

8.2 ^{14}C -Datierung

Dieser Abschnitt behandelt die Auswahl und Handhabung von Proben zur ^{14}C -Datierung, mit dem Schwerpunkt konventionelle (radiometrische) ^{14}C -Technik. Die Beschleuniger-Datierung (AMS) erlaubt drastisch geringere Probenmengen (deutlich weniger als 1% der Menge der konventionellen Datierung) und den Einsatz aufwendigerer chemischer Vorbehandlungstechniken; ansonsten gelten nachstehende Überlegungen mit diesen Modifikationen auch für Proben zur AMS-Datierung.

8.2.1 Allgemeine Hinweise

Schwerpunkt dieser Anleitung sind Hinweise zu den einzelnen Materialgruppen. Es gibt aber Gesichtspunkte, die allen Probenarten gemeinsam sind: die Kontaminationspfade, die Mindestangaben zur Bearbeitung einer Probe im ^{14}C -Labor (Dokumentation) sowie die Kommunikation mit dem Labor.

8.2.1.1 Altersbereiche

Die Anforderungen sowohl an die Probennahme als auch an die ^{14}C -Analysetechnik steigen mit zunehmendem Alter der Probe. Die Halbwertszeit von ^{14}C beträgt ca. 6000 Jahre; damit haben Proben aus dem Neolithikum und jüngeren Abschnitten der Vorgeschichte noch einen beträchtlichen Anteil ihrer Ausgangsaktivität (> 50%) und sind „unproblematischer“ als ältere Proben, die zudem durch ihre längere Liegezeit eine höhere Wahrscheinlichkeit für Abbau und Kontamination durch moderneren Kohlenstoff haben.

Die maximale Altersreichweite der ^{14}C -Datierung beträgt ca. 55 000 Jahre. Bei Proben mit Altern > 35 000 Jahre ist heute nur noch weniger als 1% der Ausgangsaktivität vorhanden, sodass diese Proben sehr sorgfältig ausgesucht und mit dem Datierungslabor diskutiert werden sollten.

8.2.1.2 Handhabung

Die konventionelle ^{14}C -Technik benötigt einige Gramm Kohlenstoff für eine Datierung. Umgerechnet auf den Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Probenarten bedeutet dies 5...100 g Ausgangsmaterial (s. u.). Eine messbare Kontamination ist bei diesen Probenmengen in der Regel makroskopisch erkennbar, und kann daher mit einfachen Vorsichtsmaßnahmen vermieden werden.

Die Probenmengen für die AMS-Datierung können im Milligrammbereich liegen. Hier muss man, insbesondere bei wenig kompakten Proben (z. B. Makroresten), mit den bei Mikromengen üblichen Techniken darauf achten, dass die Probe unverfälscht bleibt.

Das Waschen von organischen Proben (z. B. Knochen) mit (kalkhaltigem) Leitungswasser ist unbedenklich, da im

^{14}C -Labor immer eine Abtrennung von Karbonaten erfolgt.

Jede Art von Konservierung mit chemischen Lösungen muss unterbleiben. Es gibt zwar Techniken, mit denen manche Konservierungsstoffe wieder gelöst werden können; diese Arbeiten sind aber mit hohem Aufwand und mit mehrfachen ^{14}C -Analysen der Zwischenschritte verbunden, die zu hohen Kosten einer Datierung führen. Das Kleben von Knochenfragmenten mit Leim schließt solche Funde für eine ^{14}C -Datierung aus.

8.2.1.3 Erkennen von Kontaminationen

Oft wird angenommen, dass das Abtrennen von Probenfremdem Kohlenstoff im ^{14}C -Labor erfolgen wird. Dies ist aber nur eingeschränkt möglich, weil das technische Personal in einem geophysikalisch ausgerichteten Labor nur wenige, offensichtliche Kriterien im Erkennen von Kontamination haben kann. Es ist daher dringend geraten, alle fachliche Kenntnis bei einer Grabung einzusetzen, um eine ^{14}C -Probe schon bei der Entnahme so gut wie möglich einzuzugrenzen.

8.2.1.4 Dokumentation

Heutige ^{14}C -Datierungsprojekte basieren immer mehr auf der Analyse von Serien von Daten, im Gegensatz zu Einzeldaten. Weiter werden in der Regel die entnommenen Proben sorgfältig in die Grabung eingemessen, und es gibt eine EDV-gestützte Dokumentation der Grabung. Daher gehen wir im Heidelberger ^{14}C -Labor, zumindest bei Verbundprojekten, von der umfangreichen Einzeldokumentation jeder Probe in einem separaten Probenblatt ab, und akzeptieren Probenlisten mit Verweisen auf die Grabungsdokumentation.

In jedem Fall muss eine Probe aber eindeutig definierbar sein.

Hierzu gehören :

Probenname (z. B. Fundnummer)

Probenmaterial (Stoffklasse, aber auch Beschaffenheit)

Gewicht (mit Angabe nass/trocken).

Bei Probenserien besteht immer die Gefahr von Verwechslungen. Daher ist die genaue Angabe des Probengewichts (z. B. gemessen mit einer elektronischen Briefwaage) die beste Hilfe im Vermeiden oder Erkennen von Verwechslungen.

Nach wie vor ist natürlich eine möglichst umfassende Beschreibung des Kontexts einer Datierung oder einer Datierungsserie wünschenswert, zuallerst im Sinn einer späteren Neubearbeitung von ^{14}C Daten durch archäologische Kollegen, und zuallerletzt für die Zwecke des ^{14}C -Labors. Falls die oben genannte Dokumentation einer Grabung nicht (mehr?) verfügbar ist, sind die Angaben in der Einsenderdokumentation oft die einzige Quelle zur Beschreibung des Funds.

8.2.1.5 Verpackung/Versand

Dank der heute verfügbaren Behälter und Verpackungstechniken im Tiefkühlbereich ist die Verpackung von organischen Proben einfach. Besonders geeignet sind Behälter aus Aluminiumfolie oder Plastikschaalen oder Plastikröhrchen. Diese Behälter bieten sich insbesondere an, wenn die Proben in feuchtem Zustand (Holz, Torfproben) versandt werden.

Bei feuchten Proben muss darauf geachtet werden, dass die Proben rasch versandt werden, oder zumindest bis zum Versand eingefroren werden, damit nicht Pilzbefall zu einem erheblichen Kontaminationsproblem werden kann.

8.2.2 Organische Proben

8.2.2.1 Holz

Holz ist nahezu ideal für eine genaue ^{14}C -Datierung. Mit der Zellulose, aber auch schon mit dem Lignin, lässt sich mit einfachen Mitteln im ^{14}C -Labor eine unverfälschte ^{14}C -Probe gewinnen. Da die beste derzeit erzielbare Auflösung mit ^{14}C ca. 12...20 Jahre beträgt, sollte eine Holzprobe für eine genaue Analyse nicht mehr als 10...20 Ringe umfassen. Andererseits bringt ein wesentlich geringerer Ringabschnitt keine Erhöhung der Zeitauflösung, und es ist unkritisch, ob die Ringgrenzen jahrgenau getroffen werden, eben weil die Auflösung nicht unter eine Dekade gesteigert werden kann. Damit liegt es nahe, Ringabschnitte mit Stechbeiteln o.ä. abzutrennen.

Für Hochpräzisionsanalysen benötigt man ca. 20 g trockenes Holz. Der Wassergehalt bei feuchtem Holz hängt u. a. sehr vom Erhaltungszustand ab; in der Regel ist mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht zu rechnen.

„Altholz“-Problem

Bei Holz und Holzkohle wird mit ^{14}C das Bildungsjahr des jeweiligen Ringabschnitts bestimmt. In der Regel interessiert aber das Schlagjahr, das immer jünger als das mit ^{14}C ermittelte Alter ist. Dieses kann nur errechnet werden, wenn die Position der Probe im Baum bekannt ist. Damit muss diese Information bei der Entnahme eines Ringabschnitts unbedingt festgehalten oder abgeschätzt werden. Generell liegt es wegen der systematischen Differenz ^{14}C -Alter/Schlagjahr nahe, Holzproben im Außenabschnitt eines Stamm- oder Astsegments zu nehmen. Wenn immer möglich, sollte bei Holzproben die Baumart bestimmt werden; denn dann steht ein zusätzliches Kriterium zur Verfügung, aus der möglichen Verwendung bzw. aus den typischen Standortverhältnissen der jeweiligen Spezies das mögliche Ausmaß des „Altholz“-Problems abzuschätzen.

Wiggle-matching

Bei Holzproben aus größeren Stammstücken (>50...80 Ringe) ist es möglich, durch die Technik des ^{14}C wiggle-matching eine sehr hohe Datierungsgenauigkeit zu erreichen. Hierfür werden mehrere ^{14}C Proben verteilt über die Gesamtzahl der Ringe des Stammstücks gemessen, und hieraus die Variation des ^{14}C -Pegels in der Vergangenheit rekonstruiert (^{14}C -wiggles in der Kalibrationskurve). Aus der besten Anpassung der Variationen an die Kalibrationskurve kann das absolute Alter mit einem Fehler von wenigen Dekaden bestimmt werden.

8.2.2.2 Holzkohle

Holzkohle weist in der Eignung für die ^{14}C Datierung viele Ähnlichkeiten mit Holz auf. Das Material ist ausreichend resistent gegen nachträgliche Strukturveränderungen während der Liegezeit im Boden, und es hat einen hohen Kohlenstoffanteil. Zwar ist Holzkohle ein guter Absorber für viele kohlenstoffhaltige Verbindungen, die z. B. mit Wasser in den Bodenporen zu einer Holzkohleprobe gelangen können; es gibt aber erprobte Techniken, im ^{14}C Labor diese nachträgliche eingedrungenen Stoffe aus der Holzkohle zu entfernen. Die für konventionelle Datierungen erforderliche Probenmenge beträgt einige Gramm (Trockengewicht).

Ein methodisches Problem bei Holzkohle kann durch die heterogene Art der Probe entstehen: Meistens ist bei einer Gesamtprobe aus mehreren Holzkohlefragmenten nicht mehr auszumachen, ob die einzelnen Fragmente aus einem gemeinsamen Holzstück stammen, oder ob verschiedene Holzstücke die Quellen sind. Das Datierungsergebnis ist immer ein Mischalter, das irgendwo im Intervall der Gesamtspanne der Wuchszeiträume der Holzstücke liegt. Daher sollte bei der Auswahl der Probenstücke darauf geachtet werden, dass eine möglichst homogene Probe entsteht.

Kriterien hierfür sind:

Kleine Probenmenge/geringe Zahl von Holzkohlefragmenten: Je kleiner die Gesamtmenge ist, desto weniger wird eine weite Streuung der Einzelalter der Fragmente auftreten. Daher sollten eher mehrere kleine Proben eingesandt werden, die notfalls bei Bedarf im ^{14}C Labor, nach Hinweise der Einsender, zu größeren Proben kombiniert werden.

Erkennen und Weitergabe inhärenter Informationen: Aus Befunden bei der Grabung oder aus Holzart-Untersuchungen kann u.U. geschlossen werden, in welchem Umfang eine Holzkohlenprobe vom Mischungs- oder Altholzproblem betroffen ist. Dies kann z. B. dann vermutlich ausgeschlossen werden, wenn die Fragmente als Aststücke erkannt werden können. Wie schon oben im Abschnitt „Erkennen von Kontaminationen“ ausgeführt worden ist, kann diese Information praktisch nur auf der Gra-

bung bzw. in der Probenanalyse im Umfeld der Grabung entstehen. Nach dem Einsenden an das ^{14}C Labor bestehen wenig Möglichkeiten, diese für die Interpretation höchst hilfreichen Angaben zu gewinnen.

8.2.2.3 Knochen

Die Datierung von Knochen mit ^{14}C ist eine Geschichte von Erfolgen und Enttäuschungen. Dies liegt an der „offenen“ Struktur von Knochenmaterial, die es anfälliger als Holz/Holzkohle gegen permanente, ununterscheidbare Kontamination mit jüngeren Proteinen macht. Als zuverlässige Knochensubstanz hat sich Kollagen herausgestellt, das in allen Verfahren (konventionell und AMS) isoliert und datiert wird. Falls ausreichend Kollagen erhalten geblieben ist (ca. > 10% der Ausgangsmenge), werden in aller Regel zuverlässige Datierungen erreicht. Dann sind Knochen Daten sogar wertvoller als Daten von Holzproben, weil die zeitliche Distanz zwischen Kohlenstoff-Fixierung im Knochen und Absterbezeitpunkt, der meistens interessiert, gering (und recht gut bekannt) ist.

Kollagen wird während der Liegezeit, abhängig von den Bodenverhältnissen abgebaut. Daher kann für die erforderliche Probenmenge von konventionellen Datierungen nur ein recht weiter Bereich von ca. 50...150 g angegeben werden. Die untere Zahl gilt für gute Kollagenhaltung, die obere gibt die Grenze an, bei der zu wenig Kollagen erhalten geblieben ist. Selbst wenn eine größere Knochenmenge verfügbar ist, sollte von einer Datierung Abstand genommen werden, weil Kontamination nicht zuverlässig ausgeschlossen werden kann.

Mit den geringen Probenmengen der AMS-Technik haben fortgeschrittene Separationstechniken für Aminosäuren auch Eingang in die Knochenvorbereitung für ^{14}C gefunden. Diese Techniken sind sehr aufwendig und verursachen Zusatzkosten, sie sind aber insbesondere bei alten (> 15000 Jahre) Proben von Nutzen, oder wenn, z. B. durch intensive heutige Düngung eine ungewöhnliche Kontamination von oberflächennahen Knochen vermutet werden muss.

8.2.2.4 Torfproben

Die konventionelle ^{14}C Datierung von Torfproben ist in den Hintergrund geraten, seit mit AMS botanisch eindeutig bestimmte Makroreste datiert werden können, und so die Gefahren einer Gesamtproben-(Bulk)-Datierung im limnischen Milieu vermieden werden können. Diese können dadurch entstehen, dass der Kohlenstoff und damit das ^{14}C der (Wasser-)pflanze nicht direkt aus der Atmosphäre aufgenommen wurde, sondern aus einem CO_2 Bestand, der auch mit altem Karbonat im Wasser ausgetauscht haben kann. Diese Proben erscheinen zu alt, wobei die Verfälschungen bis zu einige Jahrhunderte ausmachen können.

Dieser Hartwassereffekt spielt aber in „weichem“ Wasser keine Rolle, sodass nach wie vor auch mit der konven-

tionellen ^{14}C Technik Torfdaten mit hoher Präzision gewonnen werden.

Die erforderlichen Probenmengen hängen wieder vom Zersetzungsgrad der organischen Substanz ab; denn im ^{14}C Labor werden in einem alkalischen Schritt Huminstoffe entfernt. Dieser Schritt entfernt aber auch ca. 50% der ursprünglichen Kohlenstoffsubstanz, sodass recht hohe Ausgangsmengen nützlich sind. Bei den üblichen Durchmessern der Bohrkerne sind ca. 2 cm Schichtdicke erforderlich.

8.2.2.5 Unspezifizierte Kohlenstoffhaltige Proben

Die bisher genannten Probenklassen sind wohldefiniert und sie haben einen recht hohen Kohlenstoffgehalt. Falls solche Proben zur Datierung eines Fundkontexts nicht verfügbar sind, werden auch humose Bodenschichten zur Eingrenzung einer Datierung herangezogen.

Diese Daten sind aber mit großen Vorbehalten zu sehen, denn in der Regel ist der Kohlenstoffgehalt sehr gering und die Herkunft wenig belegbar. Wegen der geringen Kohlenstoffmenge scheidet eine rigorose Vorbehandlung oft aus. Auch eine AMS-Datierung führt hier oft nicht weiter, denn Partikel im Milligrammbereich unbekanntes Alters können in die Fundschicht eingetragen worden sein.

8.2.2.6 Karbonate

Im Unterschied zu ^{14}C Datierung organischer Proben, die ^{14}C aus der global gut durchmischten Atmosphäre aufnehmen und damit einfache Ausgangsverhältnisse haben, ist die Datierung von terrestrischen oder marinen Karbonaten mit einer größeren, systematischen Unsicherheit behaftet, weil das datierte Karbonat zum Teil aus „alten“, in der Regel ^{14}C armen, Reservoiren entstammen kann.

Terrestrische Karbonate

Für die konventionelle Datierung sind recht hohe Probenmengen von 20...30 g erforderlich. Die Proben werden im ^{14}C Labor abgeätzt und im Ultraschallbad gereinigt, um Kontamination durch Austausch von Karbonat mit umgebendem Wasser zu reduzieren. Aus diesem Grund sollte jede Vorbehandlung bei der Grabung unterbleiben, und es eignen sich am ehesten Proben mit massiver Schale/Kruste. Falls demineralisiertes Wasser zur Verfügung steht, können die Proben schon vor dem Versand gewaschen werden (z. B. zur Bestimmung der Spezies).

Das ^{14}C -Alter ist mit der besprochenen hohen systematischen Unsicherheit von bis zu $\pm 20\%$ der Ausgangsaktivität, d. h. bis zu einigen Jahrtausenden bei spätglazialen Arten, behaftet. Falls stratigraphisch gesichert auch organische Parallelproben zur Verfügung stehen, kann diese Unsicherheit aber, unter der Annahme gleicher hydrogeologischer Bedingungen in der Vergangenheit, deut-

lich verringert werden, und Karbonate können eine wertvolle Ergänzung in der Datierung sein.

In jedem Fall ist eine enge Abstimmung mit dem ^{14}C Labor erforderlich.

Marine Karbonate

Bei marinen Karbonaten, abseits von Estuarien mit Süßwasserzufluss, ist die systematische Unsicherheit durch die Karbonat-Reservoirkorrektur wesentlich geringer als bei terrestrischen Karbonaten, nämlich wenige Jahrhunderte. Die ^{14}C -Daten aller marinen Karbonate werden vereinbarungsgemäß um 400 Jahre reduziert (verjüngt), um das scheinbare ^{14}C -Alter der Ozeandeckschicht zu korrigieren. Diese Korrektur ist noch ortsabhängig, woraus sich die verbleibende Unsicherheit ergibt.

Zur Probenmenge und der Behandlung der marinen Pro-

ben vor dem Einsenden gelten die Ausführungen zu den terrestrischen Karbonaten.

Falls zu Lebzeiten der Proben ein Süßwassereinfluss bekannt ist, müssen größere systematische Unsicherheiten angenommen werden, die im besten Fall durch organische Parallelproben, evtl. aus anderen Zeitscheiben, reduziert werden können.

Bernd Kromer

Heidelberger Akademie der Wissenschaften

Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten

c/o Institut für Umweltphysik der Universität

Im Neuenheimer Feld 368

89 120 Heidelberg