

stehen, unter Benutzung spezieller Detektorsysteme für diese schweren Ionen. Dies wurde auch vor kurzem für Messungen von ^{182}Hf , ^{210}Pb , ^{236}U und ^{244}Pu bei VERA bestätigt.⁶⁶

Obwohl das primäre Ziel von VERA Umweltforschung ist, bietet die AMS-Technik auch Möglichkeiten auf anderen Gebieten wie in der biomedizinischen Forschung.⁶⁷ So wurden bereits Projekte für gerichtsmedizinische Untersuchungen⁶⁸ und mit ^{14}C -markierten Substanzen in der Krebsforschung⁶⁹ durchgeführt.

2.2.6 Messung stabiler Isotope.

Um ein korrektes ^{14}C -Alter zu ermitteln, ist es ganz wichtig, das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ für das Material zu kennen, das datiert werden soll. Diese Messung liefert die notwendige Information, um Massenfraktionierungseffekte für ^{14}C in Hinsicht zu ^{12}C zu korrigieren, die wegen massenabhängiger Prozesse auf den verschiedenen Wegen des Kohlenstoffs auftreten können. Die Massenfraktionierung wird durch den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert charakterisiert, der folgendermaßen definiert ist:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB-Standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB-Standard}}} \right)$$

und gewöhnlich in Promille ausgedrückt wird (‰).

Für Datierungszwecke bedeutet Massenfraktionierung, dass Materialien mit dem gleichen Alter, die aus dem gleichen ^{14}C Reservoir stammen, unterschiedliche Altersbestimmungen ergeben können, wenn nicht für unterschiedliche Massenfraktionierung korrigiert würde. C3 Pflanzen z. B. (95% aller Pflanzen auf der Erde) erreichen $\delta^{13}\text{C}$ Werte zwischen -31 und -24‰, wogegen C4 Pflanzen (z. B. Zuckerrohr und Mais) $\delta^{13}\text{C}$ Werte zwischen -15 und -10‰⁷⁰ aufweisen. Im Allgemeinen variieren die $\delta^{13}\text{C}$ Werte zwischen 0 und -30‰, was doppelt so hohe Variationen für das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis bedeutet. Letztere Variation (6‰ für $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) entspricht einem Altersunterschied von 500 Jahren.⁷¹

Über die Notwendigkeit hinaus, Korrekturen für eine genaue Altersbestimmung anzubringen, kann $\delta^{13}\text{C}$ dazu beitragen, den Ursprung des zu datierenden Probenmaterials zu identifizieren. Im Allgemeinen können Hochpräzisionsmessungen von stabilen Isotopenverhältnissen überall als Fingerabdruck von Umweltprozessen gelesen werden und auch bei der Lösung komplexer Datierungsprobleme ziemlich nützlich sein. Z. B. helfen neben $\delta^{13}\text{C}$ auch $\delta^{15}\text{N}$ Messungen, Knochenmaterial zu identifizieren, das geeignet für ^{14}C -Datierung ist, denn Knochenkollagen enthält Stickstoff in Form einer Vielzahl von Aminosäuren.

Das oben Gesagte macht deutlich, dass man für eine qualitativ hochwertige ^{14}C -Datierung die Fähigkeiten zur Hochpräzisionsmessung stabiler Isotopenverhältnisse benötigt. Die notwendige Präzision (im Bereich von 0.01‰) kann man am besten mit kommerziell erhältlichen Massenspektrometern für stabile Isotope erzielen.

2.2.7 Probenpräparation von organischen Proben für die ^{14}C -Datierung. (Eva Maria Wild)

Für eine qualitativ hochwertige ^{14}C -Datierung einer Probe ist eine sorgfältige und genaue Probenaufbereitung ebenso entscheidend wie die genaue Messung der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse in probenspezifischen Substanzen. Die Aufgabe der Probenpräparation für die Radiokohlenstoffmethode besteht aus zwei Punkten:

- einer effektiven Reinigung der Probe und
- der Konvertierung des Probenkohlenstoffes in eine Form, die eine präzise ^{14}C -Messung ermöglicht.

⁶⁶ VOCKENHUBER et al. 2003.

⁶⁷ VOGEL J. S., TURTELTAUB K. W. 1994, Accelerator mass spectrometry in biomedical research, Nucl. Instr. and Meth. B 92, 445-453.

⁶⁸ WILD E. M., ARLAMOVSKI K. A., GOLSER R., KUTSCHERA W., PRILLER A., PUCHEGGER S., ROM W., STEIER P., Vycudilik W. 2000, ^{14}C dating with the bomb peak: An application to forensic medicine, Nucl. Instr. and Meth. B 172, 944-950.

⁶⁹ GARNER R. C., LIGHTFOOT T. J., CUPID B. C., RUSSEL D., COXHEAD J. M., KUTSCHERA W., PRILLER A., ROM W., STEIER P., ALEXANDER D. J., LEVESON S. H., DUNGLEY K. H., MAUTHE R. J., TURTELTAUB K. W. 1999, Comparative biotransformation studies of MeIQx and PhIP in animal models and humans, Cancer Lett. 143, 161-165.

⁷⁰ SCHMIDT H.-L., BUTZENLECHNER M., ROSSMANN A., SSCHWARZ S., KEXEL H., KEMPE K. 1993, Inter- and intramolecular isotope correlations in organic compounds as a criterion for authenticity identification and origin assignment, Z. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 196, 105-110.

⁷¹ STUIVER M., POLACH H. A. 1977, Reporting of ^{14}C Data, Radiocarbon 19/3, 355-363.

Durch eine gezielte chemische Vorbehandlung der Probe müssen probenfremde Substanzen, die im Laufe der Lagerung in die Probe gelangt sein können, entfernt werden, da der Kohlenstoff dieser Substanzen einen anderen ^{14}C -Gehalt aufweisen kann als der Kohlenstoff der Probe selbst. Eine unzureichende Entfernung von Kontaminationen könnte daher unter Umständen zu einer sehr massiven Verfälschung des Probenalters führen. Bei der Lagerung im Boden können vor allem durch Grundwasser transportierte Huminsäuren (Abbauprodukte pflanzlichen Materials) aus höheren Bodenhorizonten in eine Probe gelangen. Auch ist damit zu rechnen, dass aus dem Grundwasser auch Karbonate an einer Probe abgeschieden werden.

Eine bewährte Methode zur Vorbehandlung der meisten organischen ^{14}C -Proben, wie z. B. Holz, Holzkohle, Samenkörner etc., ist die so genannte AAA (acid-alkali-acid)-Methode, mit der durch die aufeinander folgende Behandlung der Probe mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge sowohl die Karbonate als auch die Huminsäuren aus einer Probe entfernt werden.⁷²

Eine ähnliche Strategie wird auch bei der Probenvorbehandlung von Knochen angewendet. Für die Datierung von Knochen wird – bis auf wenige Ausnahmen – nur der auch über längere Zeiträume beständige, organische Knochenanteil, das Kollagen, verwendet. Das in Knochen enthaltene Karbonat wird für die Datierung meist nicht eingesetzt, da hier nicht gewährleistet werden kann, dass nicht zusätzlich Karbonat während der Lagerung in den Knochen gelangt ist. Es muss daher bei der chemischen Aufbereitung von Knochenproben für die ^{14}C -Datierung in einem ersten Schritt die anorganische Knochenmatrix durch eine Säurebehandlung entfernt werden. Eine von den meisten Labors – manchmal in modifizierter Form – angewandte Methode zur weiteren Probenaufbereitung von Knochen ist die von Longin 1971 in Nature publizierte Produktion von Gelatine.⁷³

Bestrebungen, die Knochenvorbehandlung noch weiter zu verfeinern und in aufwändigen Verfahren knochenspezifische Tripeptide oder Aminosäuren zu isolieren⁷⁴ haben sich nicht bewährt, da solche Methoden einerseits sehr aufwändig sind und andererseits gerade durch die zusätzlichen Reinigungsschritte auch die Gefahr einer zusätzlichen Kontamination in sich bergen. Sie werden daher nicht für die routinemäßige Knochenpräparation von gut erhaltenen Knochen eingesetzt.

Da das Knochenkollagen im Laufe der Zeit und in Abhängigkeit von den an der Lagerstätte herrschenden Umweltbedingungen mehr oder weniger starken Abbauprozessen unterworfen ist, kann es sein, dass Knochen gar nicht ^{14}C -datiert werden können, weil die organische Substanz bereits abgebaut wurde. Weiters gilt auch die Datierung von Knochen mit einem stark reduzierten Kollagengehalt (unter einem Wert von 5% des Rezentgehaltes) als problematisch, da in solchen Knochen unter Umständen ein sehr ungünstiges Verhältnis zwischen probeneigener Substanz (Kollagen) und im Knochen vorhandener Kontamination auftreten kann. Zurzeit gibt es kein generell empfohlenes Reinigungsverfahren für solche Proben.⁷⁵

Nach der chemischen Vorbehandlung wird aus dem Kohlenstoff der organischen Proben durch Oxidation CO_2 produziert und in weiteren Präparationsschritten von anderen bei der Verbrennung anfallenden Reaktionsprodukten (Wasser, N_2 -Gas etc.) abgetrennt. Durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff in einem Reaktionsgefäß wird das gereinigte CO_2 für den nächsten Abschnitt der Probenpräparation gesammelt.

Die zweite Aufgabe der Probenaufbereitung besteht darin, den als CO_2 vorliegenden Kohlenstoff der Probe in eine für die jeweilige Messtechnik geeignete Form zu bringen. Bei der radiometrischen Nachweismethode ist dies entweder ein geeignetes Zählgas (z. B. CO_2 , CH_4 , etc.), wenn mit einem Proportionalzählrohr die von ^{14}C emittierten Beta-Teilchen registriert werden oder eine mit einem Flüssigszintillator gut mischbare Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, wenn als Zählmethode ein Szintillationsmessplatz zur Verfügung steht.⁷⁶

Bei der Beschleuniger-Massenspektrometrie ist es erforderlich, das CO_2 , das aus der Probe erzeugt wurde, zu festem Kohlenstoff (Graphit) zu reduzieren, der dann als Targetmaterial in die Sputter-Ionenquelle des Beschleunigers eingebracht wird. Die zur Zeit von AMS Labors am häufigsten verwendete Methode zur Erzeugung von Graphit-Targets ist die von John Vogel für diesen Zweck adaptierte Bosch-Reaktion, bei der CO_2 mit Wasserstoff in einer katalytisch unterstützten Reaktion zu Kohlenstoff reduziert wird.⁷⁷ Als Katalysator für diese Reaktion wird Eisen- oder Kobaltpulver verwendet, das auf Temperaturen von ca. 600°C erhitzt wird. Der bei der chemischen Reaktion entstehende Kohlenstoff scheidet sich an der Katalysatoroberfläche ab und die Mischung aus Kohlenstoff und Katalysatorpulver wird als Targetmaterial für die AMS benutzt. Auch bei VERA werden die Kohlenstofftargets für die ^{14}C -Messungen nach der „Vogel-Methode“ unter Verwendung von Fe-Pulver als Katalysator hergestellt.⁷⁸

⁷² J. B. MOOK W. G., STREURMAN H. J. 1983, Physical and chemical aspects of radiocarbon dating PACT 8, 31-55.

⁷³ LONGIN R. 1971, New Method of Collagen Extraction for Radiocarbon Dating, Nature 230, 241-242.

⁷⁴ J. B. HEDGES R. E. M., VAN KLINKEN G. J. 1992, A review of current approaches in the pre-treatment of bone for radiocarbon dating by AMS, Radiocarbon 34/3, 279-291.

⁷⁵ HIGHAM T. 1999, Web-info Radiocarbon <http://www.c14dating.com/pret.html>

⁷⁶ J. B. BOWMAN S. 1990, Radiocarbon Dating – Interpreting the Past, British Museum Publications Ltd., 46 Bloomsbury Street, London.

⁷⁷ VOGEL J. S., SOUTHON J. R., NELSON D. E., BROWN T. A. 1984, Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 5, 289-293.

⁷⁸ WILD Eva, GOLSER Robin, HILLE Peter, KUTSCHERA Walter, PRILLER Alfred, PUCHEGGER Stephan, ROM Werner, STEIER Peter, VYCUJILIK Walter 1998, First ^{14}C Results from archaeological and forensic studies at the Vienna Environmental Research Accelerator. Radiocarbon 40/1, 279-291.