/B. Kiefel/B. Samuel/J. Eikenberg, Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains France, the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.* 160, 1999, 139–158.
- Trueman 1999: C. Trueman, Rare Earth Element Geochemistry and Taphonomy of Terrestrial Vertebrate Assemblages. *Palaios* 14, 1999, 555–568.
- Trueman/Benton 1997: C.N. Trueman/M.J. Benton, A geochemical method to trace the taphonomic history of reworked bones in sedimentary settings. *Geology* 25, 1997, 263–266.
- Tütken 2003: T. Tütken, Die Bedeutung der Knochenfrühdigenese für die Erhaltungsfähigkeit *in vivo* erworbener Element- und Isotopenzusammensetzungen in fossilen Knochen. Doktorarbeit, Universität Tübingen, 343 S.
- Tütken et al. 2001: T. Tütken/T.W. Vennemann/H.-U. Pfretzschner, Neodymium isotopic composition of fossil bones a diagenetic tracer. *GSA Abstracts with Programs* 33. Geological Society of America 2001, A390.
- Tuross et al. 1989: N. Tuross/A.K. Behrensmeyer/E.D. Eanes, Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. *Journal Arch. Scien.* 16, 1989, 661–672.
- Uerpmann/Uerpmann 1994: H.-P. Uerpmann/M. Uerpmann, Maultiere in der römischen Armee zur Zeit der Eroberungsfeldzüge in Germanien. In: M. Kokabi/J. Wahl (Hrsg.), *Beiträge zur Archäozoologie und Prähistorischen Anthropologie. 8. Arbeitstreffen der Osteologen Konstanz 1993 im Andenken an Joachim Boessneck* (Stuttgart 1994) 353–357.
- Van der Merwe et al. 1990: N.J. Van der Merwe/J.A. Lee-Thorp/J.F. Thackeray/A. Hall-Martin/E.J. Kruger/H. Coetzee/R.H.V. Bell/M. Lindeque, Source-area determination of elephant ivory by isotopic analysis. *Nature* 346, 1990, 744–746.
- Veizer et al. 1999: J. Veizer/D. Ala/K. Azmy/P. Bruckschen/D. Buhl/F. Bruhn/G.A.F. Carden/A. Diener/S. Ebner/Y. Godderis/T. Jasper/C. Korte/F. Pawellek/O.G. Podlaha/H. Strauss,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 1999, 59–88.
- Vennemann et al. 2002: T.W. Vennemann/H.C. Fricke/R.E. Blake/J.R. O'Neil/A. Colman, Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . *Chem. Geol.* 185, 2002, 321–336.
- Vogel et al. 1990: J.C. Vogel/B. Eglinton/J.M. Auret, Isotope fingerprints in elephant bone and ivory. *Nature* 346, 1990, 747–748.
- White et al. 1998: C.D. White/M.W. Spence/H.L.Q. Stuart-Williams/H.P. Schwarcz, Oxygen isotopes and the identification of geographical origins: the Valley of Oaxaca versus the Valley of Teotihuacan. *Journal Arch. Scien.* 25, 1998, 643–655.
- Williams 1988: C.T. Williams, Alteration of chemical composition of fossil bones by soil processes and groundwater. In: G. Gruppe/B. Herrmann (Hrsg.), *Trace elements in environmental history* (Berlin 1988) 27–40.
- Williams et al. 1997: C.T. Williams/P. Henderson/C.A. Marlow/T.I. Molleson, The environment of deposition indica-

- ted by the distribution of rare earth elements in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania. *Appl. Geochem.* 12, 1997, 537–547.
- Williams/Marlow 1987: C.T. Williams/C.A. Marlow, Uranium and Thorium Distributions in Fossil Bones from Olduvai Gorge, Tanzania and Kanam, Kenya. *Journal Arch. Scien.* 14, 1987, 297–309.
- Wright et al. 1987: J. Wright/H. Schrader/W.T. Holser, Palaeoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1987, 631–644.
- Wuttke im Druck: M. Wuttke, „Das Urpferd aus dem Keller“, Neugasse 17 in Frankenthal. In: *Archäologische Denkmalpflege Amt Speyer (Hrsg.), Jahresber. 2001 (Speyer, im Druck)*.
- Yoshida/Miyazaki 1991: N. Yoshida/N. Miyazaki, Oxygen isotope correlation of Cetacean bone phosphate with environmental Water. *Journal Geophys. Res.* 96, 1991, 815–820.

*Dr. Thomas Tütken, Institut de Minéralogie et Géochemie, Université de Lausanne, BFSH2, CH-1015 Lausanne; Prof. Dr. Torsten W. Vennemann, Institut de Minéralogie et Géochemie, Université de Lausanne, UNIL – BFSH2, CH-1015 Lausanne; Prof. Dr. Hans-Ulrich Pfretzschner, Institut für Geowissenschaften, Arbeitsbereich Biogeologie und Angewandte Paläontologie, Eberhard Karls-Universität Tübingen, Keplerstrasse 17, 72076 Tübingen*