©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Anwendung der Radioisotopen-Datierung in der Archäologie

Von H. Felber und P. Hille
Institut für Radiumforschung und Kernphysik der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, A-1090 Wien, Boltzmanngasse 3 (MIR 724)

Mit 9 Abbildungen

(Vorgelegt in der Sitzung der mathem.-naturw. Klasse am 24. Juni 1982 durch das w. M. B. Karlik)

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Vorwort	150
1.	**Einleitung**	150
2.	**Die Radiokohlenstoffmethode**	153
2.1.	Bedeutung und Anwendungsbereich	153
2.2.	Physikalische und chemische Grundlagen	154
2.3.	Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes im Probenkohlenstoff	155
2.4.	Korrekturen, Zeitbereich, Genauigkeit	156
3.	**Die Kalium-Argon-Methode**	160
3.1.	Physikalische Grundlagen	160
3.2.	Bestimmung des ^{40}Ar- und des ^{40}K-Gehalts der Proben	161
3.3.	Anwendungsbereich und Genauigkeit	161
4.	**Die $^{40}Ar/^{39}Ar$-Methode**	161
5.	**Die Uran-Serien-Methode**	162
5.1.	Physikalische und chemische Grundlagen	162
5.1.1.	Karbonatdatierung	165
5.1.2.	Datierung von Probenmaterialien organischen Ursprungs	165
5.2.	Probenaufbereitung und Messung	166
5.3.	Zeitbereich, Genauigkeit und Probleme	167
6.	**Thermolumineszenz- und Elektronenspinresonanz-Methode**	168
6.1.	Die Thermolumineszenz-Methode (TL-Methode)	168
6.1.1.	Anwendungsbereich, Genauigkeit und Probleme der TL-Methode	169
6.2.	Die Elektronenspinresonanz-Methode (ESR-Methode)	169
6.2.1.	Anwendungsbereich und Probleme der ESR-Methode	170
7.	**Die Fission track-Methode**	170
7.1.	Anwendungsbereich und Probleme	171
8.	**Datierungsmethoden im Entwicklungsstadium**	172
8.1.	Die Isotope ^{10}Be und ^{26}Al	172
8.2.	Das Isotop ^{36}Cl	173

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

8.3. Das Isotop ^{41}Ca 174
9. **Nachweis von Radioisotopen mit Teilchenbeschleunigern als Hochenergie-Massenspektrometer** 174
9.1. Das Zyklotron als Massenspektrometer 176
9.2. Der Tandem-Beschleuniger als Massenspektrometer 178
10. **Zusammenfassung und Ausblick** 180
Literatur 181

Vorwort

Eine als Leitfaden gedachte Zusammenstellung soll speziell über jene Methoden zur Altersbestimmung einen Überblick geben, die im Zusammenhang mit der Kulturgeschichte und der Evolution des Menschen von besonderer Bedeutung sind. Die Abhandlung wendet sich nicht an den „Datierungs-Spezialisten", sondern eher an den „Benützer" der Datierungs-Methoden und soll letzterem helfen, Möglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Methoden selbst abzuschätzen. Im einzelnen werden folgende Datierungs-Methoden besprochen:

Die Radiokohlenstoffmethode (^{14}C-Methode), die Kalium-Argon-Methode, die $^{40}Ar/^{39}Ar$-Methode, die Uran-Serien-Methode, die Thermolumineszenz- und Elektronenspinresonanz-Methode, die Spaltungsspuren-Ätzmethode (fission track etch), Methoden unter Verwendung der Isotope ^{10}Be, ^{26}Al, ^{36}Cl und ^{41}Ca.

Abschließend wird auf die sich neu eröffnenden Möglichkeiten eingegangen, die die Verwendung von Teilchenbeschleunigern als Hochenergie-Massenspektrometer für die Datierung bietet.

1. Einleitung

Quantitative Aussagen über vergangene Zeitabläufe sind für viele wissenschaftliche Disziplinen ein wesentliches Anliegen. Dazu steht heute eine ganze Reihe von physikalischen, chemischen, biologischen und anderen fachspezifischen Verfahren zur Verfügung. Ein Teil dieser Verfahren ermöglicht lediglich relative Zeitaussagen auf der Basis vergleichender Zeitzuordnung, während andere Methoden, auf die hier besonders eingegangen wird, absolute Zeitinformation erbringen.

Die letztgenannten absoluten Verfahren benützen zur Zeitbestimmung Naturvorgänge, die nach bekannten zeitlichen Gesetzmäßigkeiten ablaufen. Entsprechend der Mannigfaltigkeit solcher Naturvorgänge wurden zahlreiche Methoden entwickelt, die die Ablesung dieser natürlichen Paläouhren ermöglichen. B. B. Boltwood und R. J. Strutt erkannten unabhängig voneinander 1905 erstmals die Möglichkeit, die Gesetzmäßigkeit der spontanen Elementumwandlung (Radioaktivität) als Maßstab zur Ausmessung von Zeitabläufen heranzuziehen. Die anfängliche Anwendung dieses Verfahrens war auf die Bestimmung der großen Zeiträume des geologischen Geschehens mit Hilfe der langlebigen radio-

aktiven Isotope von Uran und Thorium beschränkt. Erst die Entdeckung kürzerlebiger natürlicher Radioisotope und die der spontanen Uranspaltung sowie die apparativen Entwicklungen der folgenden Jahrzehnte erweiterten die Anwendbarkeit radioaktiver Prozesse zur Altersbestimmung auf archäologisch interessantes, jüngeres Probenmaterial.

Hinsichtlich des angewandten Datierungs-Prinzips können zwei Gruppen von Verfahren unterschieden werden:

1. Verfahren, die entweder die Konzentrationsabnahme der im Probenmaterial enthaltenen radioaktiven (Mutter-)Substanz erfassen, oder alternativ die Akkumulation der durch den Zerfall einer Muttersubstanz gebildeten Tochtersubstanz.

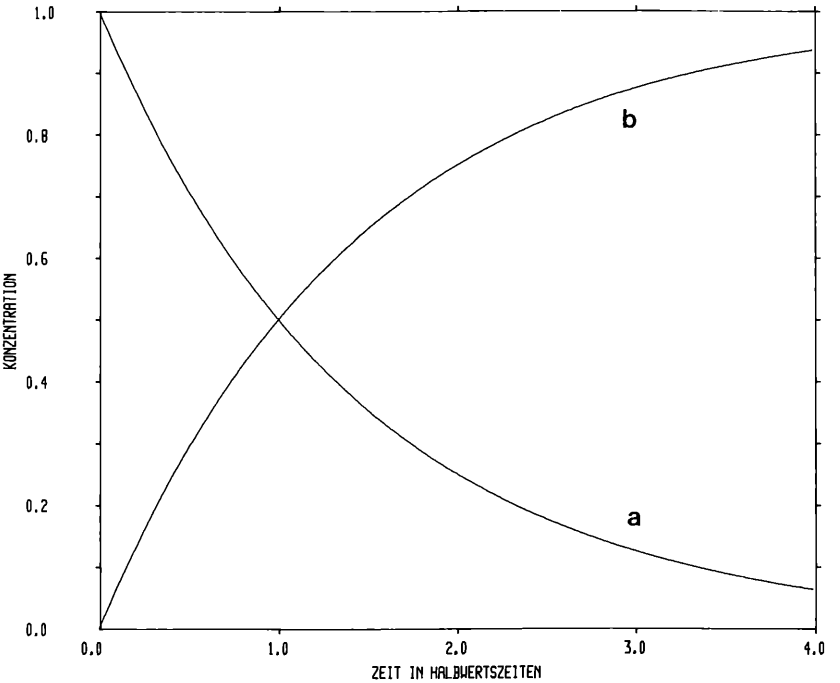

Fig. 1: Konzentrationsabnahme einer radioaktiven Muttersubstanz (a) und Akkumulation der gebildeten stabilen Tochtersubstanz (b) als Funktion der Zeit. Einheit des Zeitmaßstabes ist die Halbwertszeit $T_{1/2}$ der Muttersubstanz.

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf dieser Konzentrationsänderungen, wie er sich auf Grund des radioaktiven Zerfallsgesetzes ergibt. In Fig. 1 ist der einfache Fall dargestellt, in dem die gebildete Tochtersubstanz stabil ist, selbst also nicht weiter radioaktiv zerfällt. (Der allgemeinere Fall einer radioaktiven Tochtersubstanz ist komplizierter, bedeutet aber keinerlei prinzipielle Schwierigkeit. Für manche Datierungsverfahren, etwa die Uran-Serien-Methode, ist gerade die Radioaktivität

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Tochtersubstanz[en] entscheidend für das Prinzip der Altersbestimmung.)

2. Verfahren, die zur Zeitbestimmung die Akkumulation von verschiedenen Effekten ausnützen (wie Störungen im Gitter von Festkörpern, chemische Reaktionen oder Kernreaktionen), die im Probenmaterial durch die radioaktive Strahlung interner oder externer Quellen verursacht werden.

Für beide Arten dieser „Uhren" hängt die Zuverlässigkeit jeder Datierung wesentlich an einer Reihe von Informationen und Voraussetzungen, wie

a) „Zeigerstellung" der Uhr zu Beginn der Zeitzählung,
b) Ganggenauigkeit der Uhr,
c) Möglichkeit einer Zeigerverstellung der Uhr während des zu bestimmenden Zeitablaufs,
d) Zuverlässigkeit der Ablesung der Uhr.

Punkt a) bezieht sich auf den Probenzustand hinsichtlich des zur Datierung verwendeten Effekts im Zeitpunkt des zu datierenden Ereignisses: Die Zeitbestimmung mit Hilfe der Konzentrationsabnahme eines Radionuklids erfordert die Kenntnis seiner Anfangskonzentration in der Probe. Wird die Akkumulation des gebildeten Folgeprodukts als Zeitmaß verwendet, dann muß entweder die Voraussetzung erfüllt sein, daß dessen Anfangskonzentration Null war, oder es muß eine Möglichkeit geben, Information über diese Anfangskonzentration zu erhalten. Analoges gilt für die Verwendung der Akkumulation strahleninduzierter Effekte zur Zeitbestimmung.

Punkt b): Die Ganggenauigkeit „radioaktiver Uhren" wird durch die Konstanz der die Gangrate bestimmenden Halbwertszeit des für die Datierung herangezogenen Radionuklids garantiert. Die Halbwertszeit für spontane Kernumwandlungen ist eine Eigenschaft des jeweiligen Atomkerns, die sich durch übliche Umwelteinwirkungen wie Druck, Temperatur und Chemismus nicht verändern läßt. (Nur in einigen wenigen speziellen Fällen, die hier nicht interessieren, sind geringfügige Veränderungen durch äußere Einwirkungen gelungen.) Demnach kennt man die Ganggenauigkeit einer radioaktiven Uhr so gut, wie man die Halbwertszeit des entsprechenden Radionuklids kennt. Die Halbwertszeiten der meisten für Datierungen herangezogenen Nuklide sind heute mit ausreichender Genauigkeit bekannt. Bei Uhren der zweiten Art, die über die Akkumulation von (sekundären) Strahleneffekten abgelesen werden, ist zu beachten, daß diese Effekte von der Intensität der induzierenden Strahlung abhängen. Die Konstanz dieser Bestrahlungsintensität der archäologischen Proben darf i. a. nicht ohne weiteres als gegeben angenommen werden. So ist etwa zu bedenken, daß das Einbettungsmaterial der Proben – der mögliche Sitz externer Strahlungsquellen – innerhalb des auszumessenden Zeitraums Veränderungen erfahren haben kann. Sofern die Höhenstrahlung eine wesentliche Strahlungskomponente darstellt, ist deren zeitliche Variation sowie die Abhängigkeit

ihrer Intensität von der geographischen Breite und der Höhe über dem Meeresspiegel zu beachten.

Punkt c): Die Anzeige der Uhren kann durch Wechselwirkung des Probenmaterials mit seiner Umwelt beeinflußt werden, indem sich die Probenzusammensetzung durch Zu- oder Abwanderung wesentlicher Probenkonstituenten verändert, wodurch die Zeiger der Uhr verdreht werden. (Man spricht dann von einem „offenen System".) In gleicher Weise wirkt eine (partielle) Tilgung von strahleninduzierten Effekten („Fading", „Ausheilen" von Defekten). Diese Möglichkeiten müssen von Fall zu Fall geprüft werden. Wenn die Voraussetzung der Geschlossenheit des Systems zweifelhaft ist, kann meist nur eine zusätzliche unabhängige Altersbestimmung aus der Schwierigkeit helfen. Jedenfalls ist es wichtig, ein offenes System zu erkennen. Dies gelingt z. B. durch Kombination der K/Ar-Methode mit der $^{40}Ar/^{39}Ar$-Methode, oder bei voller Ausschöpfung der Möglichkeiten der U-Serien-Methode. Im Fall der ^{14}C-Methode gelingt es meist, in die Probe eingewandertes Fremdmaterial vor der Datierung abzutrennen und so eine eventuelle Verstellung der Zeiger der Uhr rückgängig zu machen.

Punkt d): Die Ablesung der hier benutzten Uhren ist naturgemäß nicht so einfach wie die Ablesung einer Armbanduhr. Es gibt bei der quantitativen Erfassung der als Zeitmaß benutzten Effekte eine Reihe von systematischen Fehlerquellen, die der Datierungsspezialist, so gut er kann, ausschalten muß. Bei Methoden, bei denen die Ablesung der Zeiger unmittelbar über die Zählung von Teilchen erfolgt, die von radioaktiven Substanzen emittiert werden (etwa bei der ^{14}C-Methode und der U-Serien-Methode), ist die prinzipielle Unsicherheit, die auf der statistischen Natur des radioaktiven Zerfalls beruht, von besonderer Bedeutung. Die Anzahl der in einer bestimmten Zeit ausgesandten Teilchen (Z) ist prinzipiell mit einer statistischen Unsicherheit behaftet, die gleich der Wurzel aus dieser Anzahl ($\sqrt{Z}$) ist. Beobachtet man also z. B. 100 Teilchen, so beträgt der relative Fehler 10 %. Um die Genauigkeit der Ablesung auf 1 ‰ zu treiben, müssen also 1 Million Teilchen registriert werden, was in vielen Fällen nicht möglich ist, weil dazu praktisch nicht akzeptable Meßzeiten erforderlich sind.

Im folgenden soll nun ein Überblick über die in der Archäologie routinemäßig anwendbaren und über einige noch im Entwicklungsstadium befindliche Datierungsmethoden gegeben werden. Die geraffte Darstellung beschränkt sich auf das Wesentliche und verzichtet weitgehend auf technische Details.

Eine ähnliche Zusammenfassung in englischer Sprache wurde von Hedges [1] vor einigen Jahren gegeben.

2. Die Radiokohlenstoffmethode (^{14}C-Methode)

2.1. Bedeutung und Anwendungsbereich

Mit der von Libby begründeten Radiokohlenstoffmethode [2–4] wurde ein Datierungsverfahren geschaffen, das hinsichtlich der Vielfalt

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Anwendungsmöglichkeiten eine alle anderen Methoden überragende Bedeutung hat. Die weite Verbreitung des Kohlenstoffs in der Natur erlaubt Anwendungen der Methode für ein breites Spektrum wissenschaftlicher Disziplinen, wie Archäologie, Ur- und Frühgeschichte, Palynologie, Geographie, Glaziologie, Limnologie, Klimatologie, Geologie, Mineralogie, Hydrologie, Ozeanographie, Botanik, Bodenkunde, Bergbau, Waldbau, Holzforschung u. a.

Nach der ^{14}C-Methode kann organisches Material und anorganisches Material organischer Genese datiert werden. Typische geeignete pflanzliche Materialien sind: Holz, Holzkohle, Borke, Blätter, Samen, Harz, Wurzeln, Stroh, Heu, Humus, Torf, Torfkohle, Gyttja (Faulschlamm), Sumpfgas, Algen usw. Auch tierische Materialien wie Knochen, Haut, Fleisch, Fett, Haare, Horn, Elfenbein, Schneckengehäuse, Muschelschalen, Korallen, Seesedimente usw. können mit der ^{14}C-Methode datiert werden. Darüber hinaus eignet sich auch anorganisches Material, in das atmosphärischer (biogener) Kohlenstoff eingebaut ist, wie Karbonatsinter (Tropfsteine, Travertin) [5, 6]. Ferner konnten archäologische Eisenartefakte über den beim Verhüttungsprozeß eingebrachten biogenen Kohlenstoff datiert werden [7].

Typische Aufgabenstellungen für die routinemäßige Anwendung der ^{14}C-Methode sind:

Sediment- und Bodenbildung, Vegetations-, Moor-, Klima- und Gletscherentwicklung, Flußgeschiebeverfrachtung, Hochwasser-, Bergsturz- und Bebenkatastrophen, Murenabgänge, Moränenbildung, Geländegleitung, Talausfüllungsvorgänge, Seespiegelschwankungen, Vulkantätigkeit, Kulturentfaltung, Siedlungstätigkeit, Landbewirtschaftung, Waldgeschichte, Bergbautätigkeit, Sinterbildung, Verkarstung usw.

Auf den mit der ^{14}C-Methode erfaßbaren Zeitbereich, die erzielbare Genauigkeit von Datierungen und die Korrekturen wird im Abschnitt 2.4. eingegangen.

2.2. Physikalische und chemische Grundlagen

Das instabile (radioaktive) Kohlenstoffisotop ^{14}C (Radiokohlenstoff) wird in den oberen Schichten der Troposphäre durch eine Kernreaktion am Stickstoffisotop ^{14}N gebildet. Diese Kernreaktion wird durch Neutronen ausgelöst, die durch die kosmische Strahlung produziert werden. Die Produktion von ^{14}C erfolgt beständig mit weitgehend konstanter Rate. In oxidierter Form (CO_2) gelangt der Radiokohlenstoff zufolge meteorologischer Mischvorgänge, weltweit gleich verteilt, in bodennahe Luftschichten, aus denen er schließlich über die Assimilation der Pflanzen in die Biosphäre eintritt. In lebenden Organismen ist folglich die ^{14}C-Konzentration im Kohlenstoff gleich jener im atmosphärischen Kohlenstoff. Sobald jedoch der Organismus abstirbt, also seinen Stoffwechsel einstellt, beginnt diese „Rezent-Konzentration" als Folge des radioaktiven Zerfalls des ^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren

abzunehmen. In dieser Weise trägt die ^{14}C-Konzentration in toter biogener Materie eine Information über das Alter, nämlich jene Zeitspanne, die seit Stoffwechselende vergangen ist. Aus der gemessenen Konzentration wird das Alter nach dem Zerfallsgesetz für radioaktive Substanzen berechnet.

In Karbonatsinter findet ^{14}C auf andere Weise Eingang: Karbonatsinter entstehen durch Zersetzung des in Wasser gelösten Bikarbonats und übernehmen von diesem den Kohlenstoff, der in Form von vorwiegend biogenem CO_2 aus Bodenhohlräumen an dessen Bildung aus Kalk beteiligt war.

2.3. Bestimmung des ^{14}C-Gehalts im Probenkohlenstoff

Im lebenden Organismus entfällt ein ^{14}C-Atom auf rund 10^{12} Kohlenstoffatome. Wegen dieser schon im rezenten Kohlenstoff sehr geringen ^{14}C-Konzentration müssen sehr spezielle Methoden zur quantitativen Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes im Probenmaterial angewendet werden. Die Standardverfahren beruhen auf der Messung der sehr geringen Radioaktivität (radiometrische Methoden) des aus der Probe extrahierten Kohlenstoffs. In einem Gramm rezenten Kohlenstoff zerfallen im Mittel pro Minute 13,5 ^{14}C-Atomkerne in ^{14}N (Fig. 2), wobei je Zerfall ein β-Teilchen (Elektron) emittiert wird. Die Registrierung dieser Strahlung ist umständlich. Erstens ist die Teilchenenergie so gering, daß die Strahlung, infolge Absorption im Probenmaterial, zum Großteil aus diesem nicht austreten kann. Zweitens ist die Intensität dieser Strahlung so gering, daß sie von dem jederzeit präsenten

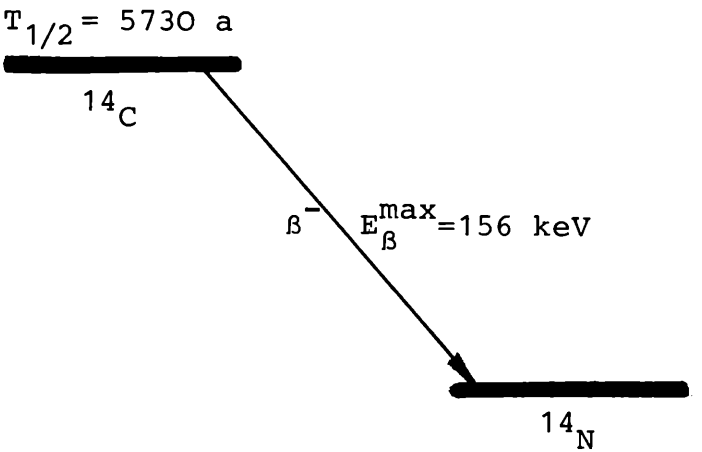

Fig. 2: Zerfallsschema von ^{14}C: Das Nuklid ^{14}C zerfällt mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren unter Emission von β^--Strahlung (Elektronen), mit einer Maximalenergie von 156 keV (Energiemaß: 1 keV ist die Energie, die ein Elektron bei Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1000 V erhält), in Stickstoff ^{14}N.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Strahlungshintergrund (kosmische Strahlung, Umweltradioaktivität) bis zur Unmeßbarkeit überdeckt wird.

Bei den radiometrischen Verfahren muß erstens der aus dem Probenmaterial extrahierte Kohlenstoff in eine geeignete Form übergeführt werden, die den Nachweis der energiearmen β-Strahlung mit einem möglichst hohen Wirkungsgrad ermöglicht. Zweitens müssen geeignete Maßnahmen getroffen werden, die den Einfluß des Strahlungshintergrundes entscheidend senken. Es gibt zwei Verfahren, die routinemäßig verwendet werden:

Die „Methode der Gasprobenmessung" überführt den Probenkohlenstoff in eine geeignete gasförmige Verbindung, wie Kohlendioxid, Methan, Azetylen, Äthan, deren Aktivität in einem speziellen Strahlungsdetektor, einem sogenannten „Proportionalzählrohr" gemessen wird. Das Zählrohr wird in einer speziellen Einrichtung (Strahlungsabschirmung plus elektronische Maßnahmen zur Unterdrückung des noch verbleibenden Strahlungshintergrundes) für die Messung extrem niedriger Aktivitäten (low level counting) betrieben.

Die „Flüssigszintillator-Methode" verwendet eine aus dem Probenkohlenstoff synthetisierte flüssige Verbindung, üblicherweise Benzol, die Szintillatoreigenschaften hat. In einem Szintillator erzeugt Strahlung schwache Lichtblitze, über die in einer Low-Level-Einrichtung die Strahlung quantitativ registriert wird. Anstelle einer flüssigen Kohlenstoffverbindung kann auch Kohlendioxid, das in einer Flüssigkeit mit Szintillatoreigenschaften absorbiert ist, verwendet werden.

Die für eine Altersbestimmung erforderlichen Probenmengen liegen, je nach Reinheit und Zersetzungsgrad, für organisches Material in der Größenordnung von 10 g, für Knochen im Bereich von 100 g bis zu mehr als 1 kg, für Karbonate etwa bei 50 g. Die Probendatierung erstellt unmittelbar das sogenannte Radiokohlenstoffalter, das, bezogen auf einen internationalen Rezentwertstand, gemäß Konvention unter Zugrundelegung einer Halbwertszeit von 5570 Jahren errechnet, auf das Jahr AD 1950 normiert, und unter Hinzusetzung der einfachen mittleren statistischen Schwankung (siehe später) angegeben wird. Die üblichen Meßzeiten zur Aktivitätsbestimmung liegen bei den genannten radiometrischen Verfahren in der Größenordnung von Tagen pro Probe.

2.4. Korrekturen, Zeitbereich, Genauigkeit

Die ^{14}C-Konzentration im atmosphärischen Kohlenstoff war in der Vergangenheit zeitlich nicht exakt konstant (deVries-Effekt). Ursachen dafür sind in Intensitätsänderungen der kosmischen Strahlung durch Variation von Sonnenaktivität und geomagnetischem Feld sowie in Klimaschwankungen zu suchen. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, am Radiokohlenstoffalter eine Korrektur anzubringen, um das wahre Probenalter zu erhalten. Das sich dabei ergebende Problem der Eichung der Radiokohlenstoffuhr wurde mit Hilfe der Dendrochronologie gelöst. Für die in Kalifornien beheimatete Borstenkiefer (pinus aristata) gelang

es, Jahresringsequenzen bis ins 6. Jahrtausend v. Chr. zu verfolgen. ^{14}C-Bestimmungen an den Jahresringen ergeben die gewünschte Eichung. Die Eichkurve [8, 9], die dem Radiokohlenstoffalter das dendrochronologische „wahre" Alter zuordnet, zeigt neben Irregularitäten, die an einzelnen Stellen keine eindeutige Zuordnung erlauben, einen mittleren Gang (siehe Fig. 3), demzufolge das konventionelle Radiokohlenstoffalter mit steigendem Probenalter immer mehr hinter dem wahren Alter zurückbleibt, bis es schließlich gegen Ende des Diagramms um rund 800 Jahre zu jung erscheint.

Für höhere Probenalter existiert bis heute keine Eichkurve, doch kann erwartet werden, daß diese Tendenz im höheren Altersbereich rückläufig wird. Diese Erwartung stützt sich auf der Extrapolation des bisher vorliegenden Teiles der Eichkurve, dessen Analyse [10] zeigt, daß die Kurve im Mittel dem Verlauf einer Sinuskurve mit einer Periode von etwa 10.000 Jahren folgt. Wenn man von der Unsicherheit absieht, die sich aus der Unkenntnis der Eichkurve für höhere Alter ergibt, liegt der erfaßbare Altersbereich für die radiometrische ^{14}C-Methode zwischen 200 und 40.000 Jahren. Diese Werte sind abhängig von Probengröße und Meßdauer, somit innerhalb gewisser Grenzen etwas variabel. Einige wenige Datierungs-Labors erreichen durch das nur in Sonderfällen anwendbare aufwendige Verfahren der Anreicherung des ^{14}C-Isotopes im Probenkohlenstoff [11] ein oberes Grenzalter von etwa 70.000 Jahren. Die neue Technik der massenspektrometrischen Verfahren mit Hilfe von Beschleunigern, auf die in Kapitel 9 eingegangen wird, läßt theoretisch eine Datierbarkeit bis zu 100.000 Jahren erwarten.

Die Genauigkeit des erhaltenen Radiokohlenstoffalters wird durch systematische Fehler und durch die statistische Schwankung der Meßwerte geprägt. Von Fehlproben abgesehen, liegt die Ursache von Fehlern vor allem in der Kontamination der Proben mit probenfremdem Kohlenstoff, aber auch in der Unsicherheit in der Kenntnis der Rezentkonzentration, besonders im Falle von Karbonatsinter und Muscheln. Neben makroskopischer Verunreinigung (mechanisches Gemenge, Durchwurzelung) sind die üblichen Kontaminationskomponenten Karbonate und Humusstoffe aus dem Boden, die jedoch in den meisten Fällen chemisch von der Probe abgetrennt werden können. Auch feindisperse Holzkohle in Bodenmaterial kann frei von Fremdkohlenstoff (Humus, Holzdetritus, Karbonat) gewonnen werden. Aus humosen Proben (Gyttja, Bodenproben) allerdings sind probenfremde Huminsäuren ebensowenig abtrennbar wie probenfremde Karbonate aus anorganischer Knochensubstanz, Muschelschalen, Korallen oder Karbonatsinter. Knochen liefern daher signifikante Radiokohlenstoffdaten nur über ihre organische Komponente (Kollagen), die frei von Fremdkohlenstoff aus der Knochenmatrix extrahierbar ist. Nicht datierbar sind Proben, in die Fremdkohlenstoff in Form von Konservierungsmitteln (Lack, Kunstharz, Härter, Kleber usw.) eingebracht wurde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

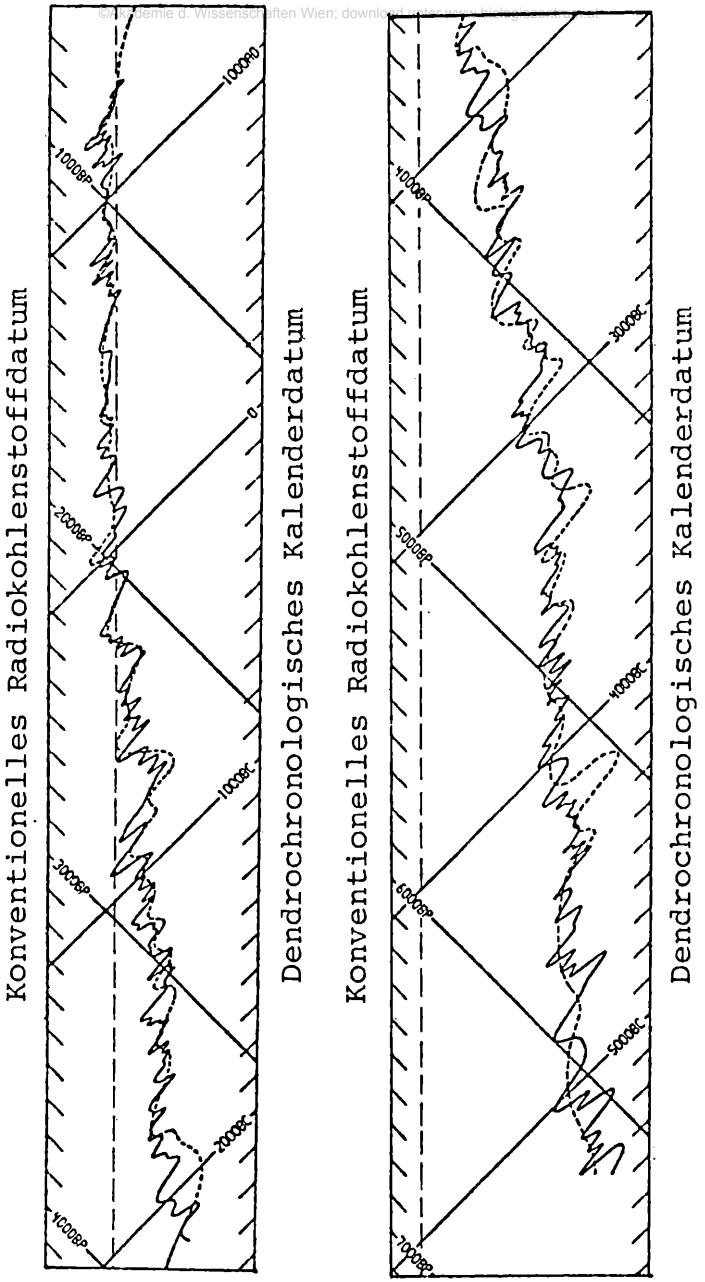

Fig. 3: Die Eichkurve für Radiokohlenstoffdaten (nach SUESS, 1979 [8]) gibt den Zusammenhang von konventionellem Radiokohlenstoffalter (B.P.) und dendrochronologisch definiertem Kalenderalter (B.C./A.D.). Aus Platzgründen sind die Koordinationsachsen um 45° gedreht. Der punktierte Kurvenzug zeigt zum Vergleich die ältere Eichkurve aus dem Jahr 1971. Zur Orientierung ist strichliert die 45°-Gerade (Radiokohlenstoffalter = Kalenderalter) eingezeichnet.

Systematische Fehler dieser Art sind i. a. vermeidbar, machen aber dennoch Bestimmungen hoher Probenalter problematisch, da diese schon auf geringfügige Kontamination sehr empfindlich reagieren. Es bleibt abzuwarten, ob Probenmaterial künftig derart hochgradig von Fremdkohlenstoff wird gereinigt werden können (Restverunreinigung 10 bis 100 ppm), daß das von der Hochenergie-Massenspektroskopie (siehe Kapitel 9) in Aussicht gestellte obere Grenzalter praktische Bedeutung erlangt.

Bedingt beeinflußbar durch Probenmenge und Meßdauer, aber prinzipiell unvermeidbar, ist die statistische Schwankung, mit der jede radiometrische Messung zufolge der statistischen Natur des radioaktiven Zerfalls behaftet ist. Diese statistischen Schwankungen übertragen sich schließlich als statistische Unsicherheit auf das aus den Messungen errechnete Radiokohlenstoffalter. Die so verursachte Altersunsicherheit ist eine Funktion des Probenalters. Fig. 4 zeigt diesen Zusammenhang beispielsweise für die am Institut für Radiumforschung und Kernphysik realisierten Meßbedingungen: Die relative Altersunsicherheit beträgt für das untere Grenzalter, für sehr junge Proben, das einer Datierung eben noch zugänglich ist, 40 %, nimmt monoton ab bis auf rund 1 % in der

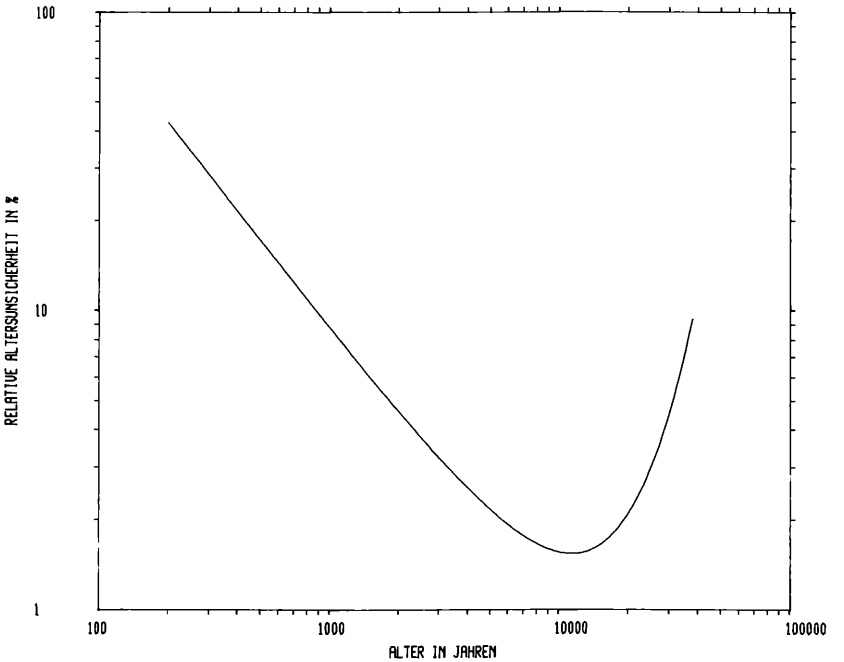

Fig. 4: Die relative Datierungsunsicherheit (in %), verursacht durch die statistische Gesetzmäßigkeit des radioaktiven Zerfalls, als Funktion des Probenalters (in Jahren), für die Radiokohlenstoffapparatur (Gasprobenmessung) am Institut für Radiumforschung und Kernphysik.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gegend von 10.000 Jahren, wo sie ein flaches Minimum durchläuft, und erreicht, monoton steigend, rund 10 % für das obere Grenzalter.

3. Die Kalium-Argon-Methode

3.1. Physikalische Grundlagen

Im natürlichen Isotopengemisch des Elements Kalium ist das radioaktive Isotop ^{40}K mit einem Anteil von 0,012 vertreten. Anders als im Fall des ^{14}C ist die Halbwertszeit des ^{40}K mit $1{,}3.10^9$ Jahren nicht um viele Größenordnungen kleiner als das Alter des Universums. Der heute noch vorhandene kleine Anteil des ^{40}K am natürlichen Kalium ist als Rest einer früher höheren Konzentration anzusehen, wie sie sich ursprünglich bei der Entstehung der Elemente ergeben hatte. Fig. 5 zeigt das Zerfallsschema des ^{40}K.

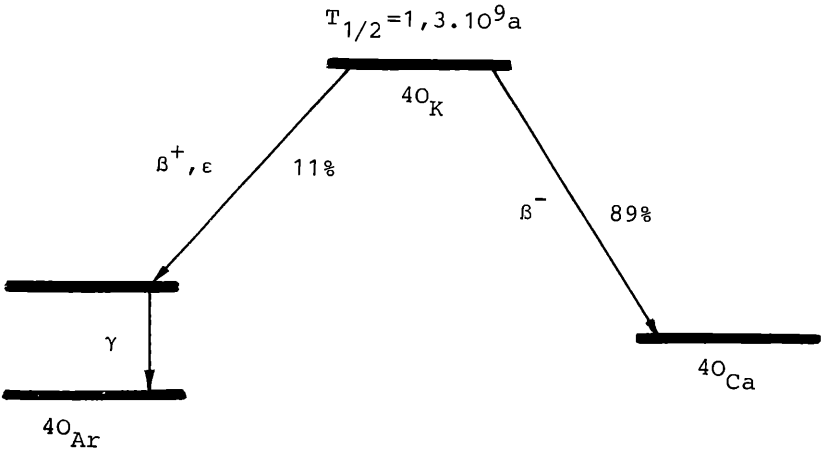

Fig. 5: Zerfallsschema von ^{40}K: Das Nuklid ^{40}K zerfällt mit einer Halbwertszeit von $1{,}3.10^9$ Jahren über zwei konkurrierende Prozesse: zu 89 % über β^+-Zerfall (Elektronenemission) in Kalzium ^{40}Ca, zu 11 % über β^--Zerfall (Positronenemission) oder Elektroneneinfang (ε) in Argon ^{40}Ar, das durch Emission von γ-Strahlung in den Grundzustand übergeht.

Im Falle des ^{40}K gibt es zweierlei radioaktive Prozesse, die zu einer Elementumwandlung führen, nämlich entweder zu ^{40}Ca oder zu ^{40}Ar. Die Umwandlung von ^{40}K in ^{40}Ca hat bisher für die Altersbestimmung keine Bedeutung erlangt. Eine quantitative Bestimmung der kleinen Mengen des durch den Zerfall des ^{40}K erzeugten radiogenen ^{40}Ca in einer Probe erscheint neben dem in der Natur häufigen und praktisch allgegenwärtigen Element Kalzium, dessen Hauptisotop ^{40}Ca ist, kaum möglich. Die Umwandlung von ^{40}K in ^{40}Ar hingegen hat große Bedeutung für die Altersbestimmung an kaliumhaltigem Gesteinsmaterial [4, 12 bis 14]. Die Datierung beruht auf der Bestimmung der in der Probe akkumulierten

stabilen Tochtersubstanz ^{40}Ar und einer Bestimmung des Kaliumgehaltes der Probe, woraus das Probenalter errechnet werden kann. Das so bestimmte Alter entspricht der Zeitspanne seit der letzten Abkühlung des Gesteins bis zu einer Temperatur, ab welcher der Argonverlust durch Diffusion aus der Probe unerheblich wurde.

Wesentlich für die Erstellung eines zuverlässigen Datums ist die Erfüllung der Forderung, daß nach Abkühlung des Gesteins kein Austausch von ^{40}Ar oder K mit der Umgebung der Probe stattgefunden hat (Abgeschlossenheit des Systems), und daß eine Korrektur für nichtradiogenes ^{40}Ar aus der Atmosphäre, das Zutritt gefunden haben kann, angebracht wird.

3.2. Bestimmung des ^{40}Ar- und des ^{40}K-Gehalts der Proben

Die quantitative Analyse des durch Aufschmelzen aus dem Probenmaterial freigesetzten ^{40}Ar erfolgt auf massenspektrometrischem Weg mit Hilfe des Verfahrens der Isotopenverdünnung, wobei auch die Korrektur für atmosphärisches ^{40}Ar gewonnen wird. Die Bestimmung des ^{40}K in der Probe kann nach dem gleichen Verfahren durchgeführt werden, erfolgt aber häufiger über eine flammenphotometrische Gesamtkaliumanalyse, da sich die Isotopenzusammensetzung des Elements Kalium weltweit als konstant erwiesen hat.

3.3. Anwendungsbereich und Genauigkeit

Für die Anwendung der K-Ar-Methode ist es nicht wesentlich, daß das Gesteinsmaterial überwiegend aus Kalium besteht, auch Gesteine mit weniger als 1 % Kaliumgehalt sind datierbar. Der bisher erfaßte Altersbereich liegt zwischen 5000 Jahren und $4{,}5 \cdot 10^9$ Jahren (14). In der Regel wird die Datierung unterhalb von 50.000 bis 100.000 a schwierig, da der Störungseinfluß durch atmosphärisches ^{40}Ar stark zunimmt.

Die Unsicherheit in der Bestimmung des entscheidenden Atomanzahlverhältnisses $^{40}Ar/^{40}K$ und systematische Fehler ergeben eine Unsicherheit im archäologisch interessanten Altersbereich von etwa ± 5 % [14]. Die Bedeutung der Methode für die Archäologie liegt in der Datierbarkeit von Gesteinsschichten (vulkanische Sedimente und Ergüsse), die stratigraphisch archäologisch bedeutsamen Ereignissen zugeordnet sind. Ein interessantes Beispiel ist die Datierung des KBS-Tuffs östlich des Rudolf-Sees in Kenia [15], die ein Alter von etwa $1{,}9 \cdot 10^6$ Jahren für eine Steinwerkzeuge führende Schicht erbrachte.

4. Die $^{40}Ar/^{39}Ar$-Methode

Die $^{40}Ar/^{39}Ar$-Methode [4, 16] ist eine Variante der konventionellen K-Ar-Methode, die die Möglichkeit bietet, eine Entscheidung über die meist offene Frage nach der Abgeschlossenheit des Probensystems zu treffen. Bei dieser Methode wird die Probe mehrere Tage mit Neutronen bestrahlt (in einem Kernreaktor), um aus dem Hauptisotop des Kaliums,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

^{39}K, das mit einem Anteil von 93,1 % im natürlichen Element enthalten ist und zur Häufigkeit des ^{40}K in einem konstanten Verhältnis steht, das Argonisotop ^{39}Ar zu produzieren. Das ^{39}Ar dient dann als Indikator für den ^{40}K-Gehalt der Probe. Das Nuklid ^{39}Ar ist zwar radioaktiv, jedoch mit einer Halbwertszeit von 269 Jahren so langlebig, daß es während der anschließenden Analyse praktisch nicht zerfällt.

Dieses Verfahren schafft neben der methodischen Vereinfachung, die sich aus dem massenspektrometrisch leichter erhältlichen Isotopenverhältnis $^{40}Ar/^{39}Ar$ anstelle von $^{40}Ar/^{40}K$ ergibt, die Möglichkeit, durch stufenweise Erhitzung der bestrahlten Probe Argonfraktionen aus verschiedenen Tiefen der Probenkristallkörner auszutreiben und so eine Serie von Informationen zu gewinnen. Aus dem Gang dieser Serie von Daten kann eine Nichtabgeschlossenheit des Systems gegenüber Argon erkannt und auch für diesen Fall ein Probenalter abgeleitet werden, das dem Alter der zu datierenden Abkühlung nahekommt bzw. ein Minimalalter dafür angibt.

Da Kalzium stört, gibt es bei der Datierung relativ junger Proben (Alter $< 10^6$ Jahre) mit hohem Ca-Gehalt Probleme.

5. Die Uran-Serien-Methode

Uran ist das schwerste auf der Erde in nennenswerter Häufigkeit vorkommende Element. Alle Isotope des Urans sind instabil und zerfallen überwiegend durch Emission von He-Kernen. Diese Zerfallsart heißt α-Radioaktivität und bedeutet eine Elementumwandlung, bei der das zerfallende Nuklid um vier Masseneinheiten leichter wird und seinen Platz im Periodensystem um zwei Einheiten ändert. Die häufigsten Uranisotope sind das ^{238}U und das ^{235}U, mit Halbwertszeiten von etwa $4{,}5 \cdot 10^9$ bzw. $7 \cdot 10^8$ Jahren.

Wegen der langen Halbwertszeiten haben diese beiden Isotope seit der Bildung der Elemente teilweise überlebt und kommen daher heute auf der Erde noch vor. Das seltene Isotop ^{235}U (Häufigkeit 0,72 %) hat bekanntlich als Kernbrennstoff Bedeutung. Beide genannten U-Isotope sind Ausgangspunkte einer sogenannten Zerfallsreihe. Nach einer ganzen Serie von α- und β-Zerfällen verschiedenster Halbwertszeit enden diese Zerfallsreihen schließlich bei stabilen Bleiisotopen.

5.1. Physikalische und chemische Grundlagen

Die mit dem Hauptisotop ^{238}U beginnende Zerfallsreihe endet bei ^{206}Pb:

$$^{238}U \xrightarrow[4{,}5\ \ 10^9]{\alpha} {}^{234}Th \xrightarrow[\text{kurz}]{\beta} {}^{234}Pa \xrightarrow[\text{kurz}]{\beta} {}^{234}U \xrightarrow[2{,}5\ \ 10^5]{\alpha} {}^{230}Th \xrightarrow[8\ \ 10^4]{\alpha} {}^{226}Ra \xrightarrow[1600]{\alpha} {}^{222}Rn \longrightarrow \cdots$$

$$\longrightarrow {}^{206}Pb.$$

Zerfallsart und Halbwertszeit (in Jahren) der Zwischenprodukte sind über und unter den Pfeilen angegeben. Insgesamt werden bei dieser Serie acht α-Teilchen (He-Kerne) und sechs β-Teilchen (Elektronen) emittiert.

Die Zerfallsreihe des ^{235}U endet bei ^{207}Pb:

$$^{235}U \xrightarrow[7\ 10^8]{\alpha} {}^{231}Th \xrightarrow[\text{kurz}]{\beta} {}^{231}Pa \xrightarrow[3{,}25\ 10^4]{\alpha} {}^{227}Ac \xrightarrow[22]{\beta} {}^{227}Th \xrightarrow[\text{kurz}]{\alpha} {}^{223}Ra \longrightarrow \quad \longrightarrow {}^{207}Pb.$$

Hier werden insgesamt sieben α-Teilchen und vier Elektronen emittiert. Wenn diese Zerfallsreihen von äußeren Einflüssen isoliert bleiben, nähern sich diese Systeme dem Zustand radioaktiven Gleichgewichts, d. h. die Verhältnisse der Aktivitäten der einzelnen radioaktiven Zerfallsprodukte der Serien bleiben zeitlich konstant.

Geochemisch unterschiedliches Verhalten der verschiedenen Folgeprodukte kann in der Natur jedoch zu deren Separation führen. Sobald aber eines der Radionuklide an anderer Stelle isoliert angesiedelt wird, an der sich Bedingungen für ein abgeschlossenes System finden, beginnt mit der Entwicklung des nachfolgenden Teils der Zerfallsreihe wieder der Aufbau des radioaktiven Gleichgewichts; die Abweichung von diesem Gleichgewicht ist ein Maß für die seither verstrichene Zeit. Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der einzelnen Aktivitäten innerhalb der Serie ist mathematisch nicht ganz trivial, bietet aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Dieser Vorgang bildet die Basis für die U-Serien-Methode zur Altersbestimmung an Probenmaterial, in das ein geeignetes Mitglied der Zerfallsreihe der Uran-Serie eingewandert ist. Es gibt hier eine ganze Fülle von Möglichkeiten, etwa die Uran-Blei-Methode, bei der das Verhältnis der Anzahl der Urankerne zur Anzahl ihrer radiogenen Pb-Endkerne gemessen wird, oder die Uran-Helium-Methode, die das Verhältnis Uran zu Helium, das durch die α-Zerfälle in der Probe akkumuliert wird, zur Datierung heranzieht. Speziell erörtert sei jene Methode, die für den hier interessierenden archäologischen Zeitbereich besonders wichtig ist, nämlich die $^{230}Th/^{234}U$-Methode, ergänzt durch $^{231}Pa/^{235}U$-Bestimmungen. Eine vollständige Darstellung wurde von Ku [20] gegeben.

Die $^{230}Th/^{234}U$- und $^{231}Pa/^{235}U$-Methode nützt den selektiven Einbau von Uran (separiert von den unmittelbaren Folgeprodukten Th und Pa) in verschiedene Probenmaterialien, wie Korallen, Muschelschalen, Knochen und Karbonatsinter. Die zunächst in den Proben nicht enthaltenen α-Aktivitäten (α-Zerfälle pro Zeiteinheit) von ^{230}Th und ^{231}Pa wachsen dann in den Proben entsprechend dem Zerfallsgesetz nach.

Die Halbwertszeiten von ^{230}Th und ^{231}Pa liegen mit etwa 80.000 bzw. 30.000 Jahren in einem archäologisch interessanten Zeitbereich. Fig. 6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Annäherung der beiden Aktivitäten an den konstanten Sättigungswert.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Im Unterschied zu den in Fig. 1 dargestellten Verhältnissen bei Bildung einer stabilen Tochtersubstanz bestimmen hier die Halbwertszeiten der radioaktiven Tochtersubstanzen ^{230}Th und ^{231}Pa den zeitlichen Verlauf der Annäherung an das Gleichgewicht. (Die Muttersubstanzen ^{235} ^{238}U sind relativ sehr langlebig, so daß deren Aktivität für den in Betracht kommenden Zeitraum von etwa 300.000 Jahren als konstant angesehen werden kann.) Bei der in Fig. 6 gewählten Darstellung wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß das Isotop ^{234}U bei der selektiven Einlagerung des Urans in das Probenmaterial mit seiner Muttersubstanz ^{238}U im radioaktiven Gleichgewicht war. Dies ist aber durchaus nicht immer der Fall. Zwischen ^{238}U und ^{234}U liegen in der Zerfallsreihe zwei Zerfälle, die über kurzlebige Zwischenprodukte (^{234}Th und ^{234}Pa) führen. Als Folge dieser energiereichen Kernumwandlungen kann sich ^{234}U chemisch wesentlich anders verhalten als ^{238}U. So wird z. B. der zerfallende Atomkern von in Gesteinsmaterial auf normalen Gitterplätzen eingebautem ^{238}U durch den Rückstoß beim Zerfall aus diesen herausgestoßen. Das entstehende ^{234}U ist dann chemisch leichter angreifbar und wird beim Verwitterungsprozeß leichter herausgelöst. Dies führt schließlich dazu, daß das Aktivitätsverhältnis ^{234}U/^{238}U in den Weltmeeren, in die die Verwitterungsprodukte letztlich geschwemmt werden, um etwa 15 % über dem radioaktiven Gleichgewichtswert liegt. Dies ist ein massiver Effekt, der besonders bei der Datierung von Korallen und Muscheln berücksichtigt werden muß, aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten verursacht. In speziellen Fällen kann die verschiedene Geochemie der beiden Uranisotope noch wesentlich größere Abweichun-

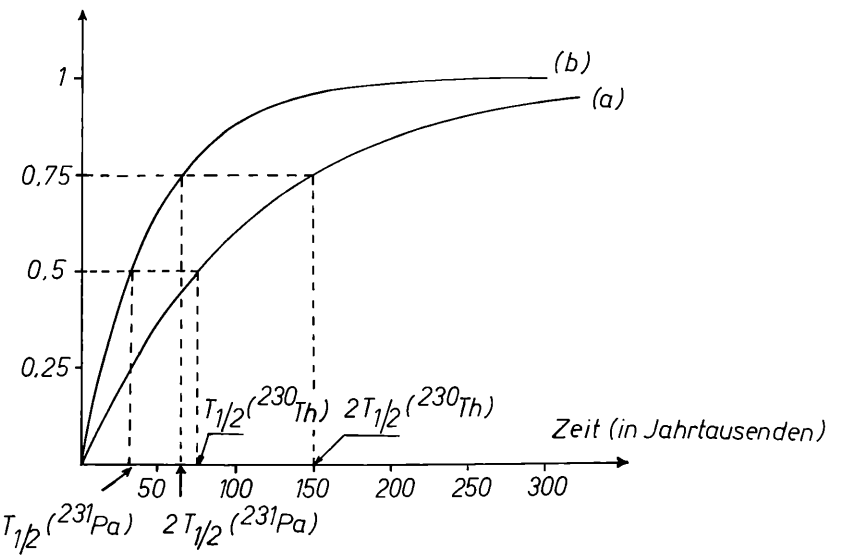

Fig. 6: Die Aktivitätsverhältnisse ^{230}Th/^{234}U, Kurve (a), und ^{231}Pa/^{235}U, Kurve (b), als Funktion der Zeit.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gen vom radioaktiven Gleichgewicht erzeugen. Methodisch bedeutet dies, daß bei Datierungen auch das Aktivitätsverhältnis $^{234}U/^{238}U$ für jede Probe bestimmt werden muß. Für die Isotope ^{235}U und ^{238}U werden i. a. keine signifikanten Abweichungen vom weltweit konstanten Häufigkeitsverhältnis beobachtet.

Im Falle eines abgeschlossenen Probensystems, bei dem nach dem ursprünglichen Einbau von Uran kein Austausch dieses Elements und seiner nachwachsenden Folgeprodukte mit der Umgebung stattgefunden hat, müssen die beiden Werte für die Verhältnisse $^{231}Pa/^{235}U$ und $^{230}Th/^{234}U$ (ergänzt durch $^{234}U/^{238}U$) das gleiche „konkordante" Probenalter ergeben. Abweichungen beweisen die Offenheit des Systems.

5.1.1. Karbonatdatierung

Grundlegend für die Karbonatdatierung ist, daß mit dem Kalziumkarbonat, das aus bikarbonathaltigem Wasser als Sinter z. B. in Form von Stalaktiten, Stalagmiten oder laminaren Kalkkonkretionen (Fließstein, Travertin) in Höhlen abgesetzt wird, zugleich das spurenweise im Wasser als Uranylkarbonat- oder Uranylphosphatkomplex gegenwärtige Uran mitgefällt und im Kristallgitter, homogen verteilt, eingeschlossen wird [17]. Im Gegensatz zu Uran, das im Grundwasser mobil bleibt, hydrolisieren Thorium und Protactinium sehr schnell nach Lösung des Muttergesteins und werden an Tonmineralien und Bodenhydroxiden angelagert. Daher enthalten die Sinter anfänglich nur thoriumfreies Uran, aus dessen Isotopen ^{238}U und ^{234}U in der Folge das Tochterprodukt ^{230}Th nachwächst, dessen Aktivitätsverhältnis zum ^{234}U schließlich zur Altersbestimmung herangezogen wird. Eine Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode ist die Abgeschlossenheit des Systems. Wasserundurchlässigkeit, Porenfreiheit und Freiheit von mineralischen Einschlüssen (Sand, Ton usw.) und von Knochenfragmenten sind diesbezüglich notwendige Forderungen, die an Karbonatsinterproben zu stellen sind. Als Kriterium für die Abgeschlossenheit kann eine übereinstimmende $^{231}Pa/^{235}U$-Datierung herangezogen werden [18], Vorsicht ist jedoch angebracht.

Eine Aktivitätsprüfung auf das nicht aus einer Uran-Zerfallsreihe stammende ^{232}Th entscheidet, ob etwa durch nicht erkannte Detrituseinschlüsse Thorium, und damit auch das Isotop ^{230}Th, in den Sinter eingebracht wurde, was gegebenenfalls eine Korrektur erfordert.

Die wenigen vergleichbaren Datierungen von Travertin nach der $^{230}Th/^{234}U$-Methode und von zeitlich zugeordneten Funden nach der Radiokohlenstoff-Methode zeigen gute Übereinstimmung [17 bis 19].

5.1.2. Datierung von Probenmaterialien organischen Ursprungs

Relativ gut für Datierungen nach der Uran-Serien-Methode scheinen sich fossile Korallen zu eignen (siehe Ku [20] und dort zitierte Literatur). Korallen lagern aragonitische Skelette ab, die einige ppm Uran und praktisch kein Thorium und Protactinium enthalten. Nach Absterben der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Organismen verhalten sich Korallenskelette bis zu ihrer Rekristallisation zu Kalzit als geschlossene Systeme. Während der Rekristallisation können Uran-Verluste eintreten. Datierungen an unveränderten Korallen ergaben in vielen Fällen konkordante $^{230}Th/^{234}U$- und $^{231}Pa/^{235}U$-Alter, die mit anderen Datierungen, wie ^{14}C, übereinstimmen (Literatur zitiert in [20]).

Wegen der großen Häufigkeit der Funde sind Mollusken-Schalen und Knochen besonders interessant für Datierungen. Der Fall ist aber hier anders gelagert als bei Korallen, da fossile Mollusken und besonders Knochen i. a. wesentlich mehr Uran enthalten als entsprechende Proben von lebenden Organismen. Bei fossilen Knochen sind U-Konzentrationen von über hundert ppm festgestellt worden. Der Großteil der U-Konzentration in diesen Proben ist demnach sekundären Ursprungs. Die U-Aufnahme erfolgt offenbar kurz nach dem Absterben der Organismen und hängt wahrscheinlich mit der Verwesung des organischen Materials zusammen. Der Prozeß scheint nach wenigen tausend Jahren zum Stillstand zu kommen ([20] und dort zitierte Literatur). Im Fall von Mollusken und Knochen liegen häufig offene Systeme vor. Trotzdem gelang es, in mehreren Fällen konkordante $^{230}Th/^{234}U$- und $^{231}Pa/^{235}U$-Alter zu erhalten. Bei einer Reihe von jüngeren Knochenproben, die auch einer ^{14}C-Datierung zugänglich sind, ergab sich eine gute Übereinstimmung der ^{14}C-Alter mit den nach der U-Serien-Methode erhaltenen ([20, 21, 23] und dort zitierte Literatur). Allerdings scheinen sehr viele Proben die Forderung nach Abgeschlossenheit des Systems nicht zu erfüllen, so daß größte Vorsicht bei der Datierung von Mollusken und Knochen geboten erscheint.

5.2. Probenaufbereitung und Messung

Je nach Urangehalt werden Probenmengen von ein Gramm bis einige zehn Gramm chemisch aufgearbeitet. Bei einer der häufig benutzten Analysenmethoden, die auch am hiesigen Institut angewendet wird, genügt es, die Uran- und Thoriumfraktion chemisch zu isolieren. Eine chemische Prozedur, die besonders für die Abtrennung von U und Th aus Knochen geeignet ist, wird in [22] genauer beschrieben. Zur Bestimmung der Ausbeuten der chemischen Trennungen wird ^{232}U im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{228}Th zugesetzt. Mit Hilfe elektrolytischer Verfahren wird das abgetrennte Uran bzw. Thorium in dünnen Schichten auf Metallplättchen niedergeschlagen. Die so gewonnenen Präparate werden mit einem kernphysikalischen α-Spektrometer gemessen. Aus den α-Spektren lassen sich die interessierenden Aktivitätsverhältnisse $^{234}U/^{238}U$, $^{230}Th/^{234}U$ und $^{231}Pa/^{235}U$ quantitativ gewinnen, wobei die ^{231}Pa-Aktivität über das Folgeprodukt ^{227}Th gemessen wird. Fig. 7 zeigt ein so gewonnenes α-Spektrum des aus einer Knochenprobe abgetrennten Urans.

Die einzelnen Linien des Spektrums entsprechen den Uranisotopen $^{234\ 235\ 238}U$ und dem zu Eichzwecken zugesetzten „spike" ^{232}U.

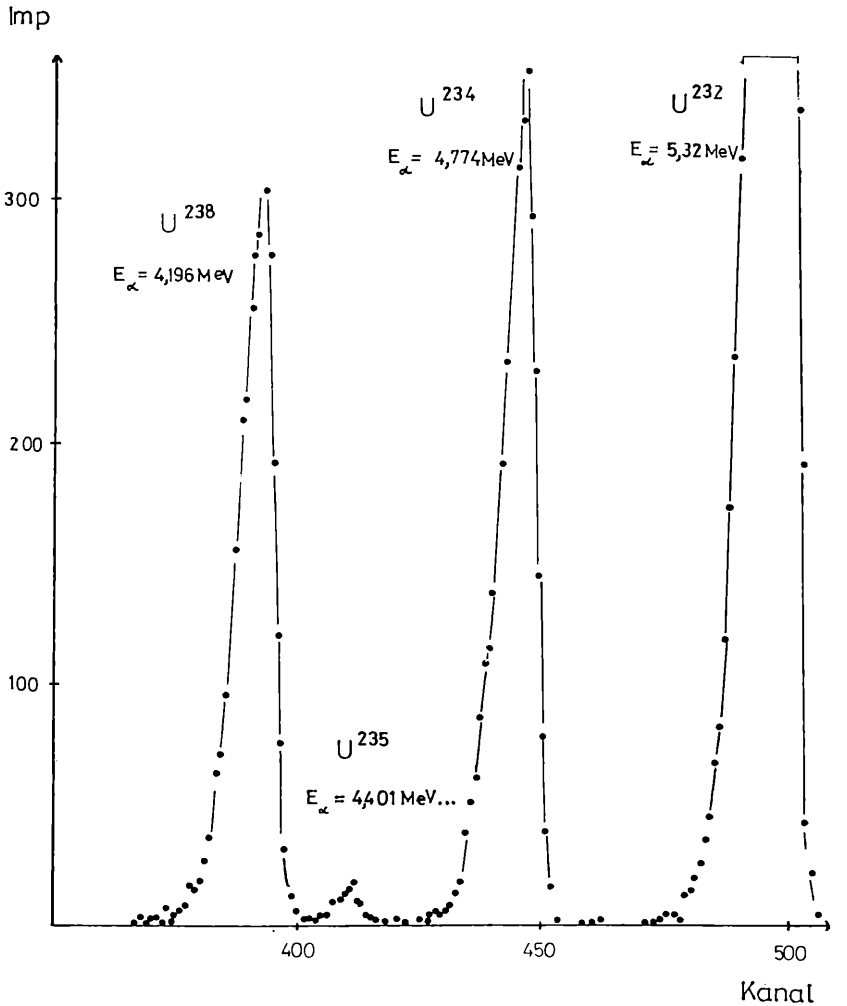

Fig. 7: α-Spektrum der Uran-Fraktion aus einer Knochenprobe (^{232}U wurde als Radioindikator zur Feststellung der chemischen Trennausbeute zugesetzt). Abszisse: α-Partikel-Energie, ausgedrückt durch die der Energie proportionale Kanalzahl des Energieanalysators. Ordinate: Anzahl der registrierten α-Partikel.

5.3. Zeitbereich, Genauigkeit und Probleme

Der mit der $^{230}Th/^{234}U$-Methode bearbeitbare Altersbereich liegt etwa zwischen 5.000 und 350.000 Jahren. Die Kontrolle durch eine parallele $^{231}Pa/^{235}U$-Messung ist wegen der kürzeren Halbwertszeit von ^{231}Pa (32.500 Jahre) nicht über diesen gesamten Altersbereich möglich. Die Methode erreicht ihre Grenze, wenn der statistische Fehler der α-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aktivitätsmessung eine Unterscheidung vom radioaktiven Gleichgewicht nicht mehr ermöglicht.

Abgesehen von systematischen Fehlern beträgt die statistische Unsicherheit von Datierungen üblicherweise 5 bis 10 %. Ein besonderes Problem stellen offene Probensysteme dar. Es wurde versucht [24 bis 26], auch solche Proben unter Zuhilfenahme von mehr oder minder plausiblen Modellannahmen über den Austausch von Uran- und Folgeprodukten mit der Probenumgebung zu datieren. Solange sich die Richtigkeit dieser Modellannahmen aber nicht experimentell verifizieren läßt, bleibt wohl die Mühe der Suche nach befriedigendem Probenmaterial der beste Weg zu glaubwürdigen Datierungen.

6. Thermolumineszenz- und Elektronenspinresonanz-Methode

Alle irdischen Objekte sind andauernd ionisierender Strahlung ausgesetzt. Dieser Strahlenpegel wird durch natürliche Radioisotope im Boden (U, Th, K) und in der Atmosphäre (Rn und Folgeprodukte) und zu einem geringeren Teil durch die kosmische Höhenstrahlung verursacht. Als Folge davon kommt es in kristalliner Materie zu strahleninduzierten Gitterdefekten, wobei Elektronen energetisch angehoben und in Speicherniveaus (traps) gefangen werden, aus denen bei Zimmertemperatur eine spontane Rückkehr zum Grundzustand nur äußerst langsam erfolgen kann. Die Anzahl solcher in einer Probe erzeugten Defekte ist proportional der absorbierten Strahlendosis. Bleibt die Dosisrate (Dosis pro Zeiteinheit) konstant, was bei ortsfesten Objekten zu erwarten ist, so wächst die Anzahl der Defekte linear mit der Zeit. Folglich kann bei Kenntnis der Dosisrate aus der Anzahl der in der Probe akkumulierten Defekte auf das Probenalter geschlossen werden. Das Probenalter ist dabei jene Zeitspanne, die seit der letzten Tilgung der Strahlendefekte durch Aufheizung des Probenmaterials abgelaufen ist.

Zum quantitativen Nachweis der akkumulierten Strahlendefekte wurden zwei Verfahren entwickelt, die Thermolumineszenz- und die Elektronenspinresonanz-Methode.

6.1. Die Thermolumineszenz-Methode (TL-Methode)

Als Thermolumineszenz wird die bei Aufheizung der Probe auf einige 100° C beobachtete Lichtemission bezeichnet, die den Übergang der durch Wärmeenergie aus den Speicherniveaus befreiten Elektronen in den Grundzustand begleitet.

Die bei Aufheizung der entsprechend bereiteten Probe registrierte TL-Lichtsumme ist proportional der Anzahl der akkumulierten Strahlendefekte und somit ein Maß für die von der Probe absorbierte Strahlendosis. Die Korrelation zwischen Lichtsumme und Strahlendosis ('sensitivity') wird experimentell bestimmt, und zwar durch Bestrahlung des Probenmaterials mit bekannten Strahlendosen und Messung der daraus folgenden Lichtsumme. Mit einer Bestimmung der in der Probe

wirksamen natürlichen Strahlendosisrate (Dosis pro Jahr) aus dem Gehalt des Bodens und der Probe an Uran, Thorium und Kalium, wird schließlich aus der von der Probe absorbierten Strahlendosis das Probenalter errechnet.

6.1.1. Anwendungsbereich, Genauigkeit und Probleme der TL-Methode

Die TL-Methode [27] hat in der Archäologie wegen der damit möglichen direkten Datierung von Keramikfragmenten [28] besondere Bedeutung erlangt. Als Hauptträger der TL in Keramik wurden mineralische Einflüsse, vor allem Quarz, erkannt.

Für eine Datierung ist üblicherweise eine Probenmenge in der Größenordnung von einigen Gramm erforderlich. Die gegenwärtig erzielbare Genauigkeit liegt bei etwa 10 % des Probenalters [29], wie Datierungen von Proben bekannten Alters zeigen. Den Hauptbeitrag zu dieser Unsicherheit liefern systematische Fehler, deren Ursprung in einer Reihe von nur ungenügend beherrschbaren Effekten zu suchen ist [30, 31].

Solche Störeffekte sind: Spontane Tilgung von TL im Laufe der Zeit ('fading'), partielle Tilgung von TL durch mechanische Beanspruchung bei der Probenzerkleinerung, Uranaustausch der Probe mit dem Boden, Wassergehalt der Probe, der einerseits Radonverluste durch Diffusion einschränkt, andererseits durch Strahlenabsorption die im Probenmaterial wirksame Dosisrate herabsetzt, gestörtes radioaktives Gleichgewicht in der Uran- und Thorium-Zerfallsreihe zum Zeitpunkt des Brennens der Keramik, Radonverlust bei Probenpräparation, der die Bestimmung der natürlichen Dosisleistung über Messung der α-Strahlen beeinträchtigt, usw.

Als Folge dieser systematischen Fehlerquellen können gelegentlich auch beachtliche Differenzen zwischen archäologischem und TL-Alter auftreten [31].

Die TL-Methode, die im gesamten durch Keramikfunde belegten Zeitbereich anwendbar ist, wird speziell dann wertvoll sein, wenn ^{14}C-Datierungen nicht möglich sind.

In jüngerer Zeit wurde die TL-Methode auch zur Datierung anderer Materialien als Keramik herangezogen. Ein Überblick wird von WINTLE [32] gegeben; dort findet sich auch weitere Übersichtsliteratur über die TL-Methode.

6.2. Die Elektronenspinresonanz-Methode (ESR-Methode)

Bei der ESR-Methode werden die im Probenmaterial akkumulierten Strahlendefekte quantitativ registriert, ohne dabei die Speicherniveaus (traps) zu entleeren. Die Defekte werden also nicht getilgt, so daß die Probe für eventuelle Wiederholungsmessungen erhalten bleibt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dabei wird das tiefgekühlte Probenpräparat in ein starkes, variables Magnetfeld gebracht und einem Mikrowellenfeld ausgesetzt. Aus diesem Feld nehmen die Defektstellen Energie auf, und zwar resonanzartig immer dann, wenn das Magnetfeld bestimmte Feldstärkewerte durchläuft. Die dabei von der Probe absorbierte Energie ist, analog der TL-Lichtsumme, ein Maß für die Anzahl der vorliegenden Defektstellen und somit ein Maß für die von der Probe absorbierte natürliche Strahlendosis.

Die Ursache der Energieabsorption hängt mit dem an den Elektronenspin gekoppelten magnetischen Moment von Atomzuständen mit unpaarigen Elektronen zusammen, die für Defektstellen charakteristisch sind. Durch die Wechselwirkung dieser magnetischen Momente mit dem äußeren Magnetfeld werden die diskreten Energieniveaus dieser Atome aufgespaltet, wobei die Niveauabstände von der Magnetfeldstärke abhängen. Sobald bei Variation der Feldstärke Resonanz auftritt, d. h. die Energiedifferenz einer Niveauaufspaltung gleich der Quantenenergie der Mikrowellenstrahlung ist, tritt Energieabsorption ein.

Die Korrelation zwischen absorbierter Mikrowellenenergie und Strahlendosis erfolgt wie bei der TL-Methode experimentell, durch Bestrahlung des Probenmaterials mit bekannten Strahlendosen und Messung in einer ESR-Apparatur.

Das übrige Verfahren zur Datierung bleibt gleich jenem der TL-Methode.

6.2.1. Anwendungsbereich und Probleme der ESR-Methode

Die relativ junge ESR-Methode [33] wurde zunächst auf Kalzite, speziell Stalaktite, Stalagmite und andere Höhlenkonkretionen erfolgreich angewendet [34].

Eine Erweiterung der Anwendung auf Knochen und Zahnschmelz wurde versucht, auch die Datierung von Feuerstein erscheint vielversprechend [35].

Die ESR-Methode ist hinsichtlich des Nachweises der strahleninduzierten Defekte weniger empfindlich als die TL-Methode, so daß als untere Grenze der Datierbarkeit etwa 500 bis 1000 a angegeben werden.

Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, daß die Probenmaterialien häufig Verunreinigungen mit unpaarigen Elektronen enthalten, deren ESR-Signal das Defekt-Signal überlappt und dessen Auflösung behindert.

Die ESR-Methode ist interessant und vielversprechend, es scheint jedoch noch einige Forschungs- und Entwicklungsarbeit notwendig zu sein, um Anwendungsbereich und Grenzen der älteren TL-Methode zu erreichen.

7. Die Fission track-Methode

Das Uranisotop ^{238}U, das im natürlichen Element mit einem Anteil von 99,27 % vertreten ist, zeigt neben dem α-Zerfall in ^{234}Th noch eine Elementumwandlung durch spontane Kernspaltung. Diese energiereiche

Elementumwandlung läuft mit einer (partiellen) Halbwertszeit von $0{,}7.10^{16}$ Jahren ab und kann zur Altersbestimmung uranhaltiger Materialien herangezogen werden, wobei die Anzahl der darin akkumulierten Kernspaltungen die Zeitinformation darstellt. Nach der Fission track-Methode (Spaltungsspuren-Ätzmethode) [36] erfolgt die Bestimmung der akkumulierten Kernspaltungen direkt durch mikroskopische Auszählung der in der Einbettungsmatrix des Urans von den hochenergetischen Spaltprodukten erzeugten Bahnspuren, nachdem diese durch chemische Ätzverfahren sichtbar gemacht wurden. Aus der Bahnspurenanzahl, die innerhalb archäologischer Zeiträume praktisch linear mit der Zeit und proportional dem Urangehalt der Probe wächst, kann, bei bekanntem Urangehalt, die seit Nullstellung der „Fission-track-Uhr" abgelaufene Zeit errechnet werden. Nullstellung der „Uhr" heißt Löschung aller in der Probe vorhandenen Bahnspuren durch thermische Ausheilung der Strahlendefekte, so daß das auf diese Weise bestimmte Alter das Datum der zuletzt wirksamen Hitzeeinwirkung bedeutet. Die Bestimmung des Urangehaltes der Probe erfolgt über die Auszählung der Bahnspuren, die bei Bestrahlung der Probe mit einem bekannten thermischen Neutronenfluß als Folge der induzierten Kernspaltung entstehen.

7.1. Anwendungsbereich und Probleme

Die Fission track-Methode ist in einem weiten Zeitbereich, von weniger als einem Jahr bis zum Alter des Sonnensystems, angewendet worden. Die Sichtbarmachung von Bahnspuren durch chemische Ätzung funktioniert bei vielen elektrisch isolierenden Materialien. Für Datierungen eignen sich Proben, die Uran in glasiger oder kristalliner Matrix enthalten, wie z. B. künstliche und natürliche Gläser (Obsidiane), Zirkon-Mineralien, Glimmer, Tuff, Basalt, Granit usw. Die erforderliche Probenmenge liegt in der Größenordnung von 0,1 Gramm.

Die Methode ist anwendbar, wenn das Material entweder einen entsprechend hohen Urangehalt im Fall junger Proben aufweist, oder anderenfalls hinreichend alt ist, um eine meßbare Akkumulation von Bahnspuren zu enthalten. Diese einschränkenden Bedingungen machen die Möglichkeit der direkten Anwendung dieser Methode auf archäologisches Fundmaterial eher zur Ausnahme.

Solche Ausnahmen sind uranreiche Glasuren oder aus geeignetem natürlichen Material verfertigte Artefakte, wie Speer- und Pfeilspitzen oder Messerklingen aus Obsidian [36], in denen die während geologischer Zeiten akkumulierten Bahnspuren, vielleicht zufällig, durch Hitzeeinwirkung als Folge früher menschlicher Aktivität, gelöscht wurden.

Häufigste Anwendung der Fission track-Methode in der Archäologie ist die Datierung von Fundhorizonten über die in den Sedimenten enthaltenen datierbaren Materialien. Ein klassisches Beispiel [36] hiezu, das jenseits des Bereiches der ^{14}C-Methode liegt, ist die Darbietung der vulkanischen Bimssteinschicht in der Olduvai-Schlucht in Tansania, der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fundstelle des Zinjanthropus und des Homo habilis, mit $(2{,}0 \pm 0{,}3).10^6$ Jahren, womit das ursprünglich mit Überraschung und Skepsis aufgenommene K-Ar-Alter von $(1{,}75 \pm 0{,}5).10^6$ Jahren voll bestätigt werden konnte. Ähnliches ergaben Fission track-Datierungen von Tuff-Schichten der Koobi-Fora-Formation am Ostufer des Rudolf-(Turkana-)Sees in Nordkenia, die mit Hominiden-Resten assoziiert sind, nämlich ein Alter von $(1{,}87 \pm 0{,}04).10^6$ Jahren [37], in bester Übereinstimmung mit einem K-Ar-Alter von $(1{,}89 \pm 0{,}01).10^6$ Jahren [15].

8. Datierungsmethoden im Entwicklungsstadium

Neben ^{14}C gibt es noch eine ganze Reihe von Radionukliden, die ständig durch die kosmische Strahlung, entweder in der Atmosphäre oder auf der Erdoberfläche durch Kernreaktionen produziert werden. Für Datierungen in der Archäologie besonders interessant erscheinen Radioisotope, die längerlebig sind als ^{14}C und damit eine wesentliche Erweiterung absolut erfaßbarer vergangener Zeiträume erhoffen lassen. Ein starker Impuls in diese Richtung ging von einem methodischen Durchbruch aus, der 1977 von Muller [38] ausgelöst wurde, als er die erstmals von Alvarez [39] angewandte Analysentechnik wieder aufgriff, Beschleuniger als Massenspektrometer zu verwenden.

Besondere Anstrengungen wurden in jüngster Zeit unternommen, quantitative Nachweismethoden für die äußerst seltenen Radioisotope ^{10}Be, ^{26}Al, ^{36}Cl und ^{41}Ca zu entwickeln. Die Halbwertszeiten dieser Nuklide liegen in einem für die Archäologie interessanten Bereich von etwa 10^5 bis 10^6 Jahren, machen aber den klassischen Nachweis über die Radioaktivität zu einer extrem schwierigen Aufgabe, die routinemäßig wohl kaum lösbar erscheint. Gerade hier ermutigt die stürmische Entwicklung der neuen Beschleuniger-Massenspektrometrie zu großen Hoffnungen für die nahe Zukunft. Die Möglichkeiten dieses neuen Verfahrens werden in Abschnitt 9 kurz dargestellt.

8.1. Die Isotope ^{10}Be und ^{26}Al

Die instabilen Isotope ^{10}Be (Halbwertszeit $1{,}6.10^6$ a) und ^{26}Al (Halbwertszeit $7{,}2.10^5$ a) werden über Prozesse, die die kosmische Strahlung in der oberen Atmosphäre (an N bzw. Ar) auslöst, gebildet, zirkulieren als Aerosol, werden innerhalb der kurzen Verweilzeit in der Troposphäre nur ungleichmäßig über die Erde verteilt und alsbald vom Niederschlag an die Erdoberfläche gebracht. Die Verteilung auf der Erdoberfläche zeigt eine ausgeprägte Breitenvariation, die im wesentlichen die geomagnetisch bedingte Intensitätsverteilung der kosmischen Strahlung widerspiegeln sollte, die genauen quantitativen Verhältnisse sind aber unbekannt.

Infolge des kurzen Aufenthalts in der Atmosphäre sind diese Isotope ein empfindlicher Indikator für die zeitliche Variation der kosmischen Strahlung, im Gegensatz zu ^{14}C, das in Form von CO_2, eine weitaus

größere Verweilzeit in der Atmosphäre hat und überdies mit dem Ozeanreservoir in Wechselwirkung steht.

Für die Archäologie könnten beide Isotope von Interesse sein. Es wurde und wird daran gearbeitet, diese Isotope im Polareis [40, 41], in Tiefseesedimenten [42] und im Ozean-Oberflächenwasser nachzuweisen, um damit möglicherweise eine Methode der Sedimentdatierung zu schaffen, die ihrerseits für andere Methoden als Eichung dienen könnte. Die Profile in Polareis und Meeressedimenten können Hinweise auf Änderungen der kosmischen Strahlung erbringen. Variationen der Konzentrationen von ^{10}Be und ^{26}Al in den Profilen könnten auch durch große Änderungen der Eis- bzw. Ozeanreservoirs hervorgerufen werden, wie sie in Zeiten raschen Vereisens oder Abschmelzens bei Klimaschwankungen auftreten.

Obwohl Zählrohrmessungen durchgeführt wurden, ist die Überlegenheit der Methode der Hochenergie-Massenspektrometrie bei der Erfassung nur in sehr geringer Konzentration auftretender Isotope offenkundig (siehe Abschnitt 9).

8.2. Das Isotop ^{36}Cl

Das Radioisotop ^{36}Cl (Halbwertszeit 3.10^5 Jahre) entsteht durch die kosmische Strahlung einerseits über einen Spallationsprozeß (Kernabsplitterung) am atmosphärischen Argon, andererseits durch Neutronenaktivierung von Chloriden an der Erdoberfläche. Da gelöste Chloride mit festem Bodenmaterial nur sehr langsam austauschen, wurde ^{36}Cl als Radioindikator und „Uhr" für die Datierung von Grundwasser vorgeschlagen [43]. Eine Analyse der Quellen von ^{36}Cl in Grundwasser wurde von Bentley [44] gegeben. Das Isotop kann wahrscheinlich auch für die Datierung von Polareis herangezogen werden. Bevor ^{36}Cl tatsächlich als „Uhr" verwendet werden kann, muß seine Produktion und Geochemie allerdings noch genauer untersucht werden. Allenfalls notwendig sind hydrogeologische und paläoklimatologische Studien an Orten, an denen Proben genommen werden, um zu sinnvollen Aussagen über Probenalter zu kommen.

Da eine Gesteinsschicht von 1 bis 2 m Dicke Neutronen aus der kosmischen Strahlung praktisch vollständig absorbiert, könnte auch der Zeitpunkt bestimmt werden, zu dem chlorhaltiges Material entweder unter einer Gesteinsschicht begraben oder aus tieferen Schichten an die Oberfläche gebracht wurde [45]. Beispiele von so datierbaren Ereignissen wären Bergstürze, Erdbeben, Vulkanausbrüche, Ablagerung erratischer Blöcke durch eiszeitliche Gletschermassen u. ä. Dabei ist natürlich die ausgeprägte Ortsabhängigkeit des Neutronenflusses aus der Höhenstrahlung zu beachten.

Auch im Falle des ^{36}Cl ist der Nachweis über seine Strahlung äußerst schwierig. Vom Einsatz der Hochenergie-Massenspektrometrie darf jedoch eine rasche Entwicklung von Datierungsmethoden erhofft werden. Die Halbwertszeit von 3.10^5 Jahren bietet im Prinzip einen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

idealen Zeitmaßstab zur Erweiterung des archäologischen Datierungsbereiches über die Erfaßbarkeitsgrenze der ^{14}C-Methode hinaus.

8.3. Das Isotop ^{41}Ca

Anders als die oben besprochenen Radionuklide wird ^{41}Ca nicht in der Atmosphäre produziert. Es entsteht an der Erdoberfläche aus ^{40}Ca durch Einfang thermalisierter Neutronen aus der Höhenstrahlung. Mit einer Halbwertszeit von 10^5 Jahren könnte ^{41}Ca den Altersbereich 50.000 bis 1,000.000 Jahre jenseits der Reichweite der ^{14}C-Methode abdecken.

Auf Grund des bekannten Neutronenflusses aus der Höhenstrahlung wurde eine Sättigungskonzentration $^{41}Ca/^{40}Ca$ von 8.10^{-15} abgeschätzt [46]. Diese Konzentration ist etwa 100mal kleiner als die ^{14}C-Konzentration in rezentem organischen Material. Ein radiometrischer Nachweis des ^{41}Ca über die bei seinem Zerfall auftretende Strahlung ist bei derart niedrigen Konzentrationen so schwierig, daß ^{41}Ca bisher für Datierungen nicht herangezogen werden konnte.

Auch in diesem Fall könnte die Anwendung von Beschleunigern als Hochenergie-Massenspektrometer die Situation wesentlich verbessern, allerdings wird auch mit dieser Methode der Nachweis von ^{41}Ca sehr schwierig sein.

Besonderes Interesse verdient der Umstand, daß das Kalzium der Wirbeltierknochen großteils aus Pflanzen an der Erdoberfläche stammt. Damit eröffnet sich eine Möglichkeit, Knochenfunde zu datieren [46]. Eine andere Möglichkeit könnte darauf basieren, daß Knochen von Höhlenbewohnern, die in ihren Höhlen zugrundegingen, ab dem Zeitpunkt des Todes einer weiteren Aktivierung durch Neutronen aus der Höhenstrahlung entzogen sind, da bereits eine Gesteinsschicht von 1 bis 2 m Dicke die Neutronen absorbiert. Abgesehen vom Nachweis des ^{41}Ca sind jedoch auch noch andere Probleme zu klären, um eine ^{41}Ca-Datierungsmethode zu entwickeln. So bedarf z. B. die Austauschproblematik des wasserlöslichen Kalziums in begrabenem Material mit anderen Ca-Reservoirs einer eingehenden Untersuchung.

9. Nachweis von Radioisotopen mit Teilchenbeschleunigern als Hochenergie-Massenspektrometer

Wie bereits erwähnt, werden seit 1977 kernphysikalische Teilchenbeschleuniger erneut als Hochenergie-Massenspektrometer eingesetzt [38]. Die neue methodische Entwicklung wird seither intensiv vorangetrieben und hat bereits bemerkenswerte Verbesserungen der Nachweisempfindlichkeiten für Radioisotope erbracht, die für Datierungen von Interesse sind. Eine ganze Reihe von ausgezeichneten Übersichtsartikeln beschreiben den Stand der weltweiten Forschungsanstrengungen in dieser Richtung [47 bis 52], die Darstellung kann daher hier knapp gehalten werden.

Die Methode besteht in der direkten Zählung einzelner Atome von Radioisotopen, die vorher auf hohe Energien beschleunigt wurden. Die

Identifizierung und Zählung der Atome in einem Teilchenstrahl ist viel empfindlicher als der bisher übliche Nachweis von Radioisotopen über ihre radioaktive Strahlung. Dies gilt besonders für langlebige Nuklide, bei denen nur ein winziger Bruchteil der vorhandenen Atome während üblicher Meßzeiten zerfällt.

Die Atome der Radioisotope direkt zu zählen, anstatt auf ihren Zerfall zu warten, ist einfach die empfindlichere Methode zur Bestimmung ihrer Konzentration. (Auf den Zerfall eines einzelnen ^{14}C-Atoms in einer Probe muß man beispielsweise im Mittel 8.000 Jahre lang warten!)

Die verbesserte Empfindlichkeit erlaubt es viel kleinere Proben zu verwenden und wesentlich höhere Probenalter zu messen, als mit der konventionellen Methode der Registrierung der radioaktiven Zerfälle möglich ist.

Für einige Radioisotope gelang dieser direkte Nachweis bereits mit gewöhnlichen Massenspektrometern, in den meisten Fällen ist der Hintergrund durch Atome (oder Moleküle) fast gleicher Masse jedoch so groß, daß die wenigen Atome des interessierenden Radioisotops im Massenspektrum völlig überdeckt werden.

Der entscheidende Vorteil der neuen Technik der Beschleunigung von Atomionen auf hohe Energien besteht in der Möglichkeit, auf diese hochenergetischen Teilchen kernphysikalische Standardverfahren der Identifizierung und Registrierung anwenden zu können und so die gewünschte Trennung vom Hintergrund zu erreichen. Im wesentlichen benützt man dabei die spezifische Ionisation bzw. den unterschiedlichen Energieverlust hochenergetischer Ionen beim Durchgang durch Materie zur Bestimmung der Ordnungszahl Z, in Kombination mit magnetischen und elektrostatischen Ablenkelementen, wie sie für Teilchenspektrometer und Strahlführungssysteme von Beschleunigern verwendet werden. Da mit dieser kernphysikalischen Technik die Unterscheidung von Isotopen benachbarter Elemente fast gleicher Masse mit steigender Ordnungszahl Z immer schwieriger wird, war das Verfahren bisher vor allem für den Nachweis relativ leichter Radioisotope (bis etwa Massenzahl 40) erfolgreich. Im Prinzip kann die neue Hochenergie-Massenspektrometrie auf alle Isotope angewendet werden, die Anwendung auf Radioisotope mit sehr niedriger natürlicher Konzentration ist aber derzeit die interessanteste. (Für die Messung stabiler Isotope reicht die viel einfachere konventionelle Massenspektrometrie aus.)

Die folgende Tabelle 9.1. führt einige der wichtigsten Radioisotope an, die derzeit für die Entwicklung der Methode benützt werden und für archäologische Datierungen von Interesse sind. Im folgenden wird die Technik der neuen Methode unter Verwendung von Zyklotrons und Tandem-Beschleunigern kurz dargestellt.

Man sollte im Auge behalten, daß neben den erreichbaren Nachweisgrenzen für die verschiedenen Radioisotope eine Reihe von Problemen gelöst werden muß, um praktisch brauchbare Datierungs-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

methoden zu entwickeln. Das schließt Verfahren zur Normierung der gezählten Atome der Radioisotope ein, die eine Umrechnung in Proben-Konzentrationen gestatten sowie geeignete Maßnahmen, um Proben und Beschleuniger von Verseuchung aus der Umgebung freizuhalten. Im Fall von ^{14}C wird für viele Anwendungen dem altbewährten radiometrischen Datierungsverfahren, das einfacher und billiger ist, weitgehend der Vorzug gegeben werden. Dies gilt besonders, wenn genügend Probenmaterial zur Verfügung steht, und die Proben nicht älter als etwa 40.000 Jahre sind.

9.1. Das Zyklotron als Massenspektrometer

Das Zyklotron wurde vor etwa 50 Jahren von LAWRENCE und Mitarbeitern in Berkeley (USA) als Teilchenbeschleuniger für die Kernphysik und ihre Anwendungen entwickelt. Bekanntlich handelt es sich um einen sogenannten Resonanzbeschleuniger, in dem geladene Teilchen, von einem Magnetfeld auf nahezu kreisförmige Bahnen gezwungen, nach oftmaligem Durchlaufen einer Beschleunigungsstrecke durch ein elektrisches Hochfrequenzfeld auf hohe Energien gebracht werden.

Wesentlich ist dabei die Erfüllung der Resonanzbedingung, die verlangt, daß die Frequenz des beschleunigenden elektrischen Feldes genau mit der Umlauffrequenz der Teilchen im Magnetfeld übereinstimmt. Diese Umlauffrequenz hängt bei vorgegebenem Magnetfeld von Ladung und Masse des zu beschleunigenden Teilchens ab. Ein Zyklotron beschleunigt also Ionen, für die es gleichzeitig ein Hochenergie-Massenspektrometer darstellt. Die Zyklotron-Resonanzbedingung führt zu sehr guter Massenauflösung, da die Teilchen einige hundert Umläufe während der Beschleunigung in der Maschine ausführen. So wurde beispielsweise beobachtet [47], daß bei Abstimmung des Zyklotrons auf $^{14}C^{3+}$ (dreifach geladene ^{14}C-Ionen) nur noch $^{14}N^{3+}$-Ionen mitbeschleunigt wurden, deren Masse sich nur um etwa 10^{-3} % unterscheidet, während keinerlei Hintergrund von benachbarten ^{12}C-, ^{13}C-, ^{15}N- oder anderen Ionen beobachtet werden konnte. (Dreifach geladene Ionen von Molekülen sind nicht stabil!)

Da es mit üblichen kernphysikalischen Detektoren relativ leicht ist, einzelne hochenergetische ^{14}C-Ionen nachzuweisen, besteht im vorliegenden Beispiel das Problem eines hochempfindlichen selektiven Nachweises von ^{14}C nur noch in der Diskriminierung gegen den, allerdings meist sehr hohen, Hintergrund von ^{14}N-Ionen. Die um eine Einheit verschiedene Kernladung hat zur Folge, daß ^{14}N-Ionen in Materie eine etwas kürzere Reichweite bis zur völligen Abbremsung haben als ^{14}C-Ionen. Es konnten daher durch ein Reichweitenfilter alle ^{14}N-Ionen gestoppt werden, während die ^{14}C-Ionen noch mit genügender restlicher Energie das Filter verließen, um dahinter individuell in einem Detektor gezählt zu werden. (Der komplexe Detektor erlaubt zur Kontrolle eine Identifizierung der Kernladungszahl Z der registrierten Ionen und die Messung ihrer Energie.)

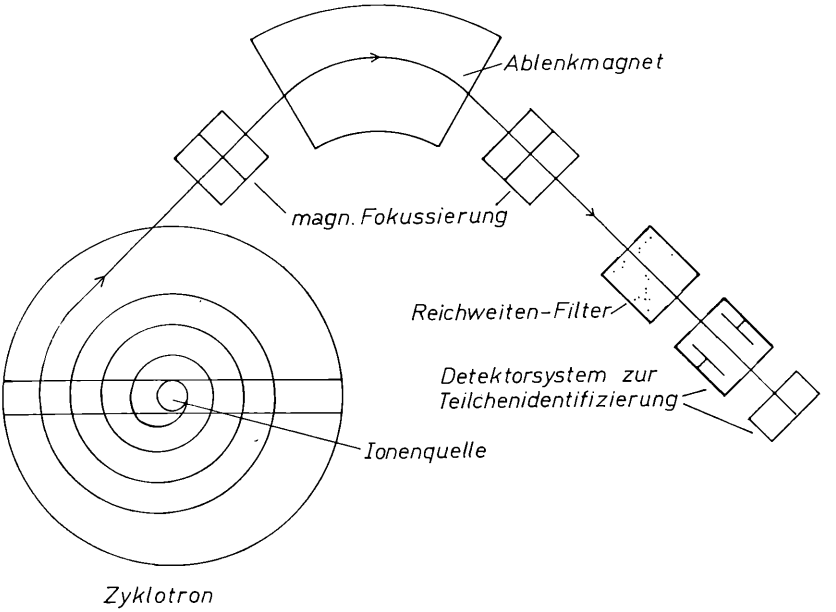

Fig. 8: Schematische Darstellung eines Zyklotron-Massenspektrometers. Positive Ionen aus der Ionenquelle werden im Zyklotron beschleunigt und nach dem Verhältnis Ladung/Masse selektiert. Das Reichweitenfilter entfernt Hintergrund-Ionen stabiler Isotope gleicher Massenzahl. Die das Filter durchlaufenden Ionen des Radioisotops werden vom Detektorsystem auf Grund ihrer Energie und ihres spezifischen Energieverlustes identifiziert.

Fig. 8 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung, die im Lawrence-Berkeley-Laboratorium realisiert wurde [47]. Als Reichweitenfilter wurden mit Xenon gefüllte Gaszellen und Aluminiumfolien verwendet. Die Methode funktioniert gut für ^{10}Be und ^{14}C, da die störende Isobare ^{10}B und ^{14}N höhere Kernladung und damit kürzere Reichweite haben. Der selektive Nachweis von ^{26}Al, ^{36}Cl und ^{41}Ca ist schwieriger und wird weiter unten kurz beschrieben.

Als Zyklotron-Ionenquellen wurden sogenannte Penning-Quellen (PIG) verwendet, die sowohl mit gasförmigen als auch festen Proben beschickt werden können. Für ^{14}C-Datierungen wurden gasförmige Proben in Form von CO_2 analysiert, für den ^{10}Be-Nachweis wurden BeO-Pillen (gepreßt und gesintert) in das Ionenquellen-Plasma gebracht, wo die Ionen des Plasmas Probenatome zerstäuben (absputtern) und hoch ionisieren.

Bei Datierungen wird, ähnlich wie bei der konventionellen Methode der Aktivitätsmessung, die Probe mit einem Standard, der das Radioisotop in bekannter Konzentration enthält, verglichen. Der „Wirkungsgrad" des Zyklotron-Spektrometers (= Verhältnis der Anzahl der nachgewiesenen zu den „verbrauchten" Atomen des betreffenden Isotops) variiert etwa zwischen 10^{-5} bis 10^{-3}

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

9.2. Der Tandem-Beschleuniger als Massenspektrometer

Beim Tandem-Beschleuniger handelt es sich um einen Gleichspannungsbeschleuniger, der es durch einen Kunstgriff ermöglicht, Ionen fast aller Isotope von Erdpotential auf Erdpotential zu beschleunigen. (Bezüglich der Geschichte dieser Erfindung siehe ALVAREZ [39 c].) Diese für einen Gleichspannungsbeschleuniger scheinbar paradoxe Eigenschaft läßt sich durch Umladung der Ionen realisieren. Anfangs werden negative Ionen mit einer positiven Hochspannung beschleunigt, die meist von einem Van-de-Graaff-Generator erzeugt wird. Im Hochspannungsterminal läßt man die Ionen eine Gasstrecke oder eine dünne Folie („stripper") passieren, wobei je nach Ionenart und Energie verschieden viele Elektronen abgestreift werden, so daß die Ionen nunmehr positiv geladen sind. Nun ist es möglich, die gleiche positive Hochspannung noch einmal zu benützen und die Ionen weiter, dabei aber zurück auf Erdpotential, zu beschleunigen. Im Fall hoher Terminalspannung und schwerer Ionen nützt man in dieser zweiten Beschleunigungsstufe die Hochspannung besonders gut, da die Ionen den Stripper überwiegend in hohen Ladungszuständen verlassen. Neben anderen hat dieser Beschleuniger den praktischen Vorzug, daß sich die Ionenquelle nahezu auf Erdpotential befindet und relativ gut zugänglich ist.

Heute ist es möglich, ausreichende negative Ionenströme fast aller Elemente zu erzeugen, mit Ausnahme von Edelgasen schwerer als He und Stickstoff. Die letztere Ausnahme ist im Zusammenhang mit ^{14}C-Datierungen besonders bemerkenswert, da damit die Hauptstörung für den Nachweis der ^{14}C-Ionen bereits von der Ionenquelle her wegfällt. Eventuell beschleunigte negative Molekülionen werden beim Durchgang durch den Stripper zerstört.

Fig. 9 zeigt schematisch ein Hochenergie-Massenspektrometer unter Verwendung eines Tandem-Van-de-Graaff-Beschleunigers. Die experimentelle Anordnung entspricht praktisch einem üblichen kernphysikalischen Experimentaufbau, es sind also nahezu keine Umbauten an bestehenden Einrichtungen notwendig, um Tandem-Beschleuniger als Massenspektrometer einzusetzen.

Das Probenmaterial wird in der Regel in fester Form in eine sogenannte „Sputter-Ionenquelle" gebracht, in der ein feiner Cs^+-Ionenstrahl durch Zerstäubung die gewünschten negativen Ionen erzeugt, die bereits vor der eigentlichen Beschleunigung magnetisch vorselektiert werden. (Es scheint möglich zu sein, bis zu 10% des Probenmaterials in einen nutzbaren Strahl umzuwandeln.) Von den in Tabelle 1 angeführten Radioisotopen werden ^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al und ^{36}Cl mit höchster Empfindlichkeit selektiv nachgewiesen und auch bereits zur Lösung konkreter Datierungsprobleme verwendet.

Schwieriger als der selektive Nachweis von ^{10}Be und ^{14}C ist wie beim Zyklotron-Massenspektrometer auch mit dem Tandem die Unterdrükkung des Hintergrundes durch die störenden stabilen Isobare mit

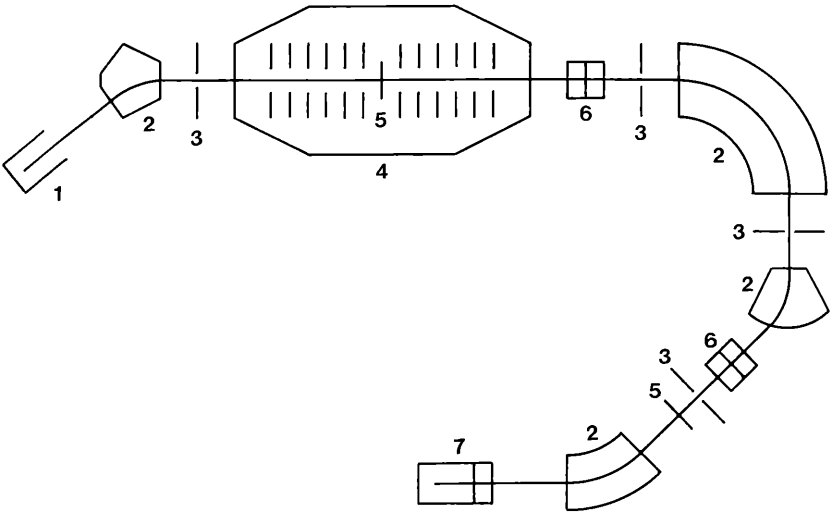

Fig. 9: Schematische Darstellung eines Tandem-Massenspektrometers. Magnetische Analyse wird vor und nach der Beschleunigung durchgeführt. Eine weitere Stripperfolie verbessert eine abschließende Identifizierung des Radioisotops im Detektorsystem über Energieverlust und Gesamtenergie. 1 Ionenquelle (neg. Ionen), 2 Magnet, 3 Blende, 4 8 MeV-Tandem-Van-de-Graaff-Beschleuniger, 5 Stripper-Folie, 6 Fokussiereinheit, 7 Detektorsystem.

Tabelle 1.

Isotop	Halbwertszeit a) [a]	Natürliche Konzentration b)	Derzeitige Nachweisgrenze c)	Störende stabile Isobare	Datierbarer Zeitbereich [a] d)
^{10}Be	$1{,}6\ 10^6$	$10^{-8} - 10^{-12}$	$(7 \pm 3)\ 10^{-15}$	^{10}B	ca. $0-2{,}5\ 10^7$
^{14}C	$5{,}7\ 10^3$	$10^{-12} - 10^{-15}$	$(3 \pm 2)\ 10^{-16}$	^{14}N	ca. $0-10^5$
^{26}Al	$7{,}2\ 10^5$	10^{-14}	10^{-14}	^{26}Mg	ca. $0-7\ 10^6$
^{36}Cl	$3{,}0\ 10^5$	$10^{-12} - 10^{-14}$	$2\ 10^{-16}$	^{36}Ar, ^{36}S	ca. $0-3\ 10^6$
^{41}Ca	$1{,}0\ 10^5$	$10^{-14} - 10^{-15}$	?	^{41}K	ca. $0-10^6$?

a) SEELMANN-EGGEBERT, W., et al., Nuklidkarte, 5. Auflage, 1981, Gerstach-und-Sohn-Verlag, Isoldenstraße 38, D-8000 München 40.
b) MAST und MULLER (47); ungefährer Konzentrationsbereich an der Erdoberfläche, relativ zum stabilen Hauptisotop desselben Elements.
c) GOVE (50).
d) PURSER et al. (49).

niedrigerer Kernladung beim Nachweis der Radioisotope ^{26}Al, ^{36}Cl und ^{41}Ca. Eine Möglichkeit der Lösung des Problems ist die Beschleunigung der Ionen auf sehr hohe Energien, bei denen die Wahrscheinlichkeit des Verlusts sämtlicher Elektronen beim Durchgang der Ionen durch einen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Stripper wahrscheinlich wird. Die Trennung der „nackten" Kerne ist dann relativ einfach. Eine andere ebenfalls bereits realisierte Möglichkeit besteht darin, die interessierenden Radioisotope, die zunächst den Beschleuniger zusammen mit den störenden isobaren Isotopen mit gleicher Energie verlassen, durch einen dünnen homogenen Absorber zu schießen, wodurch eine Energieseparation eintritt, die ihrerseits zur räumlichen Trennung mit Hilfe eines hochauflösenden magnetischen Spektrographen benützt wird. Besonders schwierig ist der empfindliche Nachweis von ^{41}Ca. Hier könnte von Nutzen sein, daß es sehr wohl möglich ist, CaH_3^--Ionen zu erzeugen, während die entsprechenden Ionen des störenden Isobars $^{41}KH_3^-$ nicht beobachtet werden.

10. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden einige der wichtigsten Methoden besprochen, die quantitative Aussagen über vergangene Zeitabläufe ermöglichen. Besondere Betonung lag dabei auf der absoluten Erfassung der erdgeschichtlich jüngsten Vergangenheit von wenigen Millionen Jahren.

Es wurde vor allem versucht, den methodischen Beitrag, den die Kernphysik zur Aufklärung der Menschheitsgeschichte leisten kann, übersichtlich darzustellen.

Tabelle 2.

Methode	Datierbarer Altersbereich [a]	Probenmaterial/ Menge	Kommentar
^{14}C a) radiometrisch	Ca. 0–40.000	a) organisches Material, ca. 10 g, Knochen 100 g–1 kg; Karbonate, Muscheln, Korallen, ca. 50 g;	Korrektur zu den ^{14}C-Daten (Schwankungen in der ^{14}C-Rezentkonzentration) zwecks Erstellung des Kalenderdatums bis ca. 7000 B. P. erarbeitet. Bei hohem Alter: Problem der Kontamination mit Rezentkohlenstoff.
b) Hochenergie-Massenspektrometer	Bis ca. 100.000?	b) mg–g	
K–Ar und $^{39}Ar/^{40}Ar$	Ca. 10^4–10^9	K-haltige Gesteine, einige g	Alter entspricht Zeitpunkt der letzten Abkühlung; Störung durch atmosphärisches Argon; für archäologische Zwecke nur in Spezialfällen geeignet.
U-Serien-Methode ($^{230}Th/^{234}U$ und $^{231}Pa/^{235}U$)	Ca. 10^4–3 10^5	Korallen, Muscheln, Knochen, Karbonat, 1 g–einige 10 g	Problematik der Abgeschlossenheit des Systems; Kontrolle auf eingewandertes Th; Überlappung mit ^{14}C-Methode möglich.

Methode	Datierbarer Altersbereich [a]	Probenmaterial/ Menge	Kommentar
Thermo-lumineszenz (Elektronen-spinresonanz)	Kultur-geschichte (Keramikfunde)	Keramikfragmente, einige g	Alter entspricht Zeitpunkt des Brennens; Problematik des „Fading"; Überlappung mit ^{14}C-Methode.
Fission-Track	Ca. $0-10^{10}$	U-haltige Gläser, Zr-Mineralien, Glimmer, Tuff, Basalt, Granit usw., ca. 100 mg	Alter bedeutet Zeitpunkt der letzten Hitze-einwirkung; Problematik des „Fading"
^{10}Be	Ca. $0-2{,}5\ 10^{7}$	Tiefseesedimente, Polareis (mg–g)	Produktion der Isotope durch Höhenstrahlung; quantitative Information über Konzentration und weltweite Verteilung noch unzureichend; Nachweis der Radio-isotope mit Hochenergie-Massenspektrometer; derzeit noch nicht praktisch verwertbar.
^{26}Al	Ca. $0-7\ 10^{6}$		
^{36}Cl	Ca. $0-3\ 10^{6}$	Grundwasser, Polareis, Cl-haltige Materialien (mg–g)	
^{41}Ca	Ca. $0-10^{6}$	Kalksinter, Knochen? (mg–g)	

Tabelle 2 faßt in geraffter Form noch einmal zusammen. Der erfaßbare Zeitbereich, das datierbare Probenmaterial und die Verläßlichkeit der Methoden sind sehr verschieden. So besitzen wir zwar in der ^{14}C-Methode ein Verfahren, das auf ein breites Spektrum organischen Probenmaterials anwendbar ist und hinreichend verläßliche Altersinformationen erbringt, allerdings nur für die allerjüngste Vergangenheit von wenigen zehntausend Jahren. Die meisten anderen Methoden sind entweder nur auf sehr spezielles Probenmaterial beschränkt oder es sind die physikalischen Grundlagen der Methoden derzeit noch nicht so vollständig geklärt, daß ihre Ergebnisse außer Zweifel stehen. Gerade hier gibt es aber erfreulicherweise eine Fülle von neuen Ansatzpunkten, die von einer weiteren intensiven Forschung große methodische Verbesserungen erhoffen lassen. Es scheint, daß die Radioisotopen-Datierung durch den Einsatz der neuesten kernphysikalischen Meßtechnik vor einem Aufschwung steht.

Literatur

[1] Hedges, R. E. M: Radioisotope clocks in archeology. Nature *281*, 19 (6. 9. 1979).

[2] Libby, W. F.: Radiocarbon Dating. The University of Chicago Press 1952, 1955.

[3] Libby, W. F.: Altersbestimmung mit der ^{14}C-Methode. Bibliographisches Institut Mannheim 1969, Hochschultaschenbuch 403/403 a.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

[4] FAURE, G.: Principles of Isotope Geology. John Wiley & Sons, 1977
[5] MÜNNICH, K. O. und VOGEL, J. C.: ^{14}C-Altersbestimmung von Süßwasser-Kalkablagerungen. Naturwiss. *46*, 168–169 (1959).
[6] GEYH, M. A. und SCHILLAT, B.: Messungen der Kohlenstoffisotopenhäufigkeit von Kalksinterproben aus der Langenfelder Höhle. Aufschluß *17*, 316–323 (1966).
[7] VAN DER MERWE, N.: The Carbon-14-Dating of Iron. The University of Chicago Press, 1969.
[8] SUESS, H. E.: A Calibration Table for Conventional Radiocarbon Dates. Proc. of the Ninth Internat. Conf. Los Angeles and La Jolla 1976 ed. by BERGER, R., SUESS, H. E., Univ. of California Press, 1979 pg. 777–784.
[9] RALPH, E. K., MICHAEL, H. N. and HAN, M. C.: Radiocarbon Dates and Reality, Masca Newsletter *9*, 1–20 (1973).
[10] SUESS, H. E.: Radiocarbon Geophysics. Endeavour *4*, 3, 113 (1980).
[11] DICKEL, G.: Quantitative Anreicherung des ^{14}C im Trennrohr zur Verbesserung der Altersbestimmung. Kernenergie *5*, 278 (1962).
[12] HAMILTON, E. I.: Applied Geochronology. Academic Press, London 1965.
[13] HAMILTON, E. I., and FARQUHAR, R. M., eds.: Radiometric Dating for Geologists. Interscience, London 1968.
[14] YORK, D., and FARQUHAR, R. M.: The Earth's Age and Geochronology. Pergamon Press, Oxford 1972.
[15] McDOUGALL, I., MAIER, R., SUTHERLAND-HAWKES, P., and GLEADOW, A. J. W.: K-Ar age estimate for the KBS Tuff, East Turkana, Kenya. Nature *284*, 230–234 (1980).
[16] MERRIHUE, C., and TURNER, G.: Potassium-Argon-dating by activation with fast neutrons. J. Geophys. Res. *71*, 2852–2857 (1966).
[17] SCHWARCZ, H. P.: Absolute Age Determination of Archaeological Sites by Uranium Series Dating of Travertines. Archaeometry *22*, 3–24 (1980).
[18] SCHWARCZ, H. P., BLACKWELL, B., GOLDBERG, P., and MARKS, A. E.: Uranium series dating of travertine from archaeological sites, Nahal Zin, Israel. Nature *277*, 558–560 (1979).
[19] KAUFMANN, A.: U-Series dating of Dead Sea bassin carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta *35*, 1269–1281 (1971).
[20] KU, T. L.: The Uranium-Series Methods of Age Determination. Ann. Rev. Earth Planet. Sc. *4*, 347–379 (1976).
[21] WILD, E.: Über kernphysikalische Methoden zur Altersbestimmung von Fossilien. Dissertation 1981, Univ. Wien.
[22] KORKISCH, J., STEFFAN, I., HILLE, P., VONACH, H., und WILD, E.: Uranium-series-method applied to fossil bone. J. Radioanal. Chemistry (1982), im Druck.
[23] BISCHOFF, J. L., and ROSENBAUER, R. J.: Uranium Series Dating of Human Skeletal Remains from the Del Mar and Sunnyvale Sites. California, Science *213*, 1003–1005 (1981).
[24] ROSHOLT, J. N.: Open system model for Uranium-series dating of pleistocene samples, in: Radioactive Dating and Methods of Low-Level-Counting. Proc. Symp. at Monaco, Publ. SM-87/50 (1967), p. 299.

[25] SZABO, B. J., and ROSHOLT, J. N.: Uranium-series dating of pleistocene molluscan shells from southern California. An open system model. J. Geophys. Res. *74*, 3253 (1969).

[26] HILLE, P.: An open system model for Uranium series dating. Earth Plan. Sc. Lett. *42*, 138–142 (1979).

[27] AITKEN, M. J.: Thermoluminiscence Dating in Archaeology: Introductory Review, in: McDOUGALL, D. J.: Thermoluminescence of Geological Materials. Academic Press, London – New York 1968, 369–378.

[28] AITKEN, M. J., ZIMMERMANN, D. W., and FLEMING, S. J.: Thermoluminescent Dating of Ancient Pottery. Nature *219*, 442–445 (1968).

[29] MYDAHL, V Progress in TL Dating at Riso. Archaeometry *14*, 248–249 (1972).

[30] AITKEN, M. J., and ALLDRED, J. C.: The Assessment of Error Limits in Thermoluminescence Dating. Archaeometry *14*, 257–267 (1972).

[31] TITE, M. S.: Some Complicating Factors in Thermoluminescent Dating and their Implications, in: McDOUGALL, D. J.: Thermoluminescence of Geological Materials. Academic Press, London – New York 1968, 389–405.

[32] WINTLE, A. G.: Thermoluminescence Dating: A Review of Recent Applications to Non-Pottery Materials. Archaeometry *22*, 113–122 (1980).

[33] IKEYA, M.: Electron Spin Resonance as a Method of Dating. Archaeometry *20*, 147–158 (1978).

[34] IKEYA, M., und PICK, H.: Wie alt sind Tropfsteine? Eine neue Methode zur Altersbestimmung prähistorischer Objekte. Umschau *80*, 472–474 (1980).

[35] GARRISON, E. G., ROWLETT, R. M., COWAN, D. L., and HOLROYD, L. V ESR dating of ancient flints. Nature *290*, 44–45 (1981).

[36] FLEISCHER, R. L., PRICE, P. B., and WALKER, R. M.: Nuclear Tracks in Solids, chapter 4: Fission Track Dating (with Applications to Geochronology, Geophysics and Archaeology). Univ. of California Press (1975), p. 159–231.

[37] GLEADOW, A. J. W.: Fission track age of the KBS Tuff and associated hominid remains in northern Kenya. Nature *284*, 225–230 (1980).

[38] MULLER, R. A.: Radioisotope Dating with a Cyclotron. Science *196*, 489–494 (1977) and Radioisotope dating with accelerators. Physics Today *32*, 2, 23–30 (1979).

[39] a) ALVAREZ, L. W., and COMOG, R.: He^3 in helium. Phys. Rev. *56*, 379 (1939). b) Helium and hydrogen of mass 3. Phys. Rev. *56*, 613 (1939). c) ALVAREZ, L. W The early days of accelerator mass spectrometry. Physics Today *35*, 1, 25–32 (1982).

[40] McCORKELL, R., FIREMAN, E. L., and LANGWAY, C. C.: Aluminium-26 and Beryllium-10 in Greenland Ice. Science *158*, 1690–1692 (1967).

[41] RAISBECK, G. M., YIOU, F., FRUNEAU, M., LEIUVIN, M., and LOISEAUX, J. M.: Measurement of ^{10}Be in 100 and 5000 years old Antarctic Ice. Nature *275*, 731–733 (1978).

[42] INOUE, T., and TANAKA, S.: ^{10}Be in marine sediments, Earth's environment and cosmic rays. Nature *277*, 209–210 (1979).

[43] TAMERS, M. A., RONZANI, C., and SCHARPENSEEL, H. W.: Observation of Naturally Occuring Chlorine-36. Atompraxis *15*, 433–437 (1969).

[44] BENTLEY, H. W.: Some Comments on the Use of Chlorine-36 for Dating Very Old Ground Water, in: DAVIS, S. (ed.): Report of the Workshop on Dating Old Ground Water (16.–18. March 1978, Tucson, Arizona). Office of Waste Isolation report Y/OWI/SUB-78/55412 (1978).

[45] DAVIS, R., and SCHAEFFER, A. O.: Ann. N. Y. Acad. Sc. *62*, 105–122 (1955).

[46] RAISBECK, G. M., and YIOU, F.: Possible use of ^{41}Ca for radioactive dating. Nature *277*, 42–43 (1979).

[47] MAST, T. S., and MULLER, R. A.: Radioisotope Detection and Dating with Accelerators. Nucl. Sci. Appl. *1*, 7–32 (1980).

[48] LITHERLAND, A. E.: Ultrasensitive Mass Spectrometry with Accelerators. Ann. Rev. Nucl. Sc. *30*, 437–473 (1980).

[49] PURSER, K. H., LITHERLAND, A. E., and GOVE, H. E.: Ultra-Sensitive Particle Identification Systems Based Upon Electrostatic Accelerators. Nucl. Instr. & Meth. *162*, 637–656 (1979).

[50] GOVE, H. E.: Ultrasensitive Mass Spectrometry with Tandem Electrostatic Accelerators. Comm. Nucl. Part. Phys. *9*, 4, 113 (1980).

[51] GOVE, H. E., ELMORE, D., FERRARO, R., BEUKENS, R. P., CHANG, K. H., KILIUS, L. R., LEE, H. W., LITHERLAND, A. E., and PURSER, K. H.: Radioisotope Detection with Tandem Electrostatic Accelerators. Nucl. Instr. & Meth. *168*, 425–433 (1980).

[52] HENNING, W., KUTSCHERA, W., PAUL, M., SMITHER, R. K., STEPHENSON, E. J., and YNTEMA, J. L.: Accelerator Mass Spectrometry and Radioisotope Detection at the Argonne FN Tandem Facility. Nucl. Instr. & Meth. *184*, 247–268 (1981).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1982

Band/Volume: 191

Autor(en)/Author(s): Felber Heinrich, Hille Peter

Artikel/Article: Anwendung der Radioisotopen-Datierung in der Archäologie. 149-184