

MEBUS A. GEYH

Die Anwendung der ^{14}C -Methode

Die Entnahme, Auswahl und Behandlung von ^{14}C -Proben sowie die Auswertung und Verwendung von ^{14}C -Ergebnissen

CLAUSTHALER TEKTONISCHE HEFTE

Herausgeber:

o. Professor Dr. Andreas Pilger

Redaktion:

Universitätsdozent Dr. Horst Quade

Anschrift:

Geologisches Institut
der Technischen Universität Clausthal

D-3392 CLAUSTHAL-ZELLERFELD
Adolf-Römer-Straße 2 A

**Die Anwendung der ^{14}C -Methode
und
anderer radiometrischer Datierungsverfahren
für das Quartär**

Die Entnahme, Auswahl und Behandlung von ^{14}C -Proben
sowie die Auswertung und Verwendung von ^{14}C -Ergebnissen

von

MEBUS A. GEYH

118 Seiten und 12 Abbildungen



Alle Rechte vorbehalten, insbesondere das der Übersetzung;
photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages
Copyright by Verlag Ellen Pilger, Clausthal-Zellerfeld 1971 – Printed in Germany
Druck: Paul Krösing KG, Osterode am Harz

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung
2. Physikalische Grundlagen der radiometrischen Altersbestimmung
3. Grundlage der Radiokohlenstoff-Methode
 - 3.1. LIBBY'sche Modellvorstellung
 - 3.2. Abweichungen von der LIBBY'schen Modellvorstellung
 - 3.2.1. De VRIES-Effekt
 - 3.2.2. SUESS-Effekt
 - 3.2.3. Kernwaffen-Effekt
4. Methodische Grundlagen der ^{14}C -Altersbestimmung
 - 4.1. Zusammenhang zwischen Datierungsgenauigkeit, ^{14}C -Alter und Probengröße
 - 4.2. Zusammenhang zwischen Kontaminationsgrad und scheinbarem ^{14}C -Alter
 - 4.3. Grenzen der ^{14}C -Methode; Standardabweichung, Minimalalter, Maximalalter
5. Entnahme, Behandlung und Verpackung von ^{14}C -Proben. Notwendige Angaben zur Beurteilung von ^{14}C -Ergebnissen
 - 5.1. Entnahme von ^{14}C -Proben
 - 5.2. Behandlung und Lagerung von ^{14}C -Proben
 - 5.3. Verpackung und Versand von ^{14}C -Proben
 - 5.4. Notwendige Angaben zur Beurteilung von ^{14}C -Ergebnissen
6. Aussagegehalt, Korrektur und Verwendung der ^{14}C -Ergebnisse
 - 6.1. Aussagegehalt der ^{14}C -Ergebnisse
 - 6.2. Korrektur und Umrechnung der ^{14}C -Ergebnisse
 - 6.2.1. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als Korrektur- und Kontrollgrößen
 - 6.2.2. Dendrochronologische Korrektur der ^{14}C -Daten
 - 6.3. Bezugsjahr der Radiokohlenstoff-Daten und ^{14}C -Halbwertszeit
 - 6.4. ^{14}C -Datenvergleiche
 - 6.5. Formeln für einfache Rechnungen mit ^{14}C -Ergebnissen
 - 6.6. Publikation der ^{14}C -Ergebnisse
7. Anwendungsgebiete der ^{14}C -Methode mit Beispielen

- 7.1. Vor- und Frühgeschichtsforschung: Holzkohle; Holz; Kleider und Speisereste; Knochen, Zähne und Geweih; Schneckengehäuse und Muschelschalen; Mörtel, Keramik, Eisen; Kunstfälschungen
- 7.2. Geologische Kartierung und vegetationsgeschichtliche Spezialuntersuchungen: Holz; Sphagnum-, Niedermoor- und Bruchwaldtorf; Schneckengehäuse und Muschelschalen; Sumpfgase; Ozeanische Sedimente; Ooide und Oolithe; Eis
- 7.3. Bodenkundliche Grundlagenforschung: Huminsäure-Präparate aus Mineralböden; Bodenkalk
- 7.4. Angewandte Hydrogeologie
 - 7.4.1. Methodische Grundlagen
 - 7.4.2. Anomale Änderungen des ^{14}C -Gehaltes im Grundwasser
 - 7.4.3. Grundlagen der Tritium-Methode
 - 7.4.4. Anwendungsbeispiele
 - 7.4.5. Extraktion von ^{14}C -Proben aus Grundwasser
 - 7.4.6. Kontrollwerte für die ^{14}C -Ergebnisse von Grundwasser
- 7.5. Limnologie und Limnogeologie: Seewasser; Limnische Sedimente: Feindetritische Fraktion, organische Makroreste, Kalkfraktion; Muschelschalen und Schneckengehäuse
- 7.6. Speläochronologie: Stalagmiten; Wand- und Bodensinterdecken; Stalaktiten; Höhlenperlen; Grundlagenwissenschaftlich wertvolle Proben
- 7.7. Metereologie und Ozeanografie
- 7.8. Umweltschutz: Atmosphäre, Festland, Hydrosphäre
- 7.9. Abschlußbetrachtungen
- 8. Aufwand der ^{14}C - und ^3H -Meßtechnik
 - 8.1. Vor- und Nachteile verschiedener Low-Level-Meßverfahren
 - 8.2. Arbeitsmäßiger und finanzieller Aufwand
- 9. Andere radiometrische Methoden zur Altersbestimmung quartärer Proben
 - 9.1. Altersbestimmung mit den Tochterisotopen der natürlichen Zerfallsreihen

- 9.2. Thermolumineszenz-Methode
- 9.3. Chlor-36-Methode
- 9.4. "fission-track"-Methode an Urangläsern
- 9.5. Silizium-32-Methode

10. Literatur

Danksagung

Anhang: Zusammenstellung der verwendeten technischen Begriffe
mit Erläuterungen

1. EINLEITUNG

Das Bedürfnis der an ^{14}C -Altersbestimmungen interessierten Geowissenschaftlern, Archäologen und Studenten dieser Fachrichtungen nach einem Nachschlagewerk über die Auswahl und Entnahme von ^{14}C -Proben und die Interpretation von ^{14}C -Ergebnissen zeigte sich an dem Erfolg einer Kurzanleitung zu diesem Thema, der bisher einzigen dieser Art (POLACH & GOLSON 1966). Leider blieb ihre Verbreitung auf einen kleinen Teil des englischen Sprachraumes beschränkt, sodaß die Einarbeit in die Praxis der ^{14}C -Methodik nur über das Studium der weit gestreuten und teilweise ausschließlich für Geophysiker verfaßten Veröffentlichungen erfolgt. Die Bücher über die ^{14}C -Methode andererseits (z. B. DUCROCQ 1957, MEIER 1966, LIBBY 1969) behandelten fast ausschließlich grundlagenwissenschaftliche und meßtechnische Probleme und spezielle Anwendungsbeispiele, also Themen, die für den Probeneinsender primär ohne Interesse sind.

Diesem Umstand und der Themenstellung dieses Heftes Rechnung tragend wird auf eine ausführliche Beschreibung der ^{14}C -Methode und schon gar der Meßtechnik verzichtet und anstelle dessen über die Auswahl von ^{14}C -Proben, den Gebrauch von ^{14}C -Daten und die Anwendungsgebiete der ^{14}C -Methode (Archäologie, Geologie, Bodenkunde, Hydrogeologie, Limnologie, Spielöchronologie, Ozeanografie, Meteorologie und Umweltschutz) ausführlicher berichtet. Breiten Raum nimmt dabei die Erläuterung der Möglichkeit ein, mit Hilfe von ^{14}C -Analysen genetische Fragen lösen zu helfen. Zur Abrundung des Ganzen werden auch andere, radiometrische Methoden zur Altersbestimmung quartärer Proben (Thermolumineszenz, Ionium-, ^{36}Cl -, "fission-track" und ^{32}Si -Methode) kurz beschrieben (s. a. HAMILTON 1965, FRANKE 1969).

Um dem angesprochenen Leserkreis die in der Isotopengeophysik gebräuchlichen Fachbegriffe näher zu bringen, wird auf ihre Verwendung im Text besonders geachtet und im Anhang eine lexikalische Zu-

sammenstellung gegeben. Im Text sind die erläuterten Begriffe gesperrt unterstrichen.

Mathematische Ableitungen fehlen ganz und auch die Auswahl der Formeln ist auf die wichtigsten beschränkt. Selbst sie sind aber nicht zum Verständnis des Buches erforderlich.

Die Literaturlauslese stellt keinen Wertemaßstab dar. Bevorzugt werden Pionierarbeiten und neueste Veröffentlichungen zitiert, von denen aus die Entwicklung des Einsatzes der ^{14}C -Methode in den einzelnen Anwendungsgebieten zurück verfolgt werden kann.

2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DER RADIOMETRISCHEN ALTERSBESTIMMUNG

Die Grundbausteine aller in der Natur vorkommenden Stoffe sind Atome. Sie gehören zu einem chemischen Element (z. B. Kohlenstoff, Chlor, Wasserstoff, Silizium u. a.), wenn sich ihr Hüllenaufbau oder entsprechend ihre Zahl an Protonen im Atomkern nicht unterscheidet. Elemente sind deshalb mit chemischen Methoden nicht weiter trennbar. Die Isotope eines Elementes, die nur unterschiedlich physikalische Eigenschaften haben, bestehen aus Atomen mit voneinander abweichenden Neutronenzahlen in ihren Atomkernen. Als Beispiel seien die Kohlenstoffisotope ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C genannt, deren Atomkerne aus 6 Protonen, aber je 6, 7 bzw. 8 Neutronen aufgebaut sind. An der linken, oberen Ecke des Element-Symbols wird die Gesamtnukleonenzahl geschrieben.

Das Verhältnis aus Neutronen- und Protonenzahl bestimmt, ob die Atome eines Isotops stabil oder radioaktiv sind. Stabile Atome ändern den Aufbau ihrer Kerne über geologische Zeiträume nicht, radioaktive Atomkerne gehen dahingegen unter Aussendung von energiereicher Strahlung mehr oder weniger schnell in neue Energiezustände, also z. B. in Atomkerne eines anderen Isotops, über. Ist ein solches "Tochter"-Isotop ebenfalls radioaktiv, spricht man von einer Zerfallsreihe,

Die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome (Zerfallsrate) $dN = dZ/dt$ eines Isotops hängt von einer isotopenspezifischen Konstanten λ (Zerfallskonstante) und der Anzahl der radioaktiven Atome Z ab. Es gilt:

Gleichung 1:
$$\frac{dZ}{dt} = -\lambda Z$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist das Zerfallsgesetz der Radioaktivität:

Gleichung 2:
$$Z = Z_0 e^{-\lambda(t-t_0)}$$
 oder

Gleichung 3:
$$A = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{N}{N_0}$$

Z_0 und Z sind die Zahlen der zur Zeit t_0 bzw. t vorhandenen, radioaktiven Atome eines Isotops, A (Alter) steht für die Zeitspanne $t-t_0$. Anstelle von Z und Z_0 können auch die Zerfallsraten N_0 und N treten oder entsprechende Isotopenkonzentrationen.

Aus Gleichung 3 folgt, daß in einer bestimmten Zeit T , der sog. Halbwertszeit, jeweils die Hälfte einer ursprünglich vorhandenen Zahl N von radioaktiven Atomen desselben Isotopes zerfällt. T läßt sich aus der Zerfallskonstanten λ nach

Gleichung 4 :
$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

berechnen. Man beachte, daß innerhalb von zehn Halbwertszeiten eine beliebige Isotopenkonzentration auf etwa 1:1000 ihres Anfangswertes abklingt.

T hat eine große Variationsbreite. Für Radiokohlenstoff beträgt z. B. $T_{14C} = 5568$ Jahre (Kap. 6. 3.), für Radon-226 ist $T_{226Ra} = 3,8$ Tage, für Tritium ist $T_T = 12,3$ Jahre und für Chlor-36 wird T_{36Cl} mit 308000 Jahren angegeben.

Die Grundlage fast aller Methoden zur radiometrischen Datierung ist die Gleichung 3. Danach ist das Alter einer geeigneten Probe (abgeschlossene Menge von Atomen) bestimmbar, falls N_0 (bzw. Z_0) und N (bzw. Z) bekannt sind. Zur Ermittlung dieser Werte bestehen verschiedene Möglichkeiten. Macht die Messung der vom Mutterisotop ausgesandten Strahlung keine Schwierigkeiten, und darf N_0 für alle, auch verschieden alte Proben als nahezu gleich groß angenommen werden, wie es z. B. bei ^{14}C der Fall ist, erfolgt die Bestimmung von N_0 und N über die Zerfallsraten des Mutterisotops einer Standardsubstanz des Alters 0 Jahre der zu datierenden Substanz. Unterscheidet sich N_0 dagegen von Probe zu Probe, wie es z. B. bei der Altersbestimmung nach der Kalium/Argon-Methode der Fall ist, muß bei jeder Datierung sowohl die Restmenge des Mutterisotops (Z) als auch die Menge des entstandenen Tochterisotops

$(Z_{\text{O}} - Z)$ - hier Argon-40 - absolut gemessen werden. Im Fall der Kalium/Argon-Methode werden dazu chemische und massenspektrometrische Verfahren herangezogen.

Es gibt noch eine Reihe anderer Möglichkeiten. Welche von ihnen realisiert wird, hängt von den Eigenschaften des Isotops- insbesondere der spezifisch ausgesandten Strahlenart, dem geochemischen Verhalten und der Häufigkeit seines Vorkommens in der zu datierenden Substanz- ab. Für die hier zu beschreibenden radiometrischen Datierungsmethoden reichen die beschriebenen Verfahren aus.

3. GRUNDLAGE DER RADIOKOHLENSTOFF-METHODE

3.1. LIBBYsche Modellvorstellung

Seit Beginn der 30er Jahre (KAMEN 1963) war angenommen worden, daß durch die kosmische Strahlung erzeugter Radiokohlenstoff (^{14}C) auf der Erde existiert. Da er in natürlichen organischen Substanzen in nur geringer Konzentration vorkommt, gelang der endgültige meßtechnische Nachweis trotz größter Bemühungen aber erst 1 1/2 Jahrzehnte später (ANDERSON et al. 1947). Gleichzeitig wurde die Bedeutung des Radiokohlenstoffs für die Altersbestimmung erkannt.

Wegen der relativ zum Erdalter von ca. $4,5 \times 10^9$ Jahren kurzen ^{14}C -Halbwertszeit von 5570 Jahren ist aller, in der Natur vorkommende Kohlenstoff kosmogener Ursprungs. Er wird ständig durch Kernreaktionen zwischen Neutronen und Stickstoffatomen in der oberen Atmosphäre, entsprechend der in kernphysikalischer Schreibweise angegebenen



erzeugt. Zu $^{14}\text{CO}_2$ oxydiert gelangt der Radiokohlenstoff mit dem atmosphärischen CO_2 (Anteil in der Luft 0,03 %_{Vol}) in den Kohlensäure-Zyklus der Biosphäre. Dort wird er über die Assimilation der Pflanzen und die Nahrungsaufnahme der Tiere zum Baustein lebender organischer Substanz, deren ^{14}C -Konzentration, abgesehen von durch Isotopenfraktionierungs-Prozesse bedingte, kleinere Unterschiede, mit der des atmosphärischen Kohlendioxids übereinstimmt. Das trifft selbstverständlich für fossile organische Substanzen nicht mehr zu, die als Folge des radioaktiven Zerfalls einen, von ihrem Alter abhängigen, geringeren ^{14}C -Gehalt haben.

Zur ^{14}C -Altersbestimmung gemäß Gleichung 3 muß neben dem relativ leicht meßbaren ^{14}C -Gehalt der zu datierenden Probe N auch ihre ^{14}C -Anfangskonzentration N_0 bekannt sein. Bei Erfüllung der Voraus-

setzungen der LIBBYschen Modellvorstellung, nämlich daß

- 1) die ^{14}C -Produktionsrate der kosmischen Strahlung während wenigstens der letzten 100 000 Jahre konstant war,
- 2) die Verteilung der Gesamtkohlenstoffmengen in den einzelnen Reservoiren - Biosphäre, Atmosphäre und Ozeane - während dieser Zeit unverändert geblieben ist und
- 3) die Austauschzeiten des Kohlendioxyds zwischen Atmosphäre, Biosphäre und Ozeanen kurz sind gegenüber der ^{14}C -Halbwertszeit,

existiert zwischen der Zerfalls- und Produktionsrate des Radiokohlenstoffs ein stationäres Gleichgewicht, das zu einer zeitlich konstanten, ortsunabhängigen ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 bzw. der rezenten, organischen Substanzen führte.

In der Natur sind diese Voraussetzungen nur schlecht erfüllt (de VRIES-Effekt - DE VRIES 1958 -). Wenn man von den anthropogenen Auswirkungen absieht (SUESS-Effekt - HOUTERMANS et al. 1967 -) und Kernwaffen-Effekt - NYDAL & LÖVSETH 1970 -), sind dafür vor allem Schwankungen in der ^{14}C -Produktionsrate verantwortlich zu machen, die ihrerseits von der Stärke des erdmagnetischen Dipolmomentes und der Sonnenaktivität (Sonnenflecken) abhängt (SUESS 1965).

3.2. Abweichungen von der LIBBYschen Modellvorstellung

3.2.1. De VRIES-Effekt

Mit der Verbesserung der ^{14}C -Meßtechnik wurde Ende der 50er Jahre nachgewiesen (De VRIES 1958), daß die ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 in der Vergangenheit weltweit gleich große Schwankungen aufgewiesen hat, was Unterschiede zwischen den Radiokohlenstoff- (A) und den konventionellen (a) Altern bedeutet. Diese Unterschiede betragen für die letzten beiden Jahrtausende maximal zwei Jahrhunderte, für die Zeit vor

Christi Geburt sind die Abweichungen weitaus größer (SUESS 1965, 1969) (Kap. 6. 2. 2.).

Der De VRIES-Effekt erfaßt an sich nur die für die letzten 300 Jahre nachgewiesenen Schwankungen der ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 , doch wird der Begriff auch allgemeiner gebraucht.

Die Unterschiede zwischen den konventionellen- und den Radiokohlenstoff- Altern zeigen, wie wenig es dem Wesen der ^{14}C -Methode entspricht, wenn von "absoluter" Altersbestimmung gesprochen wird, Anstelle dessen sollte besser die Bezeichnung "radiometrisch" gewählt werden.

3. 2. 2. SUESS-Effekt

Mit Beginn der Industrialisierung um 1850 erfolgte eine zusätzliche Störung des annähernd stationären Gleichgewichts im ^{14}C -Zyklus der Atmosphäre und Biosphäre. Als Folge der Freisetzung großer Mengen ^{14}C -freien Kohlendioxyds durch die Verbrennung von Kohle und Erdöl sank die ^{14}C -Konzentration des Luft- CO_2 um durchschnittlich 0,03 %/Jahr ab. Das kommt bis zum Jahr 1950 einer Erhöhung der scheinbaren ^{14}C -Alter um 250 Jahre gleich (HOUTERMANS et al. 1967).

Der Name " SUESS-Effekt " für diese Erscheinung bezieht sich auf seinen Entdecker. SUESS-korrigierte ^{14}C -Daten sind solche, die ursprünglich auf einen vom SUESS-Effekt betroffenen Standard (Hölzer, die nach 1850 gewachsen sind) bezogen worden waren und dann entsprechend umgerechnet worden sind (Kap. 6. 3.).

3. 2. 3. Kernwaffen-Effekt

Die bei Kernwaffen-Explosionen emittierte Strahlung erzeugt ebenso wie die kosmische Strahlung Radiokohlenstoff. Die Mengen sind so groß, daß es in den vergangenen 20 Jahren zu einem stark fluktuierenden Anstieg der ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 gekommen ist (NYDAL 1968, 1970). Aufgrund der endlichen Verweilzeit des Kohlendioxyds in

der Strato- und Troposphäre sind allerdings Unterschiede für die nördliche und südliche Halbkugel (Fig. 1) vorhanden. Diese Schwankungen der ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 helfen beim Studium meteorologischer, meereskundlicher und hydrologischer Kurzzeitprozesse (Kap. 7.7.), ermöglichen aber auch eine auf Jahre genaue Datierung von limnischen Sedimenten oder Weinen, Whisky, Nahrungsmitteln u.ä. aus den letzten beiden Jahrzehnten (WALTON et al. 1967).

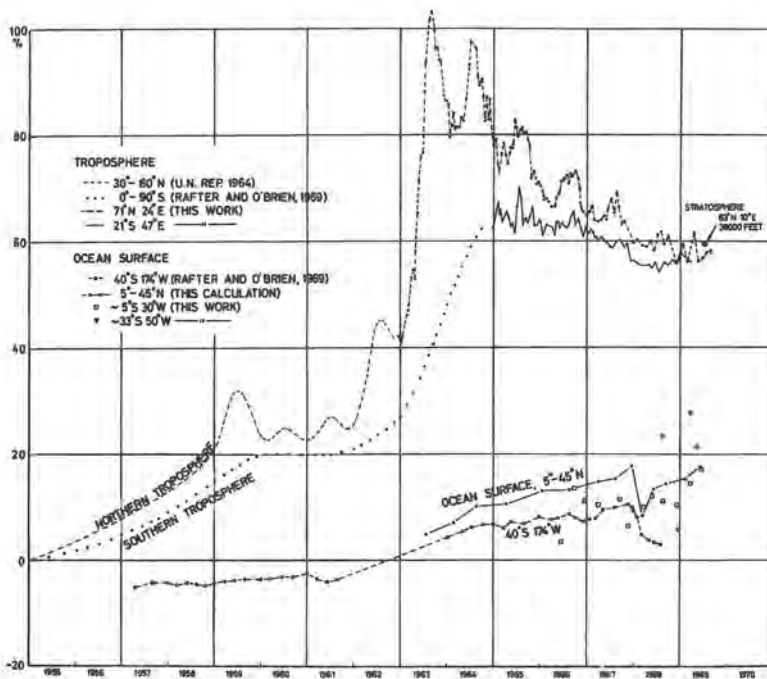


Fig. 1: Mittlere ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 für die Zeitspanne von 1955 bis 1969 in der Troposphäre und in dem oberflächlichen Ozeanwasser (NYDAL & LÖVSETH 1970).

4. METHODISCHE GRUNDLAGEN DER ^{14}C -ALTERSBESTIMMUNG4.1. Zusammenhang zwischen Datierungsgenauigkeit, ^{14}C -Alter und Probengröße

Die ^{14}C -Altersbestimmung organischer Substanzen (Kap. 3.1.) geht von der Messung ihrer spezifischen Zerfallsrate N_i und der einer auf das Jahr 1950 bezogenen Standardprobe N_0 (Kap. 6.3.) aus. Da der radioaktive Zerfall ein Zufallsprozeß ist (POISSON-Statistik) (z. B. PFANZAGL 1962), stellt die während einer Meßzeit Δt_i beobachtete Anzahl von Atomzerfällen Z_i^t eine Stichprobe dar, die mit einer Unsicherheit σZ_i^t behaftet ist. Das bedeutet, daß jede Messung eine neue Stichprobe mit voneinander abweichenden Werten $Z_{i+1}^t, Z_{i+2}^t, \dots$, liefert, die folgende Eigenschaften haben:

- 1) mit wachsender Zahl der Messungen nähert sich der Mittelwert der $N_i^t = \frac{Z_i^t}{\Delta t_i}$ dem gesuchten Erwartungswert der Zerfallsrate N_i
- 2) die Verteilung der N_i^t gleicht mit wachsender Gesamtzahl immer besser einer Normalverteilung (GAUSSsche Glockenkurve -Fig. 6), deren Standardabweichung (manchmal fälschlich als Fehler bezeichnet) durch

Gleichung 6 :
$$\sigma N = \frac{\sigma Z}{\Delta t} = \frac{\sqrt{Z}}{\Delta t} = \sqrt{\frac{N}{\Delta t}}$$

mit $Z = \sum_1^n Z_i^t$ und $\Delta t = \sum_1^n \Delta t_i$ gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeitstheorie lehrt, daß 68 % der zu dieser Normalverteilung gehörenden Werte N_i^t innerhalb des sog. Mutungsintervalls ($N - \sigma N, N + \sigma N$) liegen. Ist nun Z hinreichend groß, darf man umgekehrt in dem Mutungsintervall einer Stichprobe $N_i^t \pm \sigma N_i^t$ den gesuchten, aber grundsätzlich unbekanntem Wert N mit einer Wahrscheinlichkeit von 68 % erwarten.

Die für die ^{14}C -Datierung wichtige Breite des Mutungsintervalls einer ^{14}C -Altersangabe wird von der relativen Standardabweichung

Gleichung 7 :
$$\frac{\sigma N}{N} = \sqrt{\frac{1}{N}} \sqrt{\frac{1}{\Delta t}}$$

bestimmt. Der erste Faktor der rechten Seite $\sqrt{\frac{1}{N}}$ ist von der Zerfallsrate der zu datierenden Substanz abhängig und wird mit wachsender Probengröße und abnehmendem ^{14}C -Alter vermindert. Der zweite Faktor verkleinert sich mit wachsender Zähldauer. Das bedeutet, daß die Datierungsgenauigkeit hauptsächlich von drei Größen bestimmt wird:

- 1) dem Probenalter: Es ist vorgegeben.
- 2) der Probengröße: Sie wird durch die Auslegung der Apparaturen bestimmt und unterliegt technischen Grenzen. Im allgemeinen gilt, daß sich die Breite des Mutungsintervalls in etwa verdoppelt, wenn die Probengröße auf ein Viertel abnimmt.
- 3) die Zähldauer: Aus Gründen der Arbeitsökonomie liegt die obere Grenze bei zwei Tagen. Durch Verdoppelung der Meßzeit wird die Standardabweichung um den Faktor 1,4 verkleinert.

Die Abhängigkeit der Standardabweichung σA vom ^{14}C -Alter der Probe ist in Fig. 2 für verschiedene Apparaturen des ^{14}C -Laboratoriums Hannover dargestellt. Die Kurven sind auf andere Laboratorien nur bedingt übertragbar, weil auch die Empfindlichkeit einer ^{14}C -Meßanlage die Größe von σA beeinflusst.

Die empfehlenswerte Probengröße richtet sich, abgesehen vom Kohlenstoffgehalt, dem Erhaltungszustand und dem Kontaminationsgrad der zu datierenden Substanz, nach der Art des im ^{14}C -Labor verwendeten Detektorsystems (Kap. 8.1.). Als nahezu immer ausreichend sind 5 bis 20 g Kohlenstoff pro Analyse anzusehen. Die kleinere Mengenangabe gilt für Proportionalzählrohre, die größere für Flüssigkeits-Szintillationszähler. Die minimal für eine ^{14}C -Datierung benötigte Kohlenstoffmenge ist bei dem

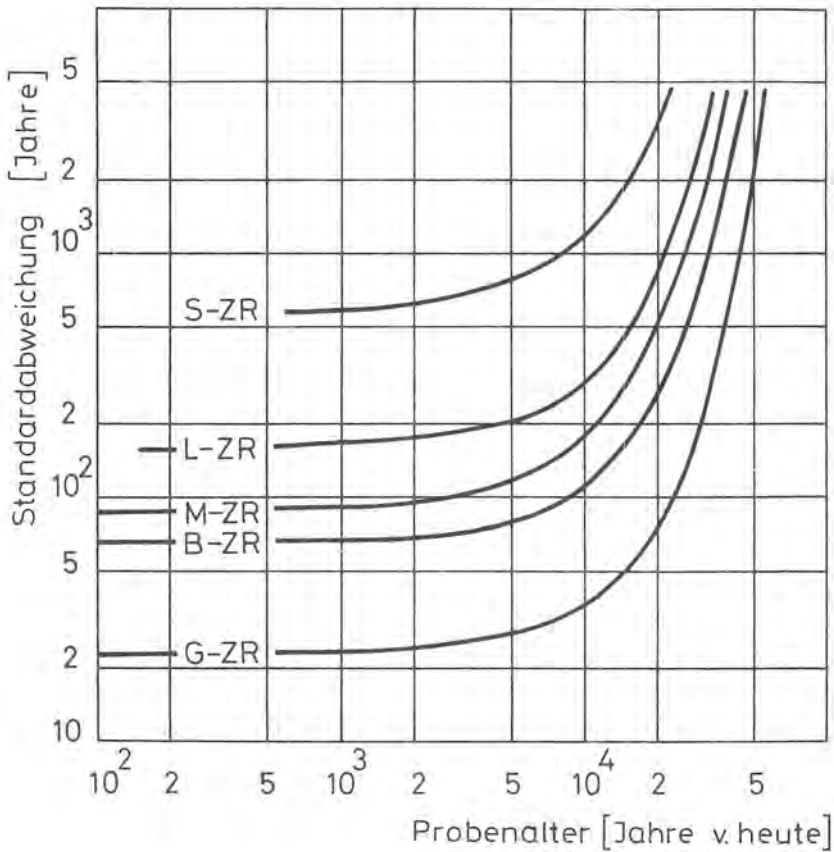


Fig. 2: Größe der Standardabweichung (Jahre) in Abhängigkeit vom Probenalter (Jahre v. h.) und der für die ¹⁴C-Analyse verwendeten Kohlenstoffmenge bei 16 h Meßzeit für Anlagen des Hannoverschen ¹⁴C-Laboratoriums. Die pro Analyse benötigte Kohlenstoffmenge beträgt für die Anlage S-ZR: 0,04 g, L-ZR: 0,25 g, M-ZR: 0,70 g, B-ZR: 2,6 g und G-ZR: 18 g. Die Standardabweichungen werden um den Faktor 1,4 verkleinert, wenn die Proben 32 h anstelle von 16 h gemessen werden.

jeweiligen ^{14}C -Labor zu erfragen, wo die Proben untersucht werden sollen.

Orientierungswerte für den Kohlenstoffgehalt der am häufigsten vorkommenden Arten der zu datierenden Substanzen sind in der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1: Ungefähre Kohlenstoffgehalte und empfohlene Substanzmengen für verschiedene Substanzen

Probenart	C-Gehalt (%)	Empfohlene Probenmenge (g) (\approx 5g C/Analyse)
Holzkohle (je nach Verschmutzung)	50-90	6 - 10
Holz (trocken)	50	10
(feucht)	2 - 5	100 - 250
Torf (naturfeucht)	2 - 5	100 - 250
Kalke, Muschelschalen, u. ä.	10	50
Knochen, Zähne	ca 1-5	100 - 500
Grundwasser	$= 2 \times 10^{-3}$	$\approx 60 \text{ l}$

Größere, als in Tab. 1 aufgeführte Probenmengen werden erforderlich, wenn Verunreinigungen, z. B. rezente Wurzeln, Huminsäuren u. a. oder die korrodierte Oberfläche von Muschelschalen etc., entfernt werden müssen. Je nach Grad der Kontamination kann dabei bis zu 90 % des Probenkohlenstoffs für die ^{14}C -Analyse verloren gehen. Deshalb gilt in jedem Fall:

Lieber zuviel als zuwenig Material einreichen.

4.2. Zusammenhang zwischen Kontaminationsgrad und scheinbarem

^{14}C -Alter

Kontaminationen, d. h. Beimengungen altersfremden Kohlenstoffs in der zu datierenden Substanz, führen zu einem scheinbarem ^{14}C -Alter, das von dem wirklichen ^{14}C -Alter der unkontaminierten Probe abweicht.

Häufigste Ursachen sind Durchwurzelungen, Huminsäure-Infiltrationen,

Einmischungen organischen Materials durch die Bodenlebewesen oder anthropogene Aktivität. Nicht selten sorgt darüber hinaus eingewehtes oder eingeschwemmtes, also allochthones, kohlenstoffhaltiges Material für Kontaminationen. Sie können aber auch erst bei der Entnahme, Behandlung, Verpackung und Versand der Proben entstehen (Kap. 5.).

Mit Hilfe von manuellen und chemischen Vorbereitungsmethoden wird vor jeder ^{14}C -Altersbestimmung versucht, die Kontamination zu beseitigen. Infolge der Verschiedenartigkeit der zu datierenden Substanzen gibt es indessen kein generell anwendbares und 100%ig sicheres Verfahren. Man muß deshalb bei ursprünglich kontaminierten Substanzen immer mit Differenzen ΔA zwischen wirklichen und scheinbaren ^{14}C -Altern rechnen.

ΔA hängt vor allem vom Kontaminationsgrad k und der ^{14}C -Konzentration des zugemischten Materials ab. Enthält es nur fossilen Kohlenstoff, ist das scheinbare ^{14}C -Alter A_F größer als das ^{14}C -Probenalter A . Die Differenz beträgt nach

Gleichung 8 :
$$\Delta A_F = A_F - A = -\lambda \ln(1 - k)$$

und erweist sich als vom ^{14}C -Probenalter unabhängig (Fig. 3 - gestrichelte Linie).

Ist der zu datierenden Substanz rezenter Kohlenstoff beigemischt, erscheint sie nach ihrem scheinbaren ^{14}C -Alter als zu jung. Das veranschaulicht Fig. 3 und

Gleichung 9 :
$$\Delta A_R = A_R - A = +\lambda \ln \left(1 - k \left(\frac{N_0}{N_p} - 1 \right) \right)$$

In diesem Fall spielt das ^{14}C -Probenalter A eine wichtige Rolle. So beträgt der Zeitunterschied ΔA_R bei einer 1%igen Kontamination der Probe mit Rezentkohlenstoff für Alter von 1.000, 10.000 und 40.000 Jahren v. h.

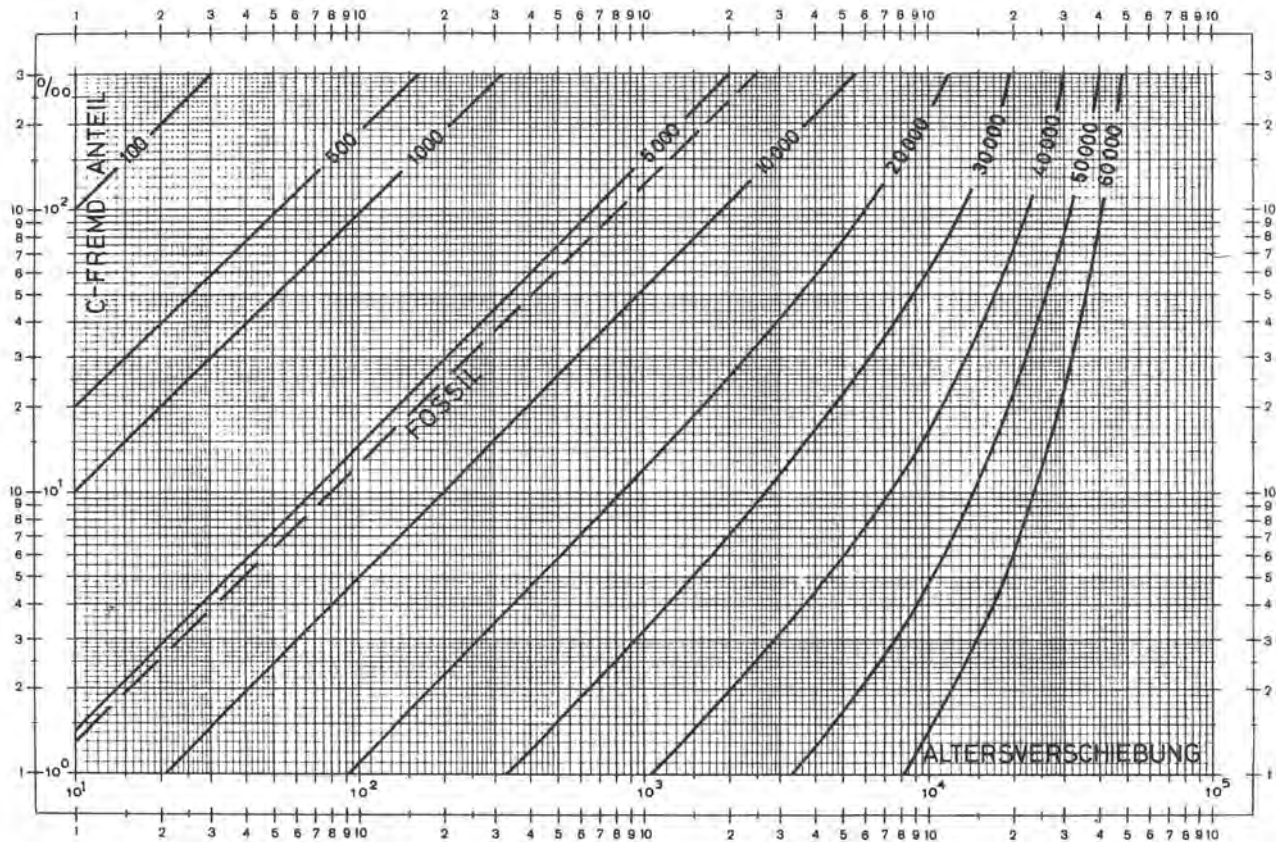


Fig. 3 : Unterschied zwischen "wirklichem" und "scheinbarem"
 ^{14}C -Alter (Altersverschiebung) für unterschiedliche Fremdanteile der Probe (‰) an fossilem bzw. rezentem Kohlenstoff. Die scheinbare ^{14}C -Alterserhöhung bei Beteiligung von fossilem C (gestrichelte Linie) ist unabhängig vom Probenalter. Anteile rezenten Kohlenstoffs täuschen zu kleine, scheinbare ^{14}C -Alter vor, wobei der Unterschied zu den wirklichen um so größer ausfällt, je älter die zu datierende Substanz ist.

10, 200 bzw. 7.000 Jahre. Von der Größe dieser Zeitunterschiede her gesehen ist in der Datierungspraxis daher vor allen Dingen die Kontamination interstadialer Proben mit rezenten Wurzeln, Huminsäuren u. a. folgen-schwer. In den meisten solcher Fälle müssen die scheinbaren ^{14}C -Alter als Minimalwerte angesehen werden, ohne eine Vorstellung zu haben, wie groß ΔA_R sein könnte. Sie wird erhalten, wenn von dem zu datierenden Objekt (Probe oder Fundschicht) mehrere ^{14}C -Analysen verschieden- artiger Substanzen, wie Holzkohle, Huminsäure, Cellulose, - durchgeführt werden. Man geht dabei von der berechtigten Annahme aus, daß der Kontaminationsgrad k , wenn er von $0^\circ/100$ abweicht, von Probe zu Probe unterschiedlich sein wird.

Die durch Kontaminationen entstehenden Differenzen zwischen scheinbaren und wirklichen ^{14}C -Altern derselben Proben müssen von Fehlurteilen unterschieden werden, die bei irrtümlicher Zuordnung einer Substanz zu dem zu datierenden Objekt entstehen. Typische Beispiele dafür liefert die ^{14}C -Altersbestimmung umgelagerter Hölzer oder Muschelschalen zur zeitlichen Festlegung von Sedimentationsperioden u. a. (s. a. Kap. 7).

4.3. Grenzen der ^{14}C -Methode: Standardabweichung, Minimalalter, Maximalalter

Aus den Darlegungen des Kap. 4.1. geht hervor, daß die Standard-
abweichungen der ^{14}C -Alter auch mit weiteren Verbesserungen der ^{14}C - Meßtechnik nicht wesentlich verkleinert werden können. Trotzdem wird sich in manchen Fällen die Datierungsgenauigkeit erhöhen lassen, wenn ^{14}C -Analysen und dendrochronologische Begutachtungen parallel durchge- führt werden. Für letztere sind im allgemeinen mehrere, gleich alte Holzproben mit mindestens 50 Jahresringen notwendig (HUBER 1960), da sonst eine auf wenige Jahre genaue Einordnung in die dendrochronolo- gische Eichskala entfällt. Das Hauptproblem der dendrochronologischen Altersbestimmung liegt infolgedessen bei der Probenbeschaffung. Wenn man die zur Verfügung stehenden Hölzer jedoch mit Hilfe von ^{14}C -Analysen

vorher grob zeitlich einstuft, sind selbst einzelne Holzstücke mit relativ wenigen Jahresringen für die dendrochronologische Datierung geeignet (FERGUSSON et al. 1966).

Die Mutungsintervallbreite eines Ergebnisses, das bei der Bestimmung der ^{14}C -Konzentration einer Probe erhalten wird, macht die Einführung und Definition der Begriffe "Minimalalter" und "Maximalalter" notwendig (FELBER & VICHYTIK 1962).

Dem Minimalalter entspricht eine ^{14}C -Konzentration, die sich mit 97,7%iger Sicherheitswahrscheinlichkeit (2 σ -Kriterium) von der einer auf das Jahr 1950 bezogenen Standardprobe abhebt. Meßtechnisch kommt dieser Festlegung einem ^{14}C -Alter von rd. 100 Jahren zu. Realistisch ist hingegen, das Minimalalter bei 300 Jahren v. h. zu suchen, weil Substanzen aus der Zeit von 1640 bis 1950 n. Chr. als Folge des de VRIES-Effektes (Kap. 3. 2. 1.) nicht unterscheidbare ^{14}C -Alter aufweisen. Die Definition des Minimalalters schließt nicht aus, daß organische Substanzen aus der Zeit nach 1950, die aufgrund des Kernwaffeneffektes höhere ^{14}C -Konzentrationen als 100 % modern haben, auf wenige Jahre genaue Altersbestimmungen zulassen (Kap. 3. 2. 3.).

Dem Maximalalter entspricht eine ^{14}C -Konzentration, die sich meßtechnisch - je nach Festlegung - mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 97,7 % (2 σ -Kriterium) oder 99,9 % (3 σ -Kriterium) von der einer radiokohlenstoff-freien Probe unterscheidet. Je nach Meßempfindlichkeit der verwendeten Apparaturen schwanken die Angaben der Maximalalter zwischen >35.000 und >55.000 Jahren v. h. Ihre Standardabweichungen, die bei Veröffentlichungen nicht angegeben werden, betragen ± 4000 bzw. ± 3000 Jahre bei Verwendung des 2 σ - oder 3 σ -Kriteriums. Die meisten Laboratorien verwenden das 2 σ -Kriterium (s. a. RADIOCARBON).

Der Begriff des Maximalalters wird oft falsch interpretiert. Hat eine Probe ein ^{14}C -Alter von >40.000 Jahren v. h. läßt sich nicht entscheiden, ob sie jünger als eine Probe mit einem ^{14}C -Alter von 38.000 \pm 1000 Jahren v. h. oder auch weitaus älter ist, also z. B. ins Tertiär gehört. Dies muß auch bei der Gegenüberstellung zweier Maximalalter,

wie z. B. >34.000 und >40.000 Jahren v. h. bedacht werden. Die zum ersten Ergebnis gehörende Probe kann älter, aber auch jünger als die zweite sein.

Die Grenzen der ^{14}C -Methode lassen sich nach den vorangegangenen Ausführungen zuverlässig angeben. Zwischen rund 300 Jahren v. h. und maximal 55.000 Jahren v. h. sind routinemäßige Altersbestimmungen möglich. Höhere ^{14}C -Alter bis 70.000 Jahre v. h. sind erfassbar (HARING et al. 1958) wenn für ^{14}C -Anreicherungen sicher unkontaminierte Proben beschafft werden können. Unter normalen Fundbedingungen entnommene Proben werfen schon bei ^{14}C -Altern >30.000 Jahre v. h. die Frage auf, ob die erhaltenen ^{14}C -Scheinalter als Folge von Kontaminationen nur Minimalwerte darstellen oder mit den wirklichen ^{14}C -Altern übereinstimmen (Kap. 4.2.).

5. ENTNAHME, BEHANDLUNG UND VERPACKUNG VON ^{14}C -PROBEN NOTWENDIGE ANGABEN ZUR BEURTEILUNG VON ^{14}C -ERGEBNISSEN

5.1. Entnahme von ^{14}C -Proben

Bei der Entnahme von ^{14}C -Proben sollten folgende Grundsätze eingehalten werden:

- 1) Kontaminationen (z. B. durch Vermischungen) und Vertauschungen des zu datierenden Materials müssen vermieden werden. Metallwerkzeugen ist deshalb Holzinstrumenten wie z. B. Pinseln usw. der Vorzug zu geben. Außerdem ist es notwendig, daß die Probenentnahme am Aufschluß oder mit Hilfe von Kernbohrgeräten erfolgt, nicht aber mit dem schwedischen Kammer- oder LINNEMANN-Bohrer (Kap. 7. 2.). Ebenso wenig wird dieser erste Grundsatz erfüllt, wenn man unter dem Wasserspiegel, mit dem Bagger geförderte Hölzer zu datieren versucht.
- 2) Für ^{14}C -Datierungen sollte nur autochthones Material verwendet werden. Dazu gehören weder Hölzer aus Flußauen, Muschelschalen aus Küstensedimenten noch zur Restaurierung von Gebäuden verwendetes Baumaterial.
- 3) Die Festlegung der Probenmenge muß sich nach dem Kohlenstoffgehalt, dem Kontaminations- und Zersetzungsgrad, der gewünschten Breite des Mutungsintervalls und der Zeitspanne richten, die die Probe selbst repräsentiert. Allgemein gilt, daß die Standardabweichung - bis zu einem gewissen Grad - mit Vergrößerung der Kohlenstoffmenge/Analyse abnimmt. Der Kontaminations- und Zersetzungsgrad bestimmt hingegen, ob bei der Vorbereitung 90 % oder weniger kohlenstoffhaltige Substanz für die ^{14}C -Untersuchung verloren geht.

Der aus diesem dritten Grundsatz resultierende Versuch vieler Einsender, möglichst große Probenmengen zu beschaffen,

sollte nicht soweit gehen, daß Material verschiedener Entwicklungsperioden oder Kulturen zusammengemischt wird oder die durch die Probe repräsentierte Generationszeitspanne größer als die durch die Standardabweichung festgelegte Mutungsintervallsbreite (minimal ± 40 Jahre) ist. Abschätzungen der Wachstumsrate von Hölzern, Torfen, Sedimenten, Stalagmiten o. a. sind daher zur Festlegung der optimalen Probengröße unentbehrlich.

5.2. Behandlung und Lagerung von ^{14}C -Proben

Organische Proben, wie z. B. Hölzer, Torfe, Mineralböden, Mudden, etc. sollten den ^{14}C -Laboratorien möglichst unbehandelt übergeben werden. Das schließt eine sorgfältige Auslese von offensichtlich rezenten Wurzeln, Insekten, Würmern u. a. nicht aus. Die mancherorts empfohlene Trocknung der Proben hat zwar den Vorteil, daß während deren Lagerung Kontaminationen durch Algenbefall ausgeschlossen sind, dafür wird aber eine spätere, bei der Vorbereitung notwendig werdende Abtrennung der Huminsäuren oder auch Wurzeln erschwert. Kein Ausweg - und deshalb unter allen Umständen zu unterlassen - ist eine Konservierung der Proben mit organischen Chemikalien, Lacken, Ölen, Teeren u. a. Zur längeren Lagerung von ^{14}C -Proben werden dunkle Kühlräume empfohlen. Sie sind besonders für Tiefseesedimente wichtig, da deren C_{Kalk} -Komponente sonst als Folge von Isotopenaustausch nicht interpretierbare ^{14}C -Scheinalter liefert. Übrigens stört Schimmelbildung, die auch unter solchen Lagerungsbedingungen vorkommt, nicht, weil die Pilze von der Probensubstanz selbst leben.

Andere karbonathaltige Substanzen sollten trocken und luftdicht verschlossen aufbewahrt werden.

5.3. Verpackung und Versand der ^{14}C -Proben

Zur Aufbewahrung und zum Versand von ^{14}C -Proben eignen sich am besten stabile Plastiktüten. Die Gefahr einer Zerstörung der Umhüllung und Verwechslung der Proben wird nahezu ausgeschlossen, wenn zwei von

ihnen ineinandergesteckt werden und sich dazwischen ein Zettel mit den Angaben über ihre Feldbezeichnung, dem Entnahmeort, der Fundtiefe, dem Funddatum und der Adresse des Einsenders befindet. Außenbeschriftungen haben sich nicht bewährt, weil sie gegen Abrieb empfindlich sind und auch leicht verwischen. Die Tüten können verschweißt oder einfach zugeklammert werden.

Auch Metallfolie ist zur Probenlagerung und -versand brauchbar, doch trocknen die Proben manchmal aus. Zerbrechliche Gefäße, wie Gläser, Plastikbecher etc. sind nur zur Aufbewahrung zu empfehlen. Völlig abgeraten wird von der Verwendung von Papiertüten, Pappkartons, Zeitungen, Holzkisten o. ä., durch die das zu datierende Material kontaminiert werden kann.

Zwischen die Probenbehälter gehören beim Versand nicht-fasernde Füllstoffe wie z. B. Schaumgummi (aber nicht Holzwolle, Garne, Zellstoff, Watte u. ä.), um eine Probe retten zu können, falls ihr Behälter beim Transport zerstört wird.

5.4. Notwendige Angaben zur Beurteilung von ^{14}C -Ergebnissen

Die Zuverlässigkeit und der Aussagegehalt eines ^{14}C -Ergebnisses wird von den Fundbedingungen, der Genese, dem Erhaltungszustand, dem Kontaminationsgrad der datierten Probe u. a. bestimmt. Aus diesem Grund sind Radiokohlenstoff-Analysen ohne Probenbeschreibung wertlos. Die meisten ^{14}C -Laboratorien haben hierfür Vordrucke (Antragsformulare) erarbeitet, deren Fragen ausführlich und vollständig beantwortet werden müssen. Für jede Probe ist ein eigener Antrag auszufüllen.

Falls keine Vordrucke vorliegen, sind zu folgenden Punkten Angaben zu machen:

Art des Probenmaterials: z. B. Holz-, Torf-, Mollusken- oder Tierart (bei Knochen), Bodentyp, Stalagmit, Wandsinter, Art des Wassers (Grund-, Mineral-, o. a.)

Zustand der Probe: z. B. stark zersetzt, korrodiert, verkarstet, bei Grundwasser: gespannt, artesisch o. ä.

Entnahmedatum

Adresse des Probeneinsenders: mit Initialen des Namens.

Art und Weise der Probenentnahme: z. B. Oberflächenfund, Aufschluß, Grabung, Kernbohrung, Ausbaggerung.

Geografische Koordinaten des Fundortes: Breite und Länge in Grad, Minuten (und Sekunden) mit Angabe der verwendeten Karte. Ist eine Höhle der Fundort der Proben genügt die Angabe ihrer Katasternummer. Bei größeren Probenkomplexen sollte dem ¹⁴C-Laboratorium eine Karte mit den eingezeichneten Fundpunkten zur Verfügung gestellt werden.

Entnahmetiefe: in cm oder m unter Gelände und bezogen auf NN. Bei Grundwasser: Ruhewasser-Spiegelhöhe, Filtertiefe und vertikale Erstreckung des Aquifers.

Beschreibung der Fundumstände: Hierzu gehört eine geologische Profilskizze mit Angaben über die Art der Oberflächenvegetation, die Tiefe der Wurzelzone und die Grundwasserhoch- und niedrigstände. Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge des Gebietes kann für die Auswertung von Interesse sein. ¹⁴C-Analysen an Grundwasser verlangen zusätzlich Angaben über die Petrografie (insbesondere Kalkgehalt) des Aquifers, die Art der Bedeckung im Einzugsgebiet (z. B. Rendzinaböden etc.) und über die geologische Situation der Umgebung (Vulkanismus u. ä.). Außerdem sind die K_f -Zahlen oder Schätzwerte über den Porengehalt bzw. die Klüftigkeit des Grundwasserleiters anzugeben.

Beziehungen zu anderen Proben: d. h. Hinweise auf Proben im Komplex, oder früher durchgeführte ¹⁴C-Analysen.

Vermutetes Alter (mit Begründung): mit anzugeben ist, ob zeitliche Alternativfragen zu beantworten sind oder Wiederholungsanalysen durchgeführt werden sollen, da in solchen Fällen weniger Meßzeit beansprucht wird. Bitte auch Pollendiagramme und dendrochronologische Gutachten beifügen.

Kontaminationen: wie z. B. Durchwurzelung, Sickerwassereinfluß, Humin-

säure-Infiltration, Verkarstung, aber auch Schimmel- oder Algenbildung.

Probenbehandlung: z. B. Waschen mit aqua dest. o. a., Trocknen, Konservieren mit Angabe des Mittels und seines Herstellers,

Verpackungsart: (hilfreich zur Identifikation vertauschter Proben)

Literaturzitate zum Untersuchungsobjekt :

Restliches Probenmaterial: zurückerwünscht oder nicht.

Ausführliche Problembeschreibung:

Die zeitraubende Zusammenstellung der für die Beurteilung der ^{14}C -Ergebnisse notwendigen Angaben erspart dem Einsender Rückfragen des ^{14}C -Laboratoriums, durch die Verzögerungen bei der Bearbeitung der Proben möglich sind. Will der Einsender das Risiko ihrer Zurückweisung ausschließen, sollte er einen Besuch im ^{14}C -Labor vorsehen.

6. AUSSAGEGEHALT, KORREKTUR UND VERWENDUNG DER ^{14}C -ERGEBNISSE

6.1. Aussagegehalt der ^{14}C -Ergebnisse

Das Ergebnis einer ^{14}C -Analyse besteht aus zwei Angaben - dem Alterswert A_1 und seiner Standardabweichung σA_1 (z. B. 2000 ± 100 Jahre v. h.). Beide bilden eine unlösbare Einheit (Kap. 4.1.), die das Mutungsintervall $(A - \sigma A, A + \sigma A)$ festlegt (1900-2100 Jahre v. h.), in dem das gesuchte ^{14}C -Alter mit einer Wahrscheinlichkeit von 68 % zu erwarten ist. Im täglichen Gebrauch reicht eine solche Sicherheit aus. Doch kommen auch Fragestellungen vor, wie z. B. der Vergleich zweier ^{14}C -Daten verschiedener Laboratorien, wo eine größere Sicherheitswahrscheinlichkeit der Ergebnisse angebracht ist. Man gewinnt sie durch Vergrößerung des Mutungsintervalls.

Der aus der Wahrscheinlichkeitstheorie folgende Zusammenhang zwischen Breite des Mutungsintervalls und Sicherheitswahrscheinlichkeit wird für die praktisch interessanten Fälle aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2: Zusammenhang zwischen Breite des Mutungsintervalls und Sicherheitswahrscheinlichkeit

Mutungsintervall		Sicher- Irr- heits- tums- wahrschein- lichkeit (%)		Bezeichnung	Anwendung
Allgem.	Beispiel Jahre v. h.				
$A \pm \sigma A$	2000 ± 100	68, 3	31, 7	wahrscheinlich	Allgem. Gebrauch
$A \pm 2\sigma A$	2000 ± 200	95, 5	4, 5	sehr wahrscheinl.	Vergleiche
$A \pm 3\sigma A$	2000 ± 300	99, 7	0, 3	höchstwahrscheinl.	Strenge Vergleiche
$A \pm 4\sigma A$	2000 ± 400	99, 9	0, 1	nahezu sicher	nicht

Für strenge Vergleiche läßt man also nur 0, 3 % Wahrscheinlichkeit dafür zu, daß der richtige Wert außerhalb des angegebenen Mutungsintervalls liegt. Es hat dann allerdings auch die Länge von $6\sigma A$. Entsprechend

der durch reiche Erfahrung gestützten Gepflogenheit in der mathematischen Statistik ist dieser Grenzfall immer ausreichend.

Um Verwirrung zu vermeiden sei darauf verwiesen, daß den 10-, 20- und 30-Mutungsintervallen der Maximalalter (Kap. 4.3.) tatsächlich eine nur halb so große Irrtumswahrscheinlichkeit zukommt als den üblichen ^{14}C -Ergebnissen. Das hat theoretische Ursachen, die hier nicht näher erläutert zu werden brauchen (FELBER & VICHYTL 1962, PFANZAGL 1962).

6.2. Korrektur und Umrechnung der ^{14}C -Ergebnisse

6.2.1. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als Korrektur- und Kontrollgrößen

Der natürliche Kohlenstoff besteht aus zwei stabilen Isotopen, dem ^{12}C , mit einem Anteil von rund 99 %, und dem ^{13}C . Ihr Häufigkeitsverhältnis, massenspektrometrisch meßbar, ist nicht konstant. Es verschiebt sich bei chemischen, biochemischen (z. B. Assimilation) und physikalischen (z. B. Lösungs- und Ausfällungsvorgänge) Prozessen aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen schweren Isotope. Dies hat zur Folge, daß das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Häufigkeitsverhältnis R verschiedener Stoffe ihrer Genese entsprechende Wertebereiche einnimmt (CRAIG 1953, 1954). Es ist üblich, bei deren zahlenmäßiger Angabe anstelle des Häufigkeitsverhältnisses R die sog. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (oder $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse) zu verwenden, die nach

$$\text{Gleichung 10 : } \delta^{13}\text{C} = \frac{R - R_{\text{Stand.}}}{R_{\text{Stand.}}} \times 1000 \text{ [‰]}$$

definiert sind. Den Referenzwert $R_{\text{Stand.}}$ liefert meist der sog. PDB-Standard (CRAIG 1957b), der entsprechend Gleichung 10 einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von 0‰ hat. Um rund 25 ‰ ^{13}C -ärmer sind viele terrigen-organische Substanzen, wie z. B. Holz, Holzkohle, Torfe u. a. Atmosphärisches CO_2 hat einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert um -8‰.

Der Unterschied in der Kohlenstoff-Isotopenhäufigkeit verschiedener Stoffe kann bei manchen ^{14}C -Analysen zur Zuverlässigkeits-Kontrolle ihrer Ergebnisse dienen. Ein gutes Beispiel liefert die "radiometrische Altersbestimmung" von Grundwasser, die nur zulässig ist, wenn besondere geochemische Bedingungen bei seiner Genese erfüllt waren (Kap. 7. 4.). In diesem Fall sollen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der im Grundwasser gelösten freien und gebundenen Kohlensäure zwischen -10 bis -18 ‰ (VOGEL & EHHALT 1963) liegen. Werden andere Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen erhalten, müssen anomale Verhältnisse bei der Grundwassererneuerung vorgelegen haben, die eine Umrechnung der ^{14}C -Konzentration der freien und gebundenen Kohlensäure in ^{14}C -Grundwasseralter gemäß Gleichung 3 verbieten.

Eine andere Kontrollfunktion nehmen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei Mudden ein. Falls sie vorwiegend aus terrigenem Material bestehen, liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei -24 ‰ und zeigen damit an, daß eine schematische ^{14}C -Altersberechnung erlaubt ist. Anders bei im telmatischen bis limnischen Bereich entstandenen Mudden, deren ^{14}C -Anfangskonzentration unter der terrigen-organischer Substanzen liegt (Hartwassereffekt) und deren scheinbare ^{14}C -Alter daher größer als die wirklichen sind (Kap. 7. 5.). Man kann diese beiden Möglichkeiten unterscheiden, weil die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte solcher Mudden zwischen -30 und -50 ‰ liegen.

Eine weitere Aufgabe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist die Korrektur von ^{14}C -Ergebnissen. Durch sie werden systematische Fehler beseitigt, die durch genetisch bedingte oder auch erst bei der chemischen Vorbereitung der ^{14}C -Proben entstandene Isotopenfraktionierungen zustande gekommen sind. Die sich ergebenden ^{14}C -Altersberichtigungen übersteigen kaum 50 Jahre, selten 100 Jahre und bestimmt nicht 400 Jahre (WALTON & BAXTER 1968). Die Anwendung der $\delta^{13}\text{C}$ -Korrektur bleibt daher fast ausschließlich auf die Altersbestimmung archäologischer und dendrochronologischer Proben beschränkt. Unbedingt notwendig ist die $\delta^{13}\text{C}$ -Korrektur der ^{14}C -Daten von Nahrungsmitteln, die äußerst starke

Anreicherungen der schweren Kohlenstoff-Isotope aufweisen können. (VOGEL & LERMAN 1969). Die dadurch entstehenden systematischen Datierungsfehler betragen bis 250 Jahre.

Kommerzielle, massenspektrometrische Isotopenanalysen führt die Isotopes Inc., Westwood Laboratories, 50 van Buren Avenue, Westwood, New Jersey 07675 durch. Für die Bearbeitung einer Probe werden durchschnittlich 20 \$ verlangt.

6.2.2. Dendrochronologische Korrektur der ^{14}C -Daten

Aufgrund der Änderungen der ^{14}C -Produktionsrate und klimatisch bedingter Verschiebungen der Verteilung der Gesamtkohlenstoffmengen in der Atmosphäre, Biosphäre und den Ozeanen war die ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen Kohlendioxids in der Vergangenheit entgegen den ursprünglichen Annahmen (Kap. 3.2.1.) niemals konstant. Die Folge ist, daß die ^{14}C -Alter zu den konventionellen Zeitangaben wertmäßig abhängige Unterschiede aufweisen, deren Größe erst mit ^{14}C -Analysen dendrochronologisch auf wenige Jahre genau datierter Hölzer der Borstenkiefer und Sequoia aus den USA ermittelt werden konnten (SUESS 1969). Die Ergebnisse sind in einer vorläufigen ^{14}C -Korrekturkurve (Fig. 4) dargestellt, die für die Zeitspanne zwischen 7300 Jahre v. h. und der Gegenwart eine Umrechnung der ^{14}C -Daten in konventionelle (absolute) Zeitangaben möglich macht. Die Differenzen zwischen ihnen betragen bis zu Probenaltern von 2000 Jahren kaum mehr als zwei Jahrhunderte, vergrößern sich danach aber bis zum Ende der vorläufigen ^{14}C -Korrekturkurve bei 7300 Jahren v. h. auf etwa 1000 Jahre.

Diese Erkenntnis beeinträchtigt den Wert der ^{14}C -Datierung in keiner Weise, da mit ihrer Hilfe nach wie vor Zeitabläufe und weltweite chronologische Korrelationen erkannt werden können.

Die Umrechnung von ^{14}C -Daten in dendrochronologische Alter mit Hilfe der vorläufigen ^{14}C -Korrekturkurve braucht man nur für die Grenzen des

Mutungsintervalles (z. B. ($A-0A$), ($A+0A$)) durchzuführen (Tab. 3),
 Ergeben sich für sie wegen starker Windungen der ^{14}C -Korrekturkurve
 mehrere Zeitangaben a_1 , (Fig. 5) sind die (a_1 und a_2) zutreffend, die
 das größtmögliche Intervall (a_1-a_2) bilden. Es ist daher zu erwarten,
 daß die Breite des ursprünglichen Mutungsintervalls (z. B. $20A$) in
 vielen Fällen von der aus den beiden dendrochronologischen Zeitangaben
 folgenden Zeitspanne (a_1-a_2) abweicht. (a_1-a_2) ist größer als $20A$,
 wenn die vorläufige ^{14}C -Korrekturkurve im Bereich des Mutungsinter-
 valls nahezu waagrecht verläuft. Dies ist beispielsweise zwischen 150
 bis 250, 380 bis 470, 670 bis 900, 1100 bis 1200, 1460 bis 1640 und
 1650 bis 1950 n. Chr. der Fall. Zeigt die vorläufige ^{14}C -Korrekturkurve
 dagegen einen sehr steilen Anstieg, wird die durch die Standardabweichung
 vorgegebene Breite des Mutungsintervalls $20A$ größer als die von den den-
 drochronologischen Zeitangaben umschlossene Zeitspanne (a_1-a_2) sein.
 Zur Veranschaulichung dieser beiden Fälle werden in Tab. 3 die Ergeb-
 nisse der dendrochronologischen Umrechnung zweier ^{14}C -Daten angegeben.

Tabelle 3 : Ergebnisse der dendrochronologischen Korrektur zweier
 ^{14}C -Daten

Sicherheitswahrscheinlichkeit : 68,3 %					
Ergebnis $A \pm 0A$	Mutungs- intervall	$20A$	a_1	a_2	(a_1-a_2)
^{14}C -Jahre v. h.		^{14}C -Jahre	Jahre v. h.		Jahre
750 \pm 50	700- 800	100	1250	1210	40
1250 \pm 50	1200-1300	100	830	660	170

Sicherheitswahrscheinlichkeit : 95,5 % , dasselbe Beispiel				
Ergebnis $A \pm 20A$	$40A$	a_1	a_2	(a_1-a_2)
^{14}C -Jahre v. h.	^{14}C -Jahre	Jahre v. h.		Jahre
650- 850	200	1280	1110	170
1150 - 1350	200	840	630	210

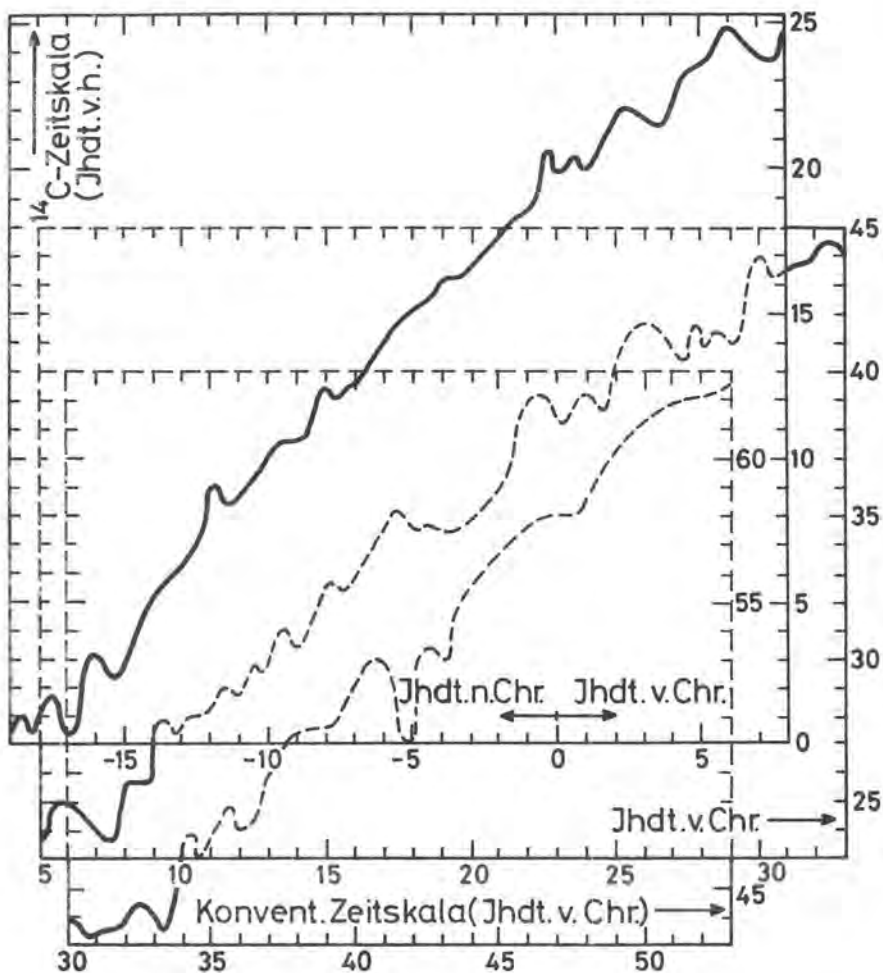


Fig. 4 : Vorläufige ^{14}C -Korrekturkurve (Suess 1969). Abhängigkeit des ^{14}C -Alters (Jhdt. v. h.) vom konventionellen Alter (Jhdt. v. /n. Chr.).

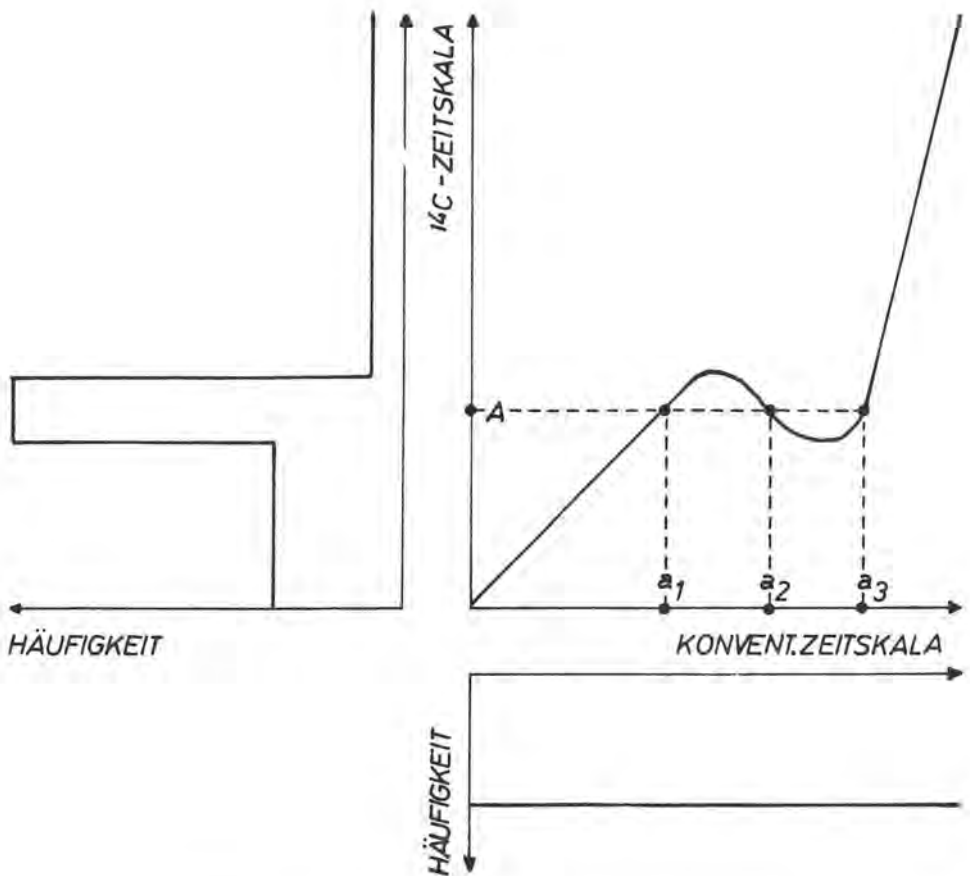


Fig. 5 : Veranschaulichung der Konsequenzen, die sich aus den Windungen der vorläufigen ^{14}C -Korrekturkurve ergeben.
 1.) Ein ^{14}C -Alter A kann mehreren konventionellen Altern a_1 , a_2 und a_3 entsprechen. 2.) Ein gleichmäßig belegtes Histogramm mit konventioneller Zeitachse wird bei Transformation auf die ^{14}C -Zeitskala verzerrt.

Die Notwendigkeit der dendrochronologischen Korrektur von ^{14}C -Daten ist unbestritten, wie die erfolgreiche Beseitigung der bestehenden Diskrepanzen zwischen Radiokohlenstoff- und absoluter Chronologie des alten Ägypten beweist (SUESS 1967). Trotzdem sollte vorerst von einer generellen Umrechnung der ^{14}C -Daten in konventionelle Alter abgesehen werden, weil die vorläufige ^{14}C -Korrekturkurve noch mit mehr Punkten belegt werden muß (WALTON & BAXTER 1968). Insbesondere besteht die Anforderung, für diese Eichmessungen auch dendrochronologisch datierte Hölzer anderer Erdteile als Nordamerika heranzuziehen.

6. 3. Bezugsjahr der Radiokohlenstoff-Daten und ^{14}C -Halbwertszeit

Um die Vergleichbarkeit von ^{14}C -Daten zu garantieren, wurde auf internationalen Beschluß ein gemeinsames Bezugsjahr und der Wert der ^{14}C -Halbwertszeit festgelegt (GODWIN 1962).

^{14}C -Alter mit der Bezeichnung "Jahre vor heute" (Jahre v. h.) bzw. "before present" (B. P.) erfüllen diese Bedingung. Sie sind auf das Jahr 1950 bezogen. Die einzelnen Laboratorien erreichen diese Übereinstimmung durch fast ausschließliche Verwendung des NBS-Oxalsäurestandards als Eichnormal. Nur wenige ^{14}C -Stationen beziehen sich noch auf die ^{14}C -Konzentration von vor 1850 gewachsenen Hölzern (SUESS-Effekt = Kap. 3. 2. 2.).

Für die Berechnung der ^{14}C -Alter (auch Libby-Alter) wurde vereinbart, die von LIBBY eingeführte ^{14}C -Halbwertszeit $T = 5568$ Jahre zu verwenden. Die wenigen ^{14}C -Daten, die man mit dem vor einigen Jahren gemessenen Wert von 5730 Jahren (GODWIN 1962, HUGHES & MANN 1964) errechnet hat, sind um 3 % größer als die üblichen Angaben. Der Hinweis, daß solche ^{14}C -Ergebnisse besser mit historischen Zeitangaben vergleichbar seien, wägt die damit entstehende Konfusion in der Beurteilung der schon vorliegenden ^{14}C -Daten nicht auf. Überdies ist für die Praxis die Frage nach der wahren Größe der ^{14}C -Halbwertszeit durch die dendrochronologische Korrektur bedeutungslos geworden (Kap. 6. 2. 2.).

6. 4. ^{14}C -Datenvergleiche

Der Vergleich von ^{14}C -Daten derselben Proben, die in verschiedenen Labors bearbeitet worden sind, zeigen, daß die Kalibrierung der einzelnen Meßapparaturen unterschiedlich gut ist. Dies bewirkt, daß Zeitdifferenzen von weniger als 100-150 Jahren mit ^{14}C -Altersbestimmungen nicht erkannt bzw. bestätigt werden können, sofern nicht $\delta^{13}\text{C}$ -korrigierte ^{14}C -Daten desselben Labors vorliegen (Kap. 6. 2. 1.). Die systematischen ^{14}C -Altersabweichungen von Labor zu Labor machen nämlich diese Größe aus. Wenig routinierte ^{14}C -Stationen geben nicht selten Ergebnisse bekannt, deren tatsächliches Bezugsjahr noch mehr von 1950 abweicht. Für Vergleiche von ^{14}C -Altern unterschiedlicher Herkunft wird deshalb empfohlen, eine größere Sicherheitswahrscheinlichkeit als 68 % durch Streckung der Mutungsintervalle auf 40A zu wählen (Kap. 6. 1.). Gegenüberstellungen von ^{14}C -Datenkomplexen, die zum selben Forschungsobjekt gehören, verlangen die Anwendung geeigneter statistischer Tests, wie z. B. den "Test gegen den Trend", "Test von McNemar" u. a. (PFANZAGL 1962). Bewährt hat sich dazu auch die grafische Darstellung der ^{14}C -Daten als Histogramme (GEYH 1969 b).

6. 5. Formeln für einfache Rechnungen mit ^{14}C -Ergebnissen

Wie vorher begründet wurde (Kap. 6. 1.), ist das ^{14}C -Ergebnis mit seiner Standardabweichung als unlösbare Einheit anzusehen, sodaß selbstverständlich auch für Rechnungen (Differenz- oder Mittelwertbildung, Bestimmung von Ablaufgeschwindigkeiten geologischer Prozesse oder Sedimentationsraten u. a.) besondere Vorschriften gelten müssen. Sie brauchen nur dann nicht beachtet zu werden, wenn die ^{14}C -Daten gleichgroße Standardabweichungen aufweisen. Von diesem seltenen Fall soll hier abgesehen werden.

Einfache Rechnungen mit ^{14}C -Daten, die unterschiedlich große Standardabweichungen haben, sind mit den nachstehend angegebenen Formeln durchführbar. Stehen komplizierte Aufgaben an, müssen Lehrbücher über die Fehlerrechnung zu Rate gezogen werden. (z. B. PFANZAGL 1962).

Die in den Formeln verwendeten $\pm \sigma A$ -Symbole legen die Mutungsintervalle fest, deren Größe von der Wahl der Sicherheitswahrscheinlichkeit bestimmt ist. Sie beträgt 68 %, wenn mit den von den ^{14}C -Laboratorien angegebenen Standardabweichungen gerechnet wird (Kap. 6.1.).

Addition und/ oder Subtraktion: Eine Summe S , Differenz Δ oder eine gemischte Summe von ^{14}C -Daten berechnet sich nach

Gleichung 11 :

$$E(\pm)\sigma E = A_1(\pm) A_2(\pm) \dots A_i(\pm) \dots A_n(\pm) \pm \sqrt{\sigma A_1^2 + \sigma A_2^2 + \dots + \sigma A_i^2 + \dots + \sigma A_n^2}$$

Beispiel: Δ und S von $A_1 \pm \sigma A_1 = 1000 \pm 100$ und $A_2 \pm \sigma A_2 = 2000 \pm 50$

$$\begin{aligned} \Delta &= 1000 \pm \sqrt{100^2 + 50^2} = 1000 \pm 110 \\ S &= 3000 \pm \sqrt{100^2 + 50^2} = 3000 \pm 110 \end{aligned}$$

Spezialfall: Die Alter A_1 und A_2 sind dann nicht mehr zu unterscheiden "(Altersgleichheit)", wenn

Gleichung 12: $\Delta \leq 2\sigma S$

gilt.

Beispiel: Zwei Proben dürfen als altersgleich angesehen werden, wenn $\Delta = 200 \pm 110$ ist, aber nicht mehr, falls das Ergebnis $\Delta = 200 \pm 90$ lautet.

Multiplikation und Division: Ein Produkt, ein Quotient oder eine Kombination aus beiden berechnet sich nach

Gleichung 13 :
$$E \pm \sigma E = \frac{A_1 \cdot A_2}{A_3} \pm \frac{A_1 \cdot A_2}{A_3} \sqrt{\frac{\sigma A_1^2}{A_1^2} + \frac{\sigma A_2^2}{A_2^2} + \frac{\sigma A_3^2}{A_3^2}}$$

Multiplikation/Division mit einer Konstanten: Bei der Multiplikation bzw. Division eines ^{14}C -Ergebnisses mit einer Konstanten K gilt

Gleichung 14:
$$E \pm \sigma E = K \cdot A \pm K \cdot \sigma A$$

Beispiel: Umrechnung von $A_1 \pm \sigma A_1 = 1000 \pm 100$ auf die neue ^{14}C -Halbwertszeit durch Multiplikation mit $K=1,03$; $E \pm \sigma E = 1030 \pm 103$.

Mittelwertbildung: Die Mittelung zweier oder mehrerer ^{14}C -Daten erfolgt nach

Gleichung 15:
$$\bar{A} \pm \sigma \bar{A} = \frac{A_1 \cdot W_1 + A_2 \cdot W_2 + \dots}{W_1 + W_2 + \dots} \pm \sqrt{\frac{1}{W_1 + W_2 + \dots}}$$

mit
$$W_i = \frac{1}{\sigma A_i^2}$$

Beispiel: Mittelwert \bar{A} aus $A_1 \pm \sigma A_1 = 1000 \pm 100$ und $A_2 \pm \sigma A_2 = 1200 \pm 50$
 $\bar{A} = 1160 \pm 45$.

Überprüfung der Gleichheit mehrerer ^{14}C -Daten: Die Mittelung mehrerer ^{14}C -Ergebnisse ist nur zulässig, wenn sie - normal verteilt- und um denselben Erwartungswert streuen. Zur Prüfung dieser Frage ist die Berechnung der Testgröße X^2 nach

Gleichung 16:
$$X^2 = \frac{(\bar{A} - A_1)^2}{\sigma A_1^2} + \frac{(\bar{A} - A_2)^2}{\sigma A_2^2} + \dots$$

und ihr Vergleich mit dem Tabellenwert X^2_{max} (Tab. 4) notwendig (SATTERTHWAITE & RALPH 1960).

Tabelle 4 : X_{\max}^2 - Werte für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 1%

Daten- anzahl	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30
X_{\max}^2	6, 6	9, 2	11, 3	13, 3	15, 1	16, 8	18, 5	20, 1	21, 2	38, 9	52, 1

Grafische Darstellung von ^{14}C -Daten als Histogramme

Die Darstellung von ^{14}C -Daten als Histogramm ist angebracht, wenn viele (≥ 7) und nicht unbedingt vertrauenswürdige ^{14}C -Ergebnisse vorliegen. Eine Auswertung der Einzeldaten liefert in solchen Fällen keine neuen Aussagen, wohingegen aus dem Verlauf der Häufigkeitsverteilung noch zeitliche Grenzen für Meeresspiegelschwankungen und Klimaänderungen für Kulturperioden und Siedlungszeiten o. a. (GEYH 1969b) ablesbar werden.

Zur Ermittlung eines Histogrammes wird jedes ^{14}C -Ergebnis ($A \pm \sigma A$) als GAUSSsche Glockenkurve oder vereinfacht als Rechteck (Fig. 6) dargestellt. Seine Basislänge reicht auf der als Zeitachse dienenden Abszisse von ($A - \sigma A$) bis ($A + \sigma A$). Die Höhe ergibt sich aus der Festlegung, daß die Rechtecke aller ^{14}C -Daten den gleichen Flächeninhalt haben sollen, der für jedes Histogramm passend zu wählen ist. Die bei lückenloser Übereinanderzeichnung der einzelnen Rechtecke entstehende Fläche stellt in ihrer Umgrenzungslinie die gesuchte Häufigkeitsverteilung dar. Die Peaks (Gipfel) entsprechen dann Zeitabschnitten besonders intensiver Bildung oder Akkumulation organischer Substanzen, wenn die ^{14}C -Korrekturkurve (Kap. 6.2.2.) eine Steigung von annähernd 45° hat. Bei waagerechtem Verlauf sind vorgetäuschte Überhöhungen im Histogramm (Fig. 5 - Kap. 6.2.2.) wahrscheinlich.

Fig. 7 zeigt ein mit einem Computer berechnetes und mit einem automatischen Zeichentisch konstruiertes Histogramm, das aus den zugänglichen ^{14}C -Daten von aus Küstensedimenten der Nordseeküste entnommener Torfe ermittelt wurde. Die mit dickem Strich gezeichnete Häufigkeitsverteilung

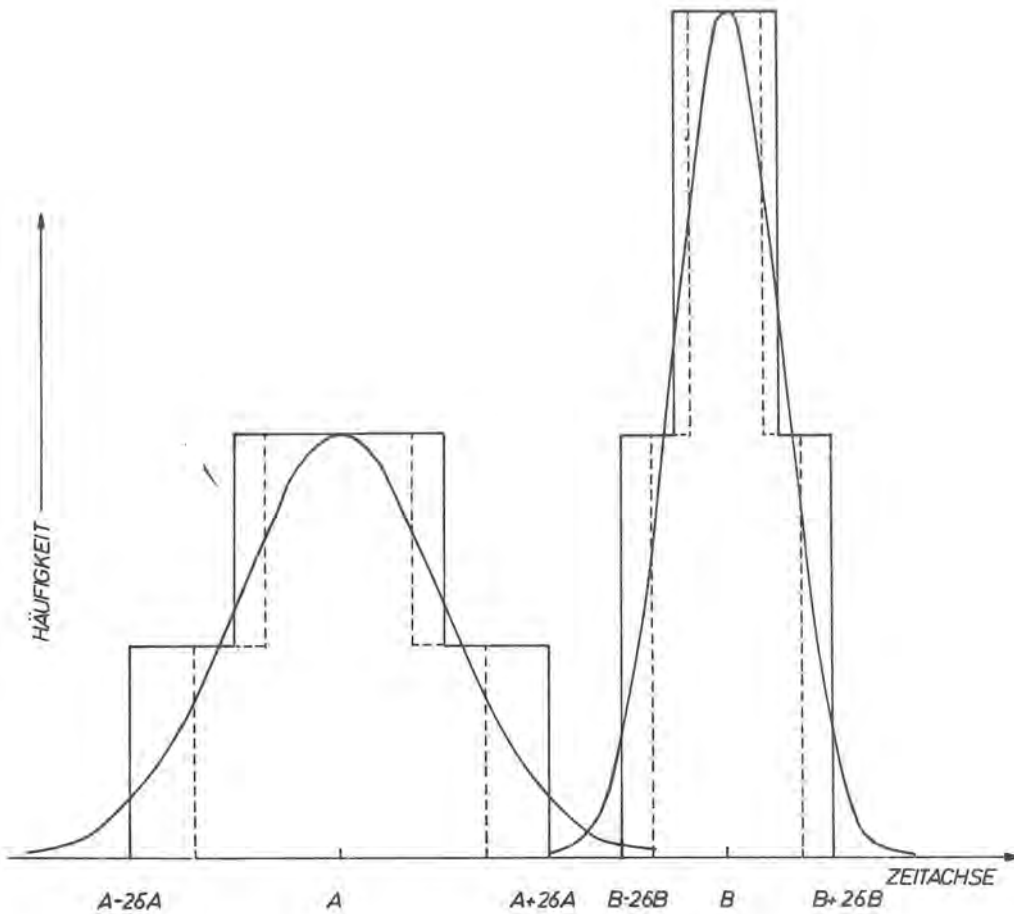


Fig. 6 : Grafische Darstellung von zwei ^{14}C -Ergebnissen A und B mit verschiedenen großen Standardabweichungen $\pm \sigma_A$ und $\pm \sigma_B$ als GAUSSsche Glockenkurven und ihre Approximation als Rechtecke gleicher Flächengröße.

ergibt sich, wenn den Windungen der ^{14}C -Korrekturkurve entsprechende Entzerrungen vorgenommen werden, die sicherstellen, daß eine altersmäßig gleiche Häufigkeitsverteilung von ^{14}C -Proben auch als solche im entzerrten Histogramm der ^{14}C -Daten erscheint.

Sowohl die Korrektur als auch die Deutung der Histogramme von ^{14}C -Daten wirft Fragen auf, die mit der Art der Darstellung und dem Untersuchungsobjekt zusammenhängen. Es ist deshalb in jedem Fall angebracht, daß der Probeneinsender diese Arbeit in Kooperation mit einem erfahrenen Statistiker vornimmt.

6. 6. Publikation der ^{14}C -Ergebnisse

^{14}C -Analysen erfordern ebenso wie Pollenuntersuchungen, dendrochronologische Begutachtungen o. ä. umfangreiche wissenschaftliche Sachkenntnisse und Erfahrungen, wenngleich manchmal auch die Ansicht vertreten wird, es handele sich um mechanisch durchgeführte Routineuntersuchungen. Die Schwierigkeit von Geologen, Bodenkundlern, Geographen, Archäologen u. a., sich in die Details der physikalischen Arbeitsmethoden hineinzudenken, mögen hieran Schuld sein. Wie auch immer, ^{14}C -Ergebnisse sollten nicht ohne Nennung des Labor-Bearbeiters, und ihrer nach einem internationalen Schlüssel festgelegten Laborbezeichnung zitiert werden. Darüber hinausgehend ist es ratsam, einen der Mitarbeiter des in Anspruch genommenen ^{14}C -Labors als Co-Autor zu gewinnen, wenn größere Probenkomplexe bearbeitet worden sind. Die von ihm zu erwartenden methodischen Beiträge im Hinblick auf die Interpretation der ^{14}C -Daten ergänzen nahezu jede Arbeit in sinnvoller Weise.

Veröffentlicht ein mit der ^{14}C -Methode noch ungenügend vertrauter Geowissenschaftler allein, empfiehlt es sich, den Teil des Manuskriptes, der sich auf die ^{14}C -Methodik bezieht, von einem sachkundigen Mitarbeiter des ^{14}C -Labors durchsehen zu lassen. Manch grober Fehler ist so vermeidbar.

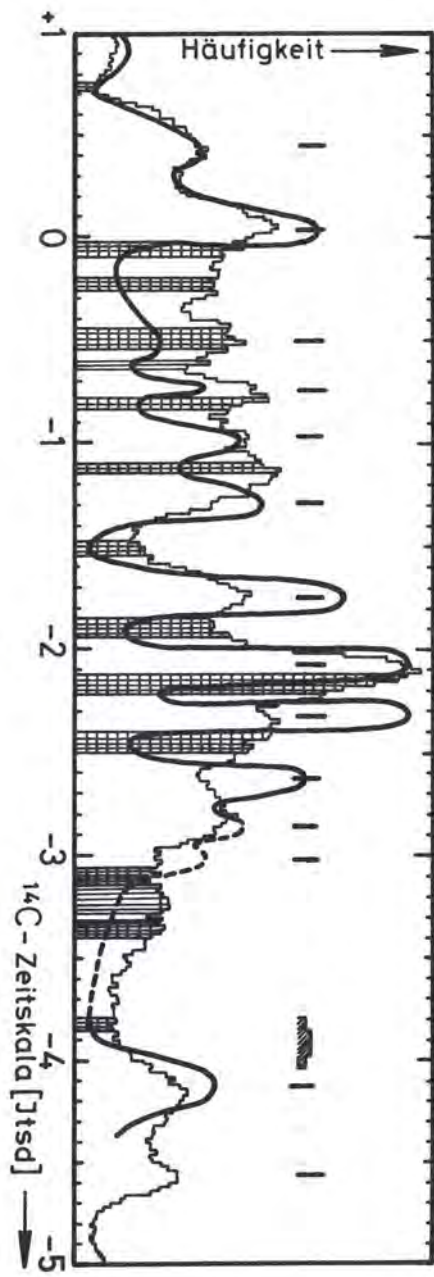


Fig. 7 : Aus 288 ^{14}C -Daten ermitteltes Histogramm, das für Phragmitestorfe von Küstensedimenten der Nordsee gilt. Das mit dicker Linie gezeichnete Histogramm wird bei Korrektur der durch die Windungen der ^{14}C -Korrekturkurve (Fig. 4) vorgetäuschten scheinbaren Überhöhungen und Vertiefungen (Fig. 5) erhalten. In den kariert gezeichneten Perioden sind Überhöhungen zu erwarten. Die Fläche des im rechten Teil dargestellten, gestrichelten Polynoms entspricht einem ^{14}C -Ergebnis.

Unabhängig von den Publikationen der ^{14}C -Ergebnisse, die der Probeneinsender in Spezialzeitschriften ohnehin vornimmt, behalten sich die ^{14}C -Laboratorien deren summarische Veröffentlichung in der Zeitschrift RADIOCARBON (American Journal of Science, Box 2161, Yale University, New Haven, Connecticut 06520) vor. Seit 1959 wird hier eine Auswahl von ^{14}C -Daten der verschiedenen ^{14}C -Laboratorien mit kurzen Fundbeschreibungen der Proben und Kommentaren über Ziel und Erfolg der Analysen unter Nennung der Probeneinsender vorgelegt. Die Zeitschrift erscheint seit 1968 zweimal jährlich.

Im Anhang findet man ein Adressenverzeichnis der aktiven ^{14}C -Laboratorien, das immer auf den neuesten Stand gebracht wird.

7. ANWENDUNGSGEBIETE DER ^{14}C -METHODE MIT BEISPIELEN

7.1. Vor- und Frühgeschichtsforschung

Die ^{14}C -Methode dient in der Vor- und Frühgeschichtsforschung beinahe ausschließlich zur Altersbestimmung von Einzelfunden oder zur zeitlichen Abgrenzung von Kultur- und Siedlungsepochen. Daneben gibt es Spezialaufgaben, wie z. B. die Eichung des Maya-Kalenders (SATTERTHWAITE & RALPH 1960), im Grenzbereich der Gutachtertätigkeit - das Erkennen von Kunstfälschungen u. a.

Holzkohle

Holzkohle ist ein häufiger Begleitfund von Kulturschichten und vom methodischen Standpunkt aus vorzüglich für ^{14}C -Datierungen geeignet. Die Feststellung, daß sie manchmal umgelagert ist und dann mit wesentlich jüngeren Artefakten u. a. vorkommt, mahnt bei der Interpretation ihrer ^{14}C -Daten zur Vorsicht. Trotz der großen Absorptionsfähigkeit von Holzkohle sind Verunreinigungen mit Huminsäuren ungefährlich, weil sie sich - im Gegensatz zu Haarwurzeln - im Labor leicht chemisch abtrennen lassen.

Für die Probenentnahme ist der Hinweis wichtig, daß der C-Gehalt von mit Holzkohle vermischem Sand nahezu immer zu groß angenommen wird, vermutlich als Folge ihrer starken Schwärzungseigenschaft.

Holz

Holz ist, methodisch gesehen, für ^{14}C -Altersbestimmungen noch besser geeignet als Holzkohle, vor allem weil sie weniger leicht Verunreinigungen aufnehmen. Auch hier ist allerdings mit Umlagerungen zu rechnen. Darüber hinaus kommen spezielle Probleme hinzu, wie sie sich z. B. bei der Datierung von Gebäuden gezeigt haben, die aus der Zeit nach Christi Geburt stammen. Vereinzelt wurden mit ^{14}C -Altersbestimmungen zu späte Bau-epochen ermittelt, weil zur Ausbesserung verwendete Balken anstelle

der originalen untersucht worden waren. Die zur Ablagerung der als Baumaterial vorgesehenen Stämme notwendige Zeit, selten mehr als zehn Jahre, spielt bei der ^{14}C -Datierung keine Rolle. Ebenso verhält es sich mit dem Alter der für Pfahlbauten, Werkzeuge u. ä. verwendeten Hölzer. Hingegen kann es bei Einbäumen, Opferstöcken u. a. durchaus interessant sein, ob die Probe von der Rand- oder der Kernzone entnommen wurde, weil diese Gegenstände eine Wachstumszeitspanne von einigen Jahrhunderten repräsentieren.

Auf eine Konservierung von ^{14}C -Proben mit kohlenstoffhaltigen Chemikalien wie Lacken, Ölen, Teeren u. a. muß in jedem Fall verzichtet werden.

Kleider und Speisereste

Kleiderstücke sind aufgrund ihrer beschränkten Haltbarkeit und damit geringen Lebensdauer für eine sichere Zuordnung zu bestimmten Kulturen ebenso wie zur ^{14}C -Altersbestimmung sehr gut brauchbar. Speisereste versprechen ebenfalls zuverlässige ^{14}C -Daten, doch müssen diese $\delta^{13}\text{C}$ -korrigiert sein. Die scheinbaren ^{14}C -Alter können sonst um bis zu 300 Jahre von den wirklichen abweichen (VOGEL & LERMAN 1969),

Knochen, Zähne und Geweih

Durch Verbesserung der Präparationsmethoden sind heute zuverlässige ^{14}C -Altersbestimmungen an Knochen, Zähnen und wahrscheinlich auch Geweih möglich (HAYNES 1967, 1968). Es scheint dabei kaum eine Rolle zu spielen, ob es sich um von der Oberfläche oder aus einem Sediment entnommene Funde handelt, wenn nur eine wechselnde Durchfeuchtung ausgeschlossen ist. Selbst in Torfen eingebettete Knochen liefern vertrauenswürdige ^{14}C -Ergebnisse.

Die Zuverlässigkeit des ^{14}C -Alters einer Knochenprobe kann als erwiesen angesehen werden, wenn die ^{14}C -Ergebnisse der separat analysierten, organischen, von Huminsäuren befreiten (Kollagen- oder säureunlösliche) und der karbonatischen (Apatit- bzw. säurelösliche) Fraktionen überein-

stimmen. Zu ihrer Gewinnung sind mindestens 300 g Knochen notwendig.

Schneckengehäuse und Muschelschalen

Die ^{14}C -Datierung von Muschelschalen, die vorwiegend zur Herstellung von Gebrauchs- und Schmuckgegenständen gedient haben, ist meist problematisch. Es darf vermutet werden, daß dazu häufig vom Strand aufgelesene, umgelagerte Exemplare verwendet wurden, deren ^{14}C -Anfangskonzentration aber immer unbestimmt ist (Kap. 7.2.). Eine Ausnahme dürfte die Ertebölle-Kultur darstellen, in der Muscheln auch als Nahrung gedient haben.

(Terrestrische Schneckengehäuse - Kap. 7.2.).

Proben mit Spurenkohlenstoff: Mörtel, Keramik, Eisen

Von dem im Mörtel enthaltenen Karbonat könnte man zunächst erwarten, daß es für die ^{14}C -Datierung brauchbar ist, weil gebrannte Kalke während ihrem Abbinden atmosphärisches CO_2 aufnehmen. Da dieser Prozeß aber über viele Jahrhunderte andauert und auch Isotopenaustausch mit Luft- CO_2 vorkommt, erhält man doch widersprüchliche ^{14}C -Ergebnisse.

Verlässliche ^{14}C -Daten sind indessen zu erwarten, wenn die vom Brennen der Kalke oder Ansetzen des Mörtels zurückgebliebenen Holzkohlereste bzw. Stroh- und Holzteile zur Radiokohlenstoff-Altersbestimmung verwendet werden.

Manchmal enthält auch schlecht gebrannte Keramik ausreichend Kohlenstoff, um ^{14}C -Datierungen zu ermöglichen (KOHL & QUITTA 1963). Die Ergebnisse sind allerdings nur dann vertrauenswürdig, wenn die Scherben nicht in stark humosen Schichten gelagert waren oder sich an ihrer Oberfläche Algenkolonien angesiedelt oder Moospolster gebildet hatten. Unter solchen Umständen reicht auch eine intensive Probenvorbereitung nicht mehr aus, die entstandene Kontamination wirksam zu beseitigen. ^{14}C -Datierungen an Keramik verlangen mindestens 1 kg Material, das zerstört werden kann.

Eisenwerkstoffe lassen sich aufgrund ihres chemisch gebundenen Kohlenstoffs ^{14}C -datieren. Spezifische Kontaminationsquellen sind bisher nicht bekannt geworden.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, reichen für die Datierung 2 kg Eisen aus. Es gilt das gleiche wie bei Keramik.

Die Altersbestimmung von Eisenverhüttungs- und Glasproduktionsstätten ist meist mit Holzkohle möglich, die in den Schlackenresten in ausreichenden Mengen gefunden wird.

Nachweis von Kunstfälschungen

Manchmal lassen sich auch Kunstfälschungen mit ^{14}C -Altersbestimmungen nachweisen. Ist die Spanne zwischen möglicher Herstellungs- und vermuteter Fälschungszeit groß genug, reichen minimal 100 mg Kohlenstoff aus. Solche kleinen Mengen sind fast immer als Holzmehl von Schnitzereien, organischen Resten von Tonfüllungen in Metallstatuen, Fasern von Bildleinwand, Abschnitten von Papyrusrollen oder Pergamentseiten u. a. vorhanden. Auf früher durchgeführte Restaurierungen oder Konservierungen ist bei der Probenentnahme unbedingt zu achten.

7.2. Geologische Kartierung und vegetationsgeschichtliche Spezialuntersuchungen

Geologische Kartierungen und vegetationsgeschichtliche Spezialuntersuchungen (OVERBECK et. al. 1957) stellen der ^{14}C -Methode eine Fülle von Aufgaben, die von der eigentlichen Altersbestimmung bis zur Klärung genetischer Fragen reichen. Dazu gehört beispielsweise, zeitliche Fixpunkte für Pollenspektren zu liefern, Sedimentationsraten in der Tiefsee oder im limnischen Bereich zu bestimmen, Klima- und Meeresspiegeländerungen zeitlich zu erfassen u. a. Hierbei erweist sich die grafische Darstellung vieler ^{14}C -Daten oft als nützlich (Kap. 6, 5.).

Bei der Probenentnahme ist darauf zu achten, ob die Proben umgelagert

oder kontaminiert (z. B. mit Wurzeln, Huminsäuren etc.) sind. Das ist besonders bei sehr alten Proben mit geringem Kohlenstoffgehalt wie z. B. Mineralböden sehr wichtig (Kap. 7. 3.).

Holz

Holz ist materialmäßig vorzüglich für die ^{14}C -Datierung geeignet. Allerdings erweist es sich häufig als allochthon, wie z. B. in Flußterrassen, Küstenablagerungen u. a. Es ist dann gerade noch zur zeitlichen Festlegung des Maximalalters der Fundschicht geeignet. Solche Fälle können vielfach mit Holzartbestimmungen erkannt werden. Bei der Entnahme der Proben und ihrer Auswahl werden ansonsten kaum Fehler gemacht, wenn man von der Verwendung ausgebagelter Hölzer für die ^{14}C -Datierung absieht, die als Folge von Vertauschungen durch die Arbeiter oder falsch angenommener Fundlagen in 70 % aller Fälle den geologischen Erwartungen widersprechende Ergebnisse liefern.

Hoch-, Niedermoor- und Bruchwaldtorfe

Sphagnumtorfe sind nahezu ideale ^{14}C -Proben, da Hochmoore schichtenweise nach oben wachsen, die beteiligten Moospflanzen ausschließlich atmosphärisches CO_2 assimilieren und spätere Umlagerungen der Torfe kaum vorkommen. Mithin ist eine mit der Tiefe zunehmende Altersabfolge garantiert, die allerdings nicht an stratigrafisch gesicherten Horizonten, wie z. B. des Schwarz-Weißtorf-Kontakt, (OVERBECK et. al. 1957, SCHNEEKLOTH 1965) flächenmäßig verfolgt werden kann. Daher müssen ^{14}C - und Pollenproben immer aus demselben Profil stammen. Bei interstadialen Torfen (20.000 - 60.000 Jahre v. h.) ist auf Durchwurzelung ganz besonders zu achten, die sich am leichtesten in Trockenrissen erkennen läßt.

An der Küste stellt sich stellenweise das Problem der "Klappkleie", die unter vom Seewasser angehobenen Torfflächen abgelagert werden. Die ^{14}C -Alter von daraus entnommener Proben sind verständlicherweise für

die zeitliche Festlegung von Ingressionsphasen ungeeignet.

Die Entnahme von Torfproben für ^{14}C -Analysen sollte entweder an der oberflächlich abgestochenen Stichwand oder mit Hilfe von Kernbohrgeräten erfolgen. Der schwedische Kammer- oder der LINNEMANN-Bohrer sind nicht zu empfehlen, weil zu leicht verschieden altes Material vermischt wird.

Die zur Probenentnahme vorzusehende Schichtdicke richtet sich nach der Torfwachstumsrate. Optimale Bedingungen werden erreicht, wenn die von der Probe repräsentierte Zeitspanne mit der durch die Standardabweichung festgelegten Breite des Mutungsintervalls in etwa übereinstimmt.

Niedermoortorfe, die im telmatischen bis limnischen Bereich entstehen, sind im allgemeinen vom "Hartwasser-Effekt" (Kap. 7. 4. 1.) (BROECKER & WALTON 1959, MÜNNICH & VOGEL 1959), betroffen. Ausnahmen sind im seichten Uferbereich der Gewässer entstandene organische Bildungen.

Holozäne Schilftorfe, von Rhizomen und allochthonen Holzresten befreit, liefern ^{14}C -Daten, deren Streubreite, abgesehen von den Standardabweichungen, zwischen 100 - 200 Jahren liegt. Von Stubbenhorizonten abgesehen, sind Bruchwaldtorfe die noch am wenigsten für die ^{14}C -Altersbestimmung geeignete Torfart. Umstürzende Bäume bewirken während ihrer Entstehung ständig Umlagerungen und Vermischungen verschieden alter, organischer Sedimente, sodaß Proben aus Bruchwaldtorfen nur grobe zeitliche Einstufungen ermöglichen.

Muschelschalen und Schneckengehäuse

Die wirklichen ^{14}C -Alter von Muschelschalen lassen sich bestimmen, wenn es sich um gut erhaltene, möglichst nur von einer Art stammende Exemplare handelt. Umgelagerte Schalen (auch Muschelsplit), die an jedem Strand vorgefunden werden, haben verständlicherweise nur einen geringen zeitlichen Aussagewert bezüglich ihres Fundhorizontes. Ihre scheinbaren ^{14}C -Alter sind erfahrungsgemäß um mehrere Jahrtausende zu groß. Das trifft nicht zu, wenn Schalen, die noch in der Lebensstellung der Tiere

angetroffen wurden, zur ^{14}C -Analyse verwendet werden. Am besten geeignet sind gut erhaltene Gehäuse von Austern. Da diese Tiere in bestimmten Wassertiefen leben, ist unter günstigen Bedingungen nicht nur die Altersbestimmung des Fundhorizontes, sondern auch die Abschätzung seines zugehörigen mittleren Meeresspiegelniveaus möglich.

Kontaminationen spielen bei holozänen Muschelschalen kaum eine Rolle.
Bei pleistozänen Exemplaren hilft man sich mit der getrennten Datierung ihrer äußeren und inneren Schichten und Vergleich der Ergebnisse, womit ein möglicher Isotopenaustausch erkennbar wird.

(Süßwassermuscheln - Kap. 7.5.)

Gehäuse terrestrischer Schnecken ergeben oft um viele Jahrtausende zu große ^{14}C -Alter. Offensichtlich kann der in die Gehäuse eingebaute Kalk eine beträchtlich vom atmosphärischen CO_2 abweichende ^{14}C -Anfangskonzentration haben.

Im Sediment gefundenen Gehäuse von Süßwasserschnecken werden i. a. nur vom "Hartwasser-Effekt" (Kap. 7.4.1.) betroffen, wodurch die scheinbaren ^{14}C -Alter bis zu 1000 Jahren größer als die wirklichen sind. Handelt es sich um Oberflächenfunde, kann als Folge von Isotopenaustausch mit atmosphärischem CO_2 auch eine Verkleinerung der scheinbaren ^{14}C -Alter hervorgerufen werden. Im Extremfall erhält man dann ein Ergebnis = 0 Jahre.

Stets sollte angestrebt werden, daß die ^{14}C -Proben nur aus Gehäusen einer Schneckenart bestehen.

Sumpfgase

Mit der ^{14}C -Datierung von Sumpfgasen wird nicht ihre Bildungszeit, sondern das Alter des Muttergesteins bestimmt (NOWAK 1968). Für jede Analyse werden 1 - 6 Liter Methan gebraucht, das in Luftballons, Fußballblasen oder Stahlflaschen gesammelt werden kann.

Ozeanische Sedimente

Bei ^{14}C -Untersuchungen ozeanischer Sedimente sind vor allem drei kohlenstoffhaltige Komponenten auseinanderzuhalten:

1. $\text{C}_{\text{org}} \hat{=}$ Kohlenstoff der organogenen Fraktion mit Gehalten unter 10%,
2. $\text{C}_{\text{Kalk}} \hat{=}$ Kohlenstoff organogener Karbonate z. B. von Foraminiferen, Schalen, Coccolithen, Schneckengehäusen, Muschelschalen u. a. ,
3. Umgelagerter, terrigen-fossiler Kalk, meist ohne C_{org} -Anteil, für ^{14}C -Altersbestimmungen ungeeignet.

Wegen der vielfältigen Umlagerungsmöglichkeiten müssen von jedem Tiefsee-Sedimentprofil mindestens drei, aus verschiedenen Tiefen entnommene Proben untersucht werden. Zeigt sich keine lineare Zunahme der scheinbaren ^{14}C -Alter mit der Tiefe, ist mit Störungen in der Sedimentation (Erosion, Hiatus, Turbidite, Einschwemmungen u. a.) zu rechnen. Die Ergebnisse der ^{14}C -Analysen sind dann nicht vertrauenswürdig.

Der mit C_{org} bezeichnete Kohlenstoff in Tiefsee-Ablagerungen, der nach Entkalkung der Proben mit halbkonzentrierter Salzsäure im unlöslichen Rest enthalten ist, liefert scheinbare ^{14}C -Alter, die mit den wirklichen übereinstimmen könnten. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß erstere um 2000 Jahre zu groß sind, da in der überwiegenden Mehrzahl die von der Oberfläche des Meeresbodens stammenden Sedimente ^{14}C -Alter um 2000 Jahre v. h. ergeben. Wenn sie zutreffen sollten, müssen sich in der Zeit um Christi Geburt die ozeanischen Sedimentationsbedingungen weltweit geändert haben.

Anteile an umgelagertem, terrigenem Kalk kontaminieren C_{org} kaum. Ebenso ist es bei Schimmelbildung, weil sich die Pilze von der Sedimentsubstanz selbst ernähren.

Für die ^{14}C -Analysen an C_{org} werden 100 - 500 g Sediment gebraucht, das ggfs. auch schon geschlemmt worden oder ausgetrocknet sein kann.

Der mit C_{Kalk} bezeichnete Kohlenstoff der Tiefseesedimente ist im Karbonat von Foraminiferen, Pteropoden u. a. einer bestimmten Siebgröße enthalten. Die ^{14}C -Daten von C_{Kalk} zeigen weitaus häufiger als die von C_{org} unerklärliche Altersabfolgen. Verantwortlich sind fast immer Anteile allochthonen Kalkes oder manchmal auch Änderungen der ^{14}C -Konzentration als Folge von Isotopenaustausch.

Zu seiner Verhinderung müssen die Kerne nach der Entnahme gekühlt aufbewahrt werden. Die Absiebung darf nur unter Schutzgas (Stickstoff, Argon) und mit abgekochtem, angesäuertem Wasser erfolgen. Die gröbere Fraktion - $60\ \mu$ - erweist sich in allen Fällen für die ^{14}C -Datierung besser geeignet als die feinere (ERIKSSON & OLSSON 1965).

Ooide und Oolithe

Als im Küstenbereich entstehende Bildungen sind Ooide und Oolithe für die zeitliche Festlegung von Meeresspiegeländerungen interessant. Aus bisher nicht bekanntem Grund entsprechen ihre ^{14}C -Alter aber auch bei Berücksichtigung der Wachstumsdauer von Ooiden von rd. einem Jahrtausend nur selten den geologischen Erwartungen. Eine Ursache könnte der Ursprung der Ooidkerne sein, die oft aus allochthonen Kalken bestehen.

Bei Oolithen kommt das Kittmaterial hinzu, dessen Herkunft unsicher ist.

Eis

Im Rahmen paläoklimatischer Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf die Erarbeitung einer Chronologie der Interstadiale, ist die Datierung von Kontinentaleis bedeutsam. Möglichkeiten dazu bietet das in ihm eingeschlossene Kohlendioxyd (OESCHGER et. al. 1967), das durch Aufschmelzen von bis zu 1 t Eis von der Bohrung aus extrahierbar ist .

7.3. Bodenkundliche Grundlagenforschung

Die Anwendung der ^{14}C -Methode in der Bodenkunde ist auf wissenschaftliche Fragenstellungen begrenzt, die mit der Altersbestimmung von Böden und ihrer einzelnen Entwicklungsstadien sowie mit bodengenetischen Problemen zusammenhängen. Verlässliche Zeitangaben liefern organogene Böden, wie z. B. Hochmoorböden, aber auch schwach durchwurzelte, und stark humose A_h -Horizonte sowie autochthone Holzkohlenreste (COSTIN & POLACH 1969), also Proben, über die schon in Kap. 7.2. gesprochen worden ist.

^{14}C -Analysen von Huminsäure-Präparaten aus Mineralböden, die für die Bodenkunde wesentlich interessanter sind, erlauben dagegen keine "absolute" oder auch "relative" ^{14}C -Altersbestimmung. Selbst die Angabe von mittleren Verweilzeiten der organischen Substanz kann irreführend sein (GEYH 1970a, LÜDERS et al. 1970).

Huminsäure-Präparate aus Mineralböden

Um den Aussagegehalt der ^{14}C -Ergebnisse beurteilen zu können, die bei ^{14}C -Analysen von Huminsäure-Präparaten aus Mineralböden erhalten werden, bedarf es einiger begrifflicher Abgrenzungen. Das Maximalalter (A_1) einer Mineralbodenbildung soll den Zeitpunkt der beginnenden Akkumulation an organischen Bestandteilen im Muttergestein festlegen. Der im allgemeinen Sprachgebrauch benutzte, unklare Begriff des Bodenalters wird durch das sog. mittlere Alter \bar{A} ersetzt, das in der Mitte zwischen A_1 und dem Minimalalter (A_2), das von dem Abschluß der Bodenbildung an rechnet, zu suchen ist. \bar{A} gibt folglich keine Auskunft über die Entwicklungsdauer ($A_1 - A_2$) des Mineralbodens. Das Ziel der ^{14}C -Altersbestimmung wäre als erreicht anzusehen, könnte wenigstens eine dieser Größen - A_1 , A_2 oder \bar{A} - ermittelt werden. Doch läßt sich zeigen, daß die datierbaren Fraktionen der Mineralböden, die als verschiedene Huminsäure-Präparate nach Abtrennung des groben Wurzelmaterials und Dispergierung erhalten werden können, (CAMPELL et al. 1967), keinen dieser Alterswerte repräsentieren. Der Beweis soll an

einer typischen Bodenentwicklung Mitteleuropas geführt werden.

Im Beginn des Postglazials waren zunächst Tundrenböden vorhanden, deren organische Substanz sich im Spätglazial gebildet hatte. Mit einsetzender Klimaverbesserung wandelten sich diese Böden unter Waldvegetation zu Braunerden um, wobei es neben einer teilweisen Zersetzung der vorher gebildeten organischen Substanz zu einer Neuproduktion kam. Als schließlich im Jungholozän die vorherrschende Waldvegetation, anthropogen bedingt, großflächig von Heide abgelöst wurde, setzte eine verstärkte Podsolierung der Braunerden ein. Sie war u. a. durch eine intensive Verlagerung organischer Stoffe gekennzeichnet. In gelöster und suspensierter Form wurden sie mit dem Sickerwasser in tiefere Schichten transportiert und dort angereichert (Orterde- oder Ortstein-Bildung).

In Abhängigkeit vom Entwicklungsstadium des Mineralbodens werden also in den Schichten eines Profils unterschiedliche Mengen organischer Substanz verschiedenen Alters enthalten sein (SCHARPENSEEL et al. 1968). Eine Gesetzmäßigkeit ist wegen dem komplexen, pedochemischen Geschehen innerhalb der Böden bisher nicht erkennbar, wenn man von der Erscheinung absieht, daß die jüngeren organischen Anteile i. a. an der Oberfläche konzentriert sind.

Aus verschiedenen Schichten eines Bodenprofils gewonnene Huminsäure-Präparate werden daher eine im einzelnen unbekannte, aber auch von ihrem Herstellungs-Verfahren abhängige Mischung verschieden alter organischer Substanzen darstellen, deren Mengenverteilung $f(A)$ die Definition einer mittleren wahren Verweilzeit \bar{a} gemäß

$$\text{Gleichung 17: } \bar{a} = \frac{A_2 \int_{A_1} f(A) \cdot A \cdot dA}{A_2 \int_{A_1} f(A) \cdot dA}$$

nahelegt. \bar{a} entspricht somit dem gewichteten Mittel der beteiligten Altersfraktionen. Von ihm abweichen muß die mittlere radiometrische

Verweilzeit \bar{a}_r , die sich gemäß Gleichung 3 aus der gemessenen, mittleren ^{14}C -Konzentration des Huminsäure-Präparates ergibt. Als Folge ihrer exponentiellen Abnahme mit der Zeit bekommen die jüngeren Komponenten immer ein zu großes Gewicht.

Zur Veranschaulichung der Unterschiede, die zwischen \bar{A} , \bar{a} und \bar{a}_r bestehen, wurden für eine von 10.000 Jahre v. h. bis zur Gegenwart andauernden Bodenentwicklung drei Fälle betrachtet, die unterschiedliche Zusammensetzungen der Huminsäure-Präparate berücksichtigen. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 a), b), c) grafisch dargestellt. Die Zeitdifferenzen zwischen mittlerem Bodenalter, mittlerer wahrer und mittlerer radiometrischer Verweilzeit der organischen Substanz eines Mineralbodens betragen bis zu zwei Jahrtausenden und werden noch größer, falls die Bodenentwicklung länger als 10.000 Jahre gedauert hat.

Zu diesen methodisch bedingten Schwierigkeiten bei der Interpretation von ^{14}C -Ergebnissen der organischen Substanz von Mineralböden kommen solche, die mit den durch Kontaminationen bedingten Verschiebungen der scheinbaren ^{14}C -Alter zusammenhängen. Mit Kohlenstoffgehalten von oft weniger als 3 % stören geringste Beimengungen von organischem Fremdmaterial, wie z. B. rezente Wurzeln, Bodentiere, organische Dünger u. a., die in diesen oberflächennahen Bildungen aber häufig sind. Nach bisherigen Erfahrungen ist die Kontamination der Huminsäure-Präparate, auch von nur schwach durchwurzelten Bodenhorizonten, selten kleiner als 10 %. Das bedeutet für holozäne Proben, daß die scheinbaren ^{14}C -Alter um maximal ein Jahrtausend zu klein sind (Kap. 4.2.).

Begrabene, interstadiale Böden können zusätzlich durch Huminsäure-Infiltration kontaminiert worden sein, sofern das nicht durch überlagernde, kalkhaltige Sedimente verhindert worden ist. Gelingt es, aus solchen Böden Holzkohle, oder andere methodisch gut datierbare Substanzen (Kap. 7.2.) zu extrahieren (COSTIN & POLACH 1969), darf bei Übereinstimmung der ^{14}C -Ergebnisse des Huminsäure-Präparates und der anderen, untersuchten Komponenten vom "mittleren Bodenalter " gesprochen werden, da die in der Angabe der radiometrischen Verweilzeit liegende Unsicherheit

im Vergleich zur Größe des mittleren Bodenalters klein ist.

Aus den bisherigen Erkenntnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen :

- 1) Der Begriff der mittleren radiometrischen Verweilzeit einer organischen Bodenfraktion ist mit keiner bisher in der Bodenkunde gebräuchlichen Zeitangabe vergleichbar und für die Identifikation einer Bodenentwicklung unbrauchbar. (Es ist auch wenig erfolgversprechend, von einer statistischen Auswertung solcher Angaben eine Änderung dieser Situation zu erwarten.) Das bedeutet insbesondere, daß
- 2) die mittlere radiometrische Verweilzeit der organischen Fraktion aus Mineralböden, keine Einstufungen der Bodenentwicklung in geologische Abschnitte z. B. des Holozäns zuläßt. Es wäre daher falsch, von einem subborealen Boden zu sprechen, wenn das scheinbare ^{14}C -Alter auf 3000 Jahre v. h. lautet,
- 3) eine dendrochronologische Korrektur der scheinbaren ^{14}C -Alter der organischen Bodenfraktion aufgrund des verzerrten Verlaufes der ^{14}C -Korrekturkurve (Kap. 6.2.2.) methodisch unsinnig ist und den Aussagegehalt der ^{14}C -Ergebnisse nicht erhöht,
- 4) der Vergleich von scheinbaren ^{14}C -Daten der organischen Fraktion verschiedener Böden keine Alterseinstufung gestattet und insbesondere nichts darüber aussagt, ob deren Entwicklungsperioden zusammenfallen oder sich unterscheiden.

Bodenkalk

In Oberflächen-Sedimenten, besonders arider Gebiete, findet man manchmal Kalkkrusten (Caliche, Lößkindel u. a.), die Ausfällungen des Bikarbonats von verdunstetem Porenwasser darstellen. Sie können auch die heutige Oberfläche bilden, sofern durch Erosionen die überlagernden

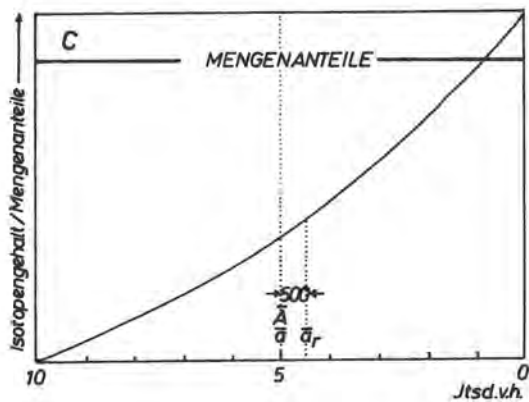
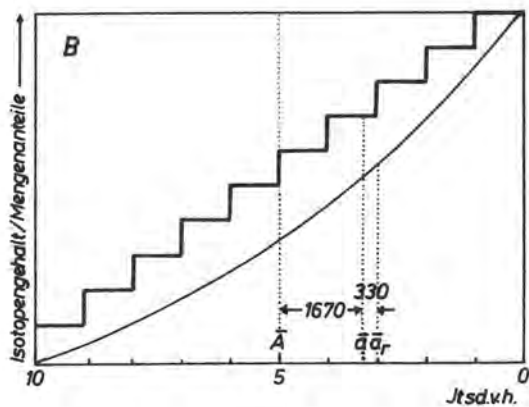
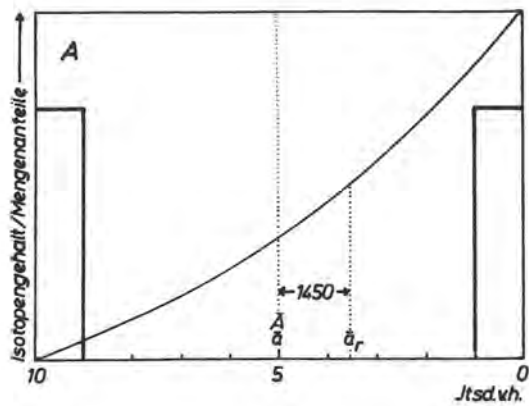


Fig. 8 : Veranschaulichung der Unterschiede zwischen mittlerem Bodenalter \bar{A} , mittlerer Verweilzeit \bar{a} und mittlerer radiometrischer Verweilzeit \bar{a}_r für eine von 10.000 Jahre v. h. bis zur Gegenwart reichenden Bodenentwicklung. Die Zahlen sind Angaben über Zeitdifferenzen in Jahren. Die dünne Linie entspricht dem exponentiellen Abfall der ^{14}C -Konzentration als Folge des radioaktiven Zerfalls, die dicke Linie entspricht den verbliebenen Mengenanteilen an organischer Substanz verschiedener Abschnitte der Bodenentwicklung.

Fall A: Der Mengenanteil vom Anfang und Ende der Bodenentwicklung ist gleich groß, dazwischen verschwindend klein (Hiatus in der Bodenentwicklung).

Fall B: Der Mengenanteil nimmt vom Anfang zum Ende der Bodenentwicklung hin linear zu.

Fall C: Die Mengenanteile sind vom Anfang bis Ende der Bodenentwicklung gleich groß.

Lockersedimente abgeräumt worden sind,

Krustenkalke dieser Art sind zur Ermittlung orientierender Zeitangaben mit Hilfe der ^{14}C -Methode brauchbar (BRINKMANN et al. 1960), falls folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- 1) Die Kruste enthält kein fossiles Karbonat des Muttergesteins. Andernfalls sind die ^{14}C -Scheinalter zu groß. Die Entscheidung, ob solche Karbonate beteiligt sind, läßt sich mit mikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen treffen.
- 2) Die Kruste wurde aus rezemtem Grundwasser gebildet. Die scheinbaren ^{14}C -Alter sind in diesem Fall als Folge des Hartwasser-Effektes (Kap. 7. 4. 1.) um maximal 1300 Jahre größer als die wirklichen. Die Differenz erhöht sich, wenn das Grundwasser ein von Null verschiedenes Alter hatte.
- 3) Die Kruste befand sich in trockener, abgeschlossener Umgebung, sodaß kein Isotopenaustausch mit atmosphärischem CO_2 stattfinden konnte. Die ^{14}C -Scheinalter wären sonst zu klein.

Inwieweit die eine oder andere der aufgezählten Fehlerquellen in Frage kommt, dürfte sich in vielen Fällen mit einer oberflächlichen Begutachtung der Zusammensetzung der Proben und der Geologie ihrer Fundorte entscheiden lassen.

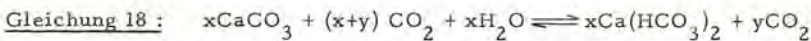
7. 4. Angewandte Hydrogeologie

Die Anwendung der ^{14}C - und ^3H -Methode in der angewandten Hydrogeologie hat nach dem derzeitigen Stand der Entwicklung weniger die Altersbestimmung von Grundwasser als vielmehr die Beantwortung hydrogenetischer Fragen zum Ziel. In ihrem Aussagegehalt mit hydrochemischen Angaben vergleichbar lassen die ^{14}C - und ^3H -Konzentrationen wegen des radioaktiven Zerfalls dieser beiden Isotope darüber hinausgehend zeitliche Unterschiede erkennbar werden. Dies erklärt die Vielseitigkeit der lösbaren Aufgaben, die von der Bestimmung der vertikalen Versickerungsgeschwindigkeit des

Regenwassers (SMITH et al. 1970), den mittleren Verweilzeiten von Karst-
wässern (GEYH & MAIRHOFER 1970), den Fließrichtungen und ^{14}C -Abstands-
geschwindigkeiten von gespanntem Grundwasser (ANDRES & GEYH 1970)
u. a. bis hin zur Untersuchung der Auswirkungen starker Entnahmen auf
die Grundwassererneuerung (GEYH & KUCKELKORN 1969, VOGEL 1970)
dem Erkennen genetischer Zusammenhänge (HANSHAW et al. 1965,
GEYH 1969a) und der Festlegung der Grenzen von Einzugsgebieten reichen.

7.4.1. Methodische Grundlagen

Grundwasser enthält den für die ^{14}C -Analysen benötigten Kohlenstoff in
Form von freier (CO_2) und gebundener Kohlensäure (HCO_3^-). Da der
 CO_2 -Gehalt von Regenwasser mit ca. 6 mg CO_2 /Liter vergleichsweise
gering ist, muß das im Boden in reichlicher Menge vorhandene, von der
Wurzelatmung und Zersetzung rezenter organischer Substanzen stammende
Kohlendioxyd ($\Delta^{14}\text{C} \approx 100\%$ modern, $\delta^{13}\text{C} \approx -25\text{‰}$ - Kap. 6.2.1.) der
Hauptlieferant für das Grundwasser sein. Die Bikarbonat-Bildung erfolgt auf
dessen Sickerweg durch Lösung mariner und fossiler Bodenkalk
($\Delta^{14}\text{C} = \delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$) (MÜNNICH 1957) gemäß



Aus ihr ist zu ersehen, daß ein CO_2 -Überschuß vorhanden sein muß, um
das Bikarbonat in Lösung zu halten. Zwischen x und y, den Mol-Konzent-
rationen an freier und gebundener Kohlensäure, besteht im chemischen
Gleichgewicht die Beziehung $y = K \cdot x^3$, mit K als einer temperatur-
abhängigen Konstanten.

Die ^{14}C -Anfangskonzentration der im Grundwasser gelösten freien und
gebundenen Kohlensäure q ist wegen der Mitwirkung von fossilem Kalk
erwartungsgemäß kleiner als 100% modern (bekannt ist diese hydrochemisch

bedingte Erscheinung unter dem Begriff "Hartwasser-Effekt" MÜNNICH & VOGEL 1959). Das Maß dieser Erniedrigung sollte aus der Wasserhärte ermittelbar sein und durch Umformung der Gleichung 18 in

$$\text{Gleichung 19 : } q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Wasser}}}{-25} \cdot 100 = \frac{x+y}{2x+y} \cdot 100 \text{ [‰ modern]}$$

berechnet werden können. (GEYH & WENDT 1965, PEARSON 1965). Diese auf die MÜNNICHsche Modellvorstellung gestützte Annahme bestätigt sich in der Natur nicht. Rezente Grundwässer zeigen q-Werte, die anscheinend unabhängig von deren Bikarbonat-Gehalt um 85 % modern pendeln. Nur im Karst werden kleinere ^{14}C -Anfangskonzentrationen bis 65 % modern gefunden. Es scheint daher gerechtfertigt zu sein, daß zur Berechnung der ^{14}C -Grundwasseralter ein q-Wert von 85 % modern zugrunde gelegt wird. Das ist gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der scheinbaren ^{14}C -Daten um 1300 Jahre. Werden andere Kriterien zur Kalkulation der ^{14}C -Grundwasseralter festgelegt, finden sich darüber in den Veröffentlichungen Angaben. Insbesondere sind Korrekturen analog zu Gleichung 19 üblich (TAMERS 1967), obgleich inzwischen bewiesen werden konnte, daß sie fehlerhafte Ergebnisse liefern (WENDT et al. 1967). Hinzu kommt die Feststellung, daß die $\Delta^{14}\text{C}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom Bodenkalk meist weit von 0 (‰) abweichen (GEYH 1970b) und damit nicht die bei Ableitung der Gleichung 19 zugrundegelegten Bedingungen erfüllt sind.

7. 4. 2. Anomale Änderungen des ^{14}C -Gehaltes im Grundwasser

Änderungen der ^{14}C -Konzentration der im Grundwasser gelösten Kohlensäure brauchen nicht allein durch den radioaktiven Zerfall des Radiokohlensstoffs verursacht werden. Auch isotopenphysikalische und geochemische Prozesse wie Isotopenaustausch, Vermischungen verschieden alter Grundwässer, Immigration von CO_2 aus dem Erdinnern in den Aquifer u. a. können hierfür verantwortlich sein. Allen diesen Fällen ist aber gemeinsam, daß dann eine Umrechnung der ^{14}C -Konzentration der im Grundwasser gelösten Kohlensäure

in Zeitangaben erschwert, wenn nicht sogar unmöglich ist.

Inwieweit Isotopenaustausch zwischen dem Bikarbonat des Grundwassers und Karbonaten im Aquifergestein in der praktischen Anwendung der ^{14}C -Methode eine Rolle spielt, ist noch immer nicht ganz geklärt. Nach überschlagsmäßigen Berechnungen (MÜNNICH 1968) sollen die bei der Ermittlung der ^{14}C -Grundwasseralter entstehenden Fehler klein bleiben, wenn der mittlere Durchmesser des kalkhaltigen Aquifergesteins wesentlich größer als 0,1 mm ist, also die mittleren K_f -Werte wesentlich größer als 2,5 m/Tag sind. Bei feinkörnigerem Aquifergestein erscheinen die ^{14}C -Grundwasseralter oder die aus ihnen ableitbaren ^{14}C -Abstandsgeschwindigkeiten als zu groß bzw. als zu klein.

Mischungen verschieden alter Grundwässer ergeben scheinbare ^{14}C -Alter, die sich aus ihrer gewichtet-gemittelten Isotopenkonzentration berechnen. Wie schon früher gezeigt (Kap. 7. 3.) entstehen dadurch merkliche Abweichungen zwischen wirklichen (\bar{A}) und radiometrischen (\bar{a}_r) Zeitangaben.

Solche Art von Mischungen können bei der Probenentnahme aus offenen Aquifern mit konstanten Speicherkoeffizienten entstehen, die eine logarithmische Alters-Tiefen-Abhängigkeit (VOGEL 1970) zeigen (Kap. 7. 4. 4. - Gleichung 22). Wird z. B. als Folge starker Entnahme das Grundwasser eines solchen Profils ideal gemischt, ergibt sich zwischen \bar{a}_r und \bar{A} die in

Gleichung 20 :
$$\bar{a}_r = \frac{1}{\lambda} \ln (1 + \lambda \bar{A})$$

angegebene Beziehung. Danach gilt im Zeitbereich bis 8000 Jahre v. h. in ausreichender Näherung $\bar{a}_r \approx \bar{A}$. Mit weiter wachsendem \bar{A} entsteht ein sich schnell erhöhender Abstand zwischen den wirklichen und radiometrischen Altern. Wenn das Grundwasser z. B. an der Aquiferbasis 800.000 Jahre alt, an der Oberfläche aber rezent ist, ergibt sich durch Mischung ein mittleres radiometrisches Alter \bar{a}_r von nur 37.000 Jahren v. h.

Zu einer anderen, schwer zu erfassenden Änderung der ^{14}C -Konzentration der im Grundwasser gelösten Kohlensäure kommt es, wenn in den Aquifer CO_2 aus dem Erdinnern gelangt (VOGEL & EHHALT 1963) Isotopisch ähnliche Auswirkungen zeigen sich, falls das in den Bodenschichten des Einzugsgebietes enthaltene Kohlendioxyd wenigstens teilweise von der Zersetzung von Bodenkalk durch Huminsäuren stammt (z. B. bei Rendzina-Böden). In beiden Fällen liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse wesentlich über den Normalwerten des Grundwassers von -10 bis -18 ‰ und reichen bis $+5$ ‰. Die ^{14}C -Grundwasseralter sind dann immer zu groß.

7. 4. 3. Grundlagen der Tritium-Methode

Tritium (^3H) ist das einzige radioaktive Isotop des Wasserstoffs. Es hat eine Halbwertszeit von 12,3 Jahren. Ebenso wie Radiokohlenstoff wird Tritium durch die kosmische Strahlung erzeugt, weswegen - analog zur ^{14}C -Methode - für die Zeitspanne zwischen 1850 und 1950 eine direkte Datierung des Wassers durchführbar sein sollte (KAUFMANN & LIBBY 1954). In der Praxis stellen sich diesem Verfahren Schwierigkeiten entgegen. Als Folge der Kernwaffen-Experimente hat sich während der letzten 20 Jahre auf der nördlichen Hemisphäre eine beträchtliche Erhöhung der ^3H -Konzentration des Regenwassers bis zum 1000-fachen des ursprünglichen Gehaltes (um 6 T. E.) ergeben (Fig. 9), sodaß die Entnahme unkontaminierter Proben nahezu unmöglich geworden ist. Unterschiede von Bruchteilen einer Tritium-Einheit, die bei der ^3H -Altersbestimmung von Grundwasser nachzuweisen wären, werden von um Zehnerpotenzen größeren Schwankungen, verursacht durch Kontaminationen, überdeckt.

Trotzdem lassen sich mittlere Verweilzeiten des Grundwassers aus den Ergebnissen von Tritium-Analysen ableiten (ERIKSSON 1962), wenn der Verlauf der ^3H -Konzentration des Regenwassers zwischen 1950 und der Gegenwart für das Untersuchungsgebiet bekannt ist und das Ganze als Tracer-Versuch der Natur angesehen wird.

Die Umdeutung der Tritium-Konzentrationen von Grundwässern in Zeitwerte ist allerdings nicht ganz einfach, weil die ^3H -Konzentration des Niederschlagwassers örtlich und jahreszeitlich große Schwankungen aufweist. Sommerregen enthält i. a. mehr Tritium als der Schnee des folgenden Winters, an der Küste und im Flachland werden kleinere ^3H -Gehalte registriert als im Gebirge oder seefernen Festland. Zuverlässige ^3H -Kurven für einen bestimmten Ort sind nur mit langjährigen Beobachtungen zu erhalten, kaum aber durch Extrapolationen. Glücklicherweise reicht zur Lösung praktisch-hydrologischer Probleme meist die Tritium-Kurve der Fig. 9 (MÜNNICH et al. 1967) aus, zumal sich auch die Regenerationszeiten des Grundwassers nicht sehr genau angeben lassen.

Für die Länder der Südhalbkugel, in denen die ^3H -Konzentration des Regenwassers während der letzten beiden Jahrzehnte noch nicht verfolgt worden ist, lassen sich Orientierungskurven ermitteln, sofern für diese Zeitspanne wenigstens der ^{90}Sr -Gehalt der Niederschläge bekannt ist.

Zur Durchführung einfacher ^3H -Analysen werden je nach meßtechnischer Ausrüstung des Tritium-Labors und zu bestimmender Tritium-Konzentration 20 - 2000 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ gebraucht. Kontaminationen der Proben während ihrer Lagerung sind in versiegelten Glasflaschen oder Blechkanistern (Vorsicht! Rostbildung kann die Behälter zerstören) ziemlich ausgeschlossen, dagegen erweisen sich viele Arten von Plastikflaschen gegenüber Wasserdampf als durchlässig. Man kann aber auch bei ihnen die Kontamination klein halten, indem man sie ganz auffüllt. Zur Auswertung von ^3H -Analysen muß wenigstens das Datum der Probenentnahme bekannt sein, da infolge der kurzen Halbwertszeit des Tritiums von nur 12,3 Jahren sog. Zerfalls-Korrekturen notwendig sind. Immerhin nimmt der ^3H -Gehalt mit 1,2 %/Vierteljahr ab.

7.4.4. Anwendungsbeispiele

Die Zahl der Anwendungsbeispiele der ^{14}C - und ^3H -Methode in der

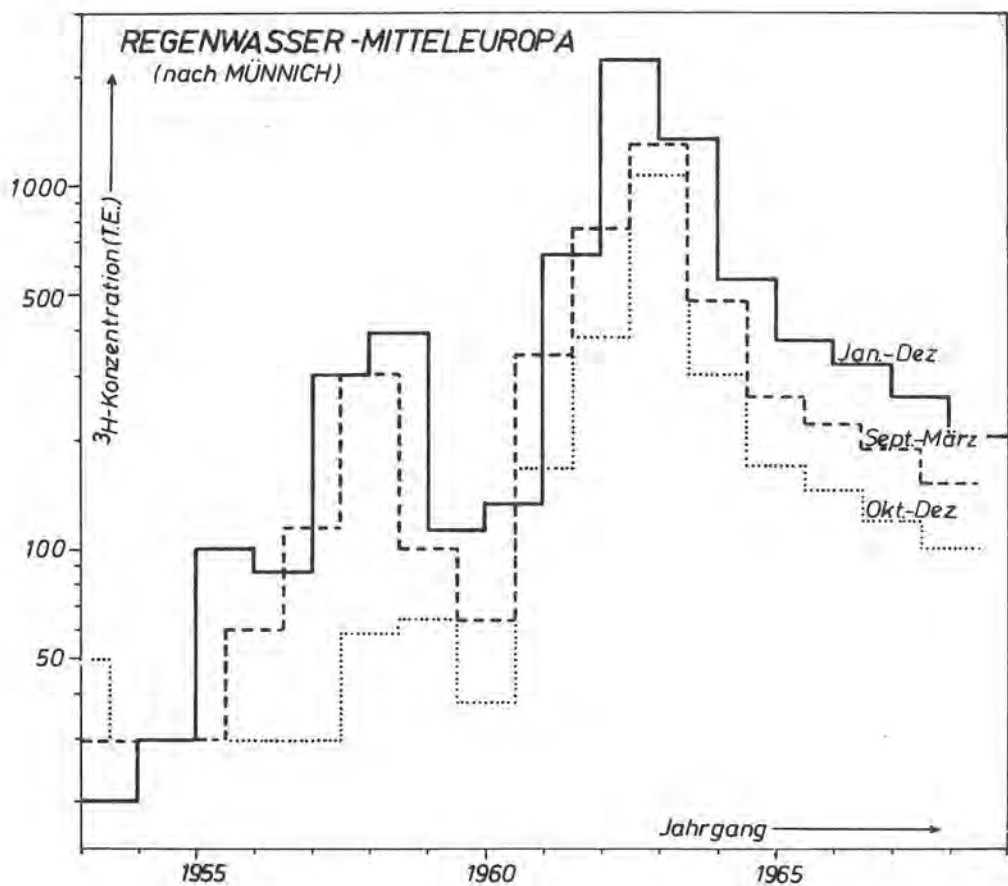


Fig. 9 : Mittlere ^3H -Konzentration des Regenwassers für die Zeitspanne von 1953 bis 1969 in Mitteleuropa für verschiedene Jahresabschnitte (MÜNNICH et. al. 1967). Die Grundwassererneuerung erfolgt in unseren Breiten in etwa zwischen September und März.

praktischen Hydrogeologie ist schon so groß, daß nur einige herausgegriffen werden können. Andererseits ist das Gebiet für eine vollständige Übersicht noch zu jung. Somit wird es bei dem Versuch einer Systematisierung bleiben.

Ausgehend von der Grundwassererneuerung interessiert insbesondere der Versickerungsmechanismus des Regenwassers. Mit Messungen des Tritium-Gehaltes der Feuchtigkeit in Bodenprofilen und Vergleichen zum ^3H -Verlauf des Regenwassers (Fig. 9) läßt sich die vertikale Komponente der Sickergeschwindigkeit des Porenhaftwassers ermitteln. Zusätzlich liefern die relativen Peakverzerrungen, die teilweise durch Dispersions-Effekte verursacht sind, Angaben über den Versickerungsvorgang. So waren Detailuntersuchungen in Sand- und Kalkgestein (SMITH et al. 1970) recht erfolgreich. In Zukunft sind von diesem Verfahren Anwendungen bei der Abgrenzung von Wasserschutzgebieten zu erwarten.

Mit dem Vorgang der Grundwassererneuerung in Zusammenhang zu sehen ist auch die Bestimmung der mittleren Verweilzeiten von Karstwässern aufgrund von ^{14}C - und ^3H -Analysen. Im Gegensatz zu Färbeversuchen soll bei Isotopenstudien die Verweilzeit möglichst groß, mindestens ein Jahr sein.

Im einfachsten Fall bewegt sich das Karstwasser durch die Klüfte wie in einem System kommunizierender Röhren. Die mittlere Verweilzeit läßt sich dann bei vielmonatiger oder mehrjähriger Beobachtung der Beprobungsstellen aus den ^{14}C - und ^3H -Kurven der Fig. 1 und Fig. 9 ableiten.

Im bedeckten Karst ist mit Mischungen verschieden alter Porenwässer zu rechnen, sodaß zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit des Karstwassers V eine andere Modellvorstellung notwendig ist (ERIKSSON 1962). Eine solche existiert für den Fall, daß seine Aufenthaltszeit in den Klüften klein gegenüber der in den Poren ist. Gute Näherungswerte für V erhält man unter der Annahme, daß von dem im Boden befindlichen Porenwasser mit der Isotopenkonzentration B_n jährlich eine

Menge X abfließt und durch neugebildetes Grundwasser der Isotopenkonzentration A_n ersetzt wird. Die Isotopenkonzentration des vermischten Porenwassers B_{n+1} ergibt sich aus

$$\text{Gleichung 21: } B_{n+1} = X \left(A_n + \sum_1^{n-1} A_i (1+X)^{n-1} \right)$$

$\frac{1}{X}$ wird als die mittlere Verweilzeit V definiert; die A_i sind Isotopenkonzentrationen, die für Radiokohlenstoff aus Fig. 1 und für Tritium aus Fig. 9 abgelesen werden. Auf diese Weise sind mittlere Verweilzeiten des Karstwassers von bis zu 80 Jahren (GEYH & MAIRHOFER 1970) bestimmbar.

Unterscheiden sich die nach Gleichung 21 berechneten V -Werte für Radiokohlenstoff und Tritium trifft das ERIKSSONSche Modell nicht zu. Meist liegen dann Mischungen verschiedener Karstwässer vor.

In ungestörten und abgeschlossenen Aquifern kann mit Hilfe von ^{14}C -Analysen die mittlere ^{14}C -Abstandsgeschwindigkeit und Fließrichtung des gespannten Grundwassers bestimmt werden. Voraussetzung ist, daß die Hydro-Isochronen mit den Hydro-Isohypsen parallel verlaufen (VOGEL 1970). Diese Bedingung scheint in abgeschlossenen Aquifern - abgesehen von ihren Randzonen - , oft erfüllt zu sein.

Die Ermittlung der ^{14}C -Abstandsgeschwindigkeit und der Fließrichtung ist mit Hilfe einer linearen Regression möglich. Es werden wenigstens drei ^{14}C -Daten benötigt. Sie müssen zu Proben aus Grundwassermeßstellen oder Brunnen desselben Stockwerkes gehören, deren Lagepunkte

zusammen ein Dreieck bilden (ANDRES & GEYH 1970). Die berechenbaren ^{14}C -Abstandsgeschwindigkeiten mögen zu klein sein, falls das Aquifergestein aus feinkörnigem Kalk besteht (Kap. 7. 4. 2.).

Weichen die Hydro-Isochronen von den Hydro-Isohypsen ab, sind qualitative Aussagen über Änderungen der Abstandsgeschwindigkeiten, über Variationen der K_f -Werte, über den Zufluß anderer Grundwässer o. ä. (Fig. 10) zu erhalten (VOGEL 1970) oder Korrekturen möglich (BERGMANN 1971).

In offenen Aquifern erlauben ^{14}C - und ^3H -Analysen unter günstigen Voraussetzungen eine Abgrenzung der Bereiche, in denen als Folge der Wasserentnahme eine Vermischung des Grundwassers aus verschiedenen Horizonten erfolgt. Dieses Ziel wird mit einer altersmäßigen Gliederung des Grundwasserkörpers und der Bestimmung von Zumischungsraten rezenter Sickerwässer (GEYH & KUCKELKORN 1969) erreicht. Möglicherweise läßt sich dieses Verfahren in Zukunft soweit verbessern, daß auch die Steigerung der Grundwassererneuerungsrate aufgrund der Wasserentnahme quantitativ erfaßbar wird.

Ungestörte offene Aquifer, über deren gesamte flächenmäßige Erstreckung eine Grundwassererneuerung erfolgt, sollten eine ortsunabhängige Alters-Tiefen-Abhängigkeit zeigen (VOGEL 1970). Bei konstantem Speicherkoeffizienten α des Grundwasserleiters müßte das Wasseralter A aus einem Horizont, der in einer Höhe h über der Aquiferbasis liegt, durch

Gleichung 22:
$$A = \frac{\alpha \cdot H}{W} \ln \frac{H}{h}$$

festgelegt sein, wobei H die Gesamthöhe des Aquifers und W die Grundwassererneuerungsrate ist.

Nimmt der Speicherkoeffizient dagegen exponentiell mit der Tiefe ab, wie es im F_e stgestein möglich ist, ergibt sich zwischen dem Wasseralter A und der Wassertiefe d

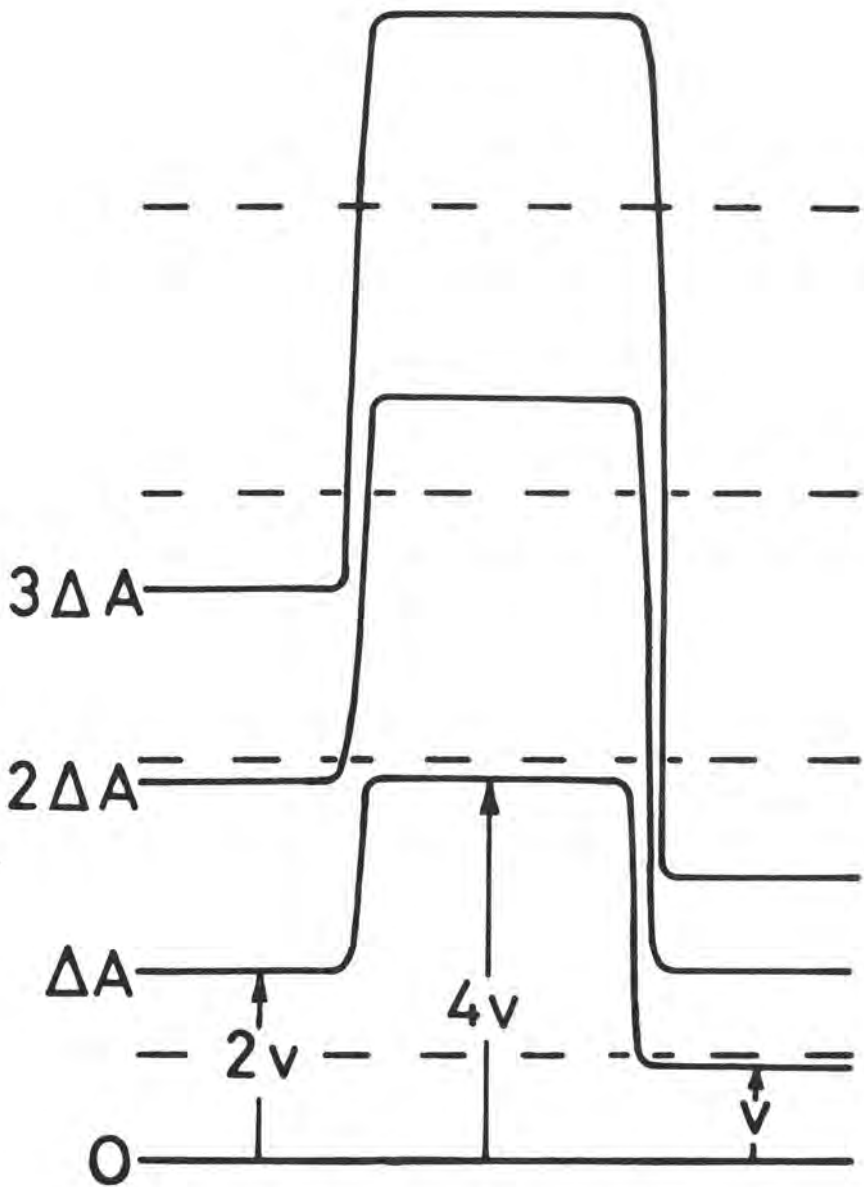


Fig. 10: Verlauf der Hydroisochronen (durchgezogene Linie) und Grundwasserhöhengleichen (gestrichelte Linien) bei gleichgerichtetem Fließen des Grundwassers, aber verschieden großen Abstandsgeschwindigkeiten v , $2v$ und $4v$. ΔA = Zeitintervall

Gleichung 23 :
$$A = \frac{\alpha_0 \cdot d}{W}$$

α_0 ist der Speicherkoeffizient des Aquifers in der Tiefe $d=0$

Die Schwierigkeiten, die sich einer stratigrafisch gesicherten Entnahme von Wasserproben entgegenstellen, verhinderten bisher, überzeugende Beweise für die Richtigkeit dieser Modellberechnungen zu erbringen.

Schlecht ausgeführte oder unbrauchbar gewordene Filterabdichtungen, die Vertikalströmungen im Bohrloch zur Folge haben, lassen sich unter Umständen an einem Tritiumanteil im Tiefengrundwasser erkennen. Durch Zumischung rezenten, tritiumhaltigen Oberflächenwassers sollte sich in der über dem Filter stehenden Wassersäule eine konstante ^3H -Konzentration einstellen. In vielen Fällen mag es allerdings schwer fallen zu entscheiden, ob das Tiefengrundwasser nicht selbst ^3H -haltig ist (MATTHES et al. 1968)

Zum Ursprung von Thermal- (JOB & ZÖTL 1969), Küsten- (HANSHAW et al. 1965, Mineral- und Tiefenwässern, aber auch von Salzsolen (GEYH 1969a) dürfen von ^{14}C - und ^3H -Ergebnissen ebenfalls Hinweise erwartet werden. Am einfachsten ist dabei die Frage zu beantworten, ob Grundwasser eines Alters von weniger als 50 Jahre enthalten ist.

Genetische Fragen spielen bei allen hydrogeologischen Aufgaben, an deren Lösung die ^{14}C - und ^3H -Methode beteiligt ist, eine entscheidende Rolle. Daher ist bei der Planung ebenso wie bei der Auswertung der Isotopenergebnisse solcher Forschungsvorhaben eine enge Zusammenarbeit zwischen Hydrogeologen, Hydrochemikern und Isotopengeophysikern notwendig . Wenn der Hydrogeologe nur die Entnahmestellen angibt und die Ergebnisse der ^{14}C -Analysen entgegennimmt, sind erfahrungsgemäß Fehlinterpretationen wahrscheinlich.

7.4.5. Extraktion von ^{14}C -Proben aus Grundwasser

Jedem Vorhaben, mit ^{14}C - und ^3H -Analysen hydrogeologische Unter-

suchungen zu unterstützen, sollte eine Besprechung im ^{14}C -Laboratorium vorausgehen, in der die zur Lösung des anstehenden Problems notwendige Probenanzahl und die am besten geeigneten Entnahmestellen festgelegt werden. Es ist hierbei wichtig, Angaben über die Lage der Quellen und Bohrungen sowie ihren Ausbau parat zu haben, sofern die Probenentnahme vom ^{14}C -Labor organisiert wird. Gut ausgefilterte Grundwassermeßstellen sind Brunnen mit starker Förderung vorzuziehen, falls auf eine einigermaßen stratigrafisch gesicherte Probenentnahme Wert gelegt werden muß. Bohrungen mit schlecht abgedichteten Filtern tragen die Gefahr in sich, daß durch Vertikalströmungen eine Vermischung von Grundwasser aus verschiedenen Horizonten zustande kommt.

Die ^{14}C -Proben werden aus den Grundwässern durch Extraktion der in ihnen gelösten freien und gebundenen Kohlensäure gewonnen. Als billigstes und einfachstes Verfahren hat sich dafür die Fällungsmethode erwiesen (GLEASON et al. 1969, GEYH 1970 c).

Am Ort der Probenentnahme werden rund 50 Liter klares Grundwasser in einen Behälter gefüllt und unter Vermeidung von CO_2 -Zutritt aus der Luft mit 2 Liter gesättigter, karbonatfreier Barytlauge versetzt. Dazu dienen auf den Behälter aufgesetzte, mit Natriumasbest gefüllte Röhrchen, das der Luft beim Durchströmen Kohlendioxyd und Feuchtigkeit entzieht. Bei hohem Sulfatgehalt der Probe ist obendrein die Zugabe von 100 g Bariumchlorid angebracht.

Zum beschleunigten Absetzen des entstehenden Bariumkarbonats kann ein Zusatz eines organischen Flockungsmittels beitragen (z. B. PRAESTOL der Stockhausen-Chemie). Kontaminationen sind dadurch nicht zu befürchten, weil für die ^{14}C -Analysen nur das Karbonat herangezogen wird. Im unbewegten Zustand sammelt sich der Niederschlag innerhalb von 2-3 Stunden am Boden des Behälters und läßt dann das Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit zu (Vorsicht! Barytlauge ist äußerst giftig). Das abgesetzte BaCO_3 wird nun aufgeschüttelt und dem ^{14}C -Laboratorium - in kleine Flaschen abgefüllt - übergeben.

Nach dieser Methode kann ein Techniker pro Tag maximal 12 ^{14}C -Proben entnehmen.

Falls das zu entnehmende Grundwasser ungelöste Bestandteile enthält, muß mit einigen Tropfen HCl geprüft werden, ob der sich bildende Bodensatz Kalk enthält. Ist dies der Fall, läßt sich eine Filterung des Grundwassers vor der Entnahme der ^{14}C -Probe nicht umgehen.

7. 4. 6. Kontrollwerte für die ^{14}C -Ergebnisse von Grundwasser

^{14}C - und ^3H -Analysen an Grundwässern müssen mit hydrochemischen Untersuchungen Hand in Hand gehen. Besondere Bedeutung kommt der Ermittlung der Gehalte an freier und gebundener Kohlensäure zu, um schon im Gelände entscheiden zu können, ob mit der Extraktion der Kohlensäure aus 50 l Grundwasser die für die ^{14}C -Analyse minimal notwendige Kohlenstoffmenge erhalten wird. Es kommt hinzu, daß diese Angaben eine Abschätzung des q-Faktors (Kap. 7. 4. l.) ermöglichen, der bei der Auswertung wertvolle Hinweise über mögliche Störungen im Kohlensäurechemismus des zu untersuchenden Grundwassers liefert.

Der Gehalt an freier Kohlensäure kann grob durch Titration von 200 ml Wasser mit $n/20$ NaOH auf Farbumschlag von Phenolphthalein ermittelt werden (1ml NaOH $\hat{=}$ 11mg $\text{CO}_2/1 \hat{=}$ 3mg C/l).

Genauer ist die Bestimmung des Gehaltes an gebundener Kohlensäure. Man titriert 100 ml Wasser mit $n/10$ HCl auf Farbumschlag von Methylorange (1ml HCl $\hat{=}$ 61mg $\text{HCO}_3^-/1 \hat{=}$ 13mg C/l. $1^\circ \text{dKH} = 22\text{mg } \text{HCO}_3^-/1$).

Neben diesen Angaben sollten von jeder Probe der pH-Wert und die Wassertemperatur bekannt sein sowie die Ergebnisse der Vollanalyse vorliegen. Hat aus methodischen Gründen auch eine sehr genaue Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erfolgen, ist von je einem Liter Grundwasser eine gesonderte Fällung der Kohlensäure mit Barytlaug durchzuführen.

7.5. Limnologie und Limnogeologie

Die ^{14}C -Anfangskonzentration der im telmatischen bis limnischen Bereich von Gewässern entstandenen, kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Mudden oder sekundär ausgefällter Kalke, wird von folgenden Faktoren bestimmt:

1. dem Hartwassereffekt (Kap. 7.4.1.),
2. dem Alter und der Menge des in den See gelangenden Grundwassers,
3. der mittleren Verweilzeit des Seewassers,
4. dem Isotopenaustausch zwischen dem im Seewasser gelösten Bikarbonat und dem atmosphärischen CO_2 ,
5. der Tiefenzone des Sees, in dem die zu datierende Substanz vorwiegend gebildet wird, und
6. dem Anteil an terrigenen, kohlenstoffhaltiger Substanz und deren Alter.

Zur Umdeutung von ^{14}C -Ergebnissen limnischer Proben müssen daher auch Angaben über die Limnologie und die Wasserbilanz der Gewässer vorliegen, aus denen die Proben stammen.

Seewasser

Zur Abschätzung der ^{14}C -Konzentration eines rezenten, limnischen Sedimentes, die für ihre radiometrische Altersbestimmung notwendig ist, reicht meist schon eine ^{14}C -Analyse an der im oberflächlichen Seewasser gelösten freien und gebundenen Kohlensäure aus. Wird ein ^{14}C -Gehalt größer als 85 % modern gemessen, ist das Seewasser rezent (Kap. 7.4.). Genauere Angaben über seine mittlere Verweilzeit sind mit dem ERIKSSON-schen Modell (Gleichung 21 - Kap. 7.4.4.) zu erhalten, das sich dabei auf die Schwankungen der ^{14}C - und ^3H -Konzentration als Folge des Kernwaffeneffektes stützt (ERIKSSON 1962). Mit ^{14}C - und ^3H -Analysen von Seewasser aus verschiedenen Tiefen läßt sich entscheiden, ob ein meromiktischer See vorliegt, bzw. welche Schichten in den letzten Jahren von der Vollzirkulation erfaßt wurden. Auch die Existenz oberirdischer und unterirdischer Zuflüsse wird auf diese Weise erkennbar. Die Aufstellung einer genauen Wasser-

bilanz ist hingegen mit den Isotopenuntersuchungen allein nicht möglich.

Limnische Sedimente

Die ^{14}C -Altersbestimmung limnischer Sedimente steht oft in Zusammenhang mit pollenanalytischen oder paläoklimatischen Untersuchungen. Sie ergänzt aber ebenso oft wissenschaftliche Arbeiten über Veränderungen limnischer Prozesse, speziell der Sedimentation, im Laufe des späten Pleistozäns und des Holozäns. Neuerdings wird mit ^{14}C -Analysen auch die als Folge der anthropogenen Aktivität bedingte Verschmutzung von Seen studiert. Die aufgrund der verstärkten Eutrophierung entstehenden größeren Mengen organischer Sedimente sind vom Kernwaffeneffekt beeinflusst und daher auf Jahre genau datierbar (Kap. 3.2.3.).

Die ^{14}C -Anfangskonzentration feindetritischer Mudden ohne terrigenen Anteil sollte, sofern das Seewasser - wie bei flachen Seen - nur eine geringe Verweilzeit hat und vom Regen- und rezemtem Grundwasser stammt, bei 85 % modern liegen (Hartwassereffekt - Kap. 7.4.1.). Wegen des raschen Isotopenaustausches zwischen atmosphärischem CO_2 und dem Bikarbonat des Seewassers kommt es aber zu einer Erhöhung des Q -Faktors, die bis an 95 % modern heran reicht. Entsprechend sind die scheinbaren ^{14}C -Alter der Feindetritus-Fraktion um 1300 bis 600 Jahre größer als die wirklichen. Diese Korrekturwerte unterscheiden sich von See zu See und ändern sich außerdem im Laufe geologischer Zeiträume. Trotzdem dürfen ^{14}C -Daten von Feindetritus-Proben desselben Sees in ihrer relativen Alterssequenz als zuverlässig angesehen werden. Bei der Korrelation solcher ^{14}C -Daten mit der ^{14}C -Zeitskala ist jedoch Vorsicht geboten (GEYH et al. 1970).

Feindetritische Proben sind nach ihrer Entnahme in zweierlei Hinsicht auf ihre Eignung für die ^{14}C -Altersbestimmung zu überprüfen:

- 1) ob sie vorwiegend aus terrigen-organischer Substanz bestehen. In diesem Fall stimmen die scheinbaren ^{14}C -Alter i. a. mit den wirklichen überein und die o. g. Korrekturen entfallen. Die Prüfung

verlangt eine genaue Untersuchung der Mikroreste oder eine $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmung (Kap. 6. 2. 1.).

- 2) ob wesentliche Mengen umgelagerten, kohlenstoffhaltigen Materials enthalten sind, was gerade in flachen Seen oft vorkommt. Zur Beantwortung dieser Frage sind mikroskopische Untersuchungen notwendig.

Organische Makroreste aus Mudden sind in Fraktionen terrigenen und limnischen Ursprungs zu teilen. Bei Grobdetritus- und Torfmudden sollte dabei gleichzeitig umgelagertes, älteres, organisches Material abgetrennt werden. Die ^{14}C -Alter der terrigenen Fraktion sind ohne Korrekturen verwendbar, wohingegen sich die ^{14}C -Ergebnisse der limnischen Fraktion als ^{14}C -Scheinalter repräsentieren, die den am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Einschränkungen, insbesondere bezüglich des Hartwasser-effektes, unterliegen.

Der Kalk in Mudden ist für eine ^{14}C -Altersbestimmung wenig geeignet. Falls er nicht klastischen Ursprungs und dann gar nicht datierbar ist, darf seine Entstehung limnischen Prozessen zugeschrieben werden. Aufgrund von CO_2 -Entzug aus dem Seewasser durch Assimilation und infolge von Erwärmung kommt es vorwiegend in den obersten Wasserschichten und während der Sommermonate zur Ausfällung von Karbonaten. In ausreichend tiefen und zumindestens zu dieser Zeit nicht voll zirkulierenden Seen wird ihr ^{14}C -Gehalt daher im stärksten Maße von dem Isotopenaustausch zwischen dem Bikarbonat des Seewassers und dem atmosphärischen CO_2 bestimmt und unterliegt entsprechenden Schwankungen. Entgegen den Erfahrungen mit der feindetritischen Fraktion weichen die scheinbaren ^{14}C -Alter des Kalkes der limnischen Mudden von den wirklichen ohne Systematik um 0-1300 Jahre voneinander ab. Die Folge ist, daß die scheinbaren ^{14}C -Alter von limnischen Karbonaten in Sedimentprofilen gestörte Sequenzen aufweisen können. (GEYH et al. 1970).

Kalkkrusten, die durch Austrocknung von Seen entstehen, ergeben wirkliche ^{14}C -Alter, wenn nachträglicher Isotopenaustausch mit atmosphä-

rischem CO_2 ausgeschlossen ist (Kap. 7. 4.).

Muschelschalen und Schneckengehäuse

Für die scheinbaren ^{14}C -Alter der feindetritischen Fraktion, der Süßwasser-
muschelschalen und -schneckengehäusen gelten dieselben Einschränkungen. Allerdings kommt bei Muscheln hinzu, daß ihr Alter nicht mit dem der Fundschicht übereinzustimmen braucht, da sich die Tiere eingewöhlt haben können. Schneckengehäuse liefern indessen den wirklichen ^{14}C -Altern entsprechende Werte, sofern sich die Tiere ausschließlich von Pflanzen ernährt haben, die ihren CO_2 -Bedarf aus der Atmosphäre decken.

Mögliche Verkleinerungen der scheinbaren ^{14}C -Alter durch Isotopenaustausch sind mit getrennten ^{14}C -Untersuchungen der Innen- und Außenschichten möglichst guterhaltener Exemplare von Muschelschalen und Schneckengehäusen erkennbar, wenngleich auch kaum quantitativ zu erfassen.

7. 6. Speläochronologie

^{14}C -Untersuchungen an Kalksinter liegen am Rande der geowissenschaftlichen Forschung, obwohl sie detaillierte Einblicke in das paläoklimatische Geschehen des Fundgebietes gestatten (FRANKE & GEYH 1970). Wachstumsphasen von z. B. Stalagmiten fallen nämlich mit Perioden intensiver Vegetation zusammen, weil die zur Entstehung der Kalklösung notwendige Kohlensäure hauptsächlich organogenen Ursprungs ist. Klimawechsel, aber auch nur Schwankungen, lassen sich deshalb mit Untersuchungen an Kalksinter erfassen.

Zum anderen helfen ^{14}C -Analysen an Kalksinter, unser Wissen über den Kohlensäure-Chemismus von Karstwässern zu erweitern. Er stellt aber den Ausgangspunkt der auch wirtschaftlich bedeutsamen ^{14}C -Altersbestimmung an Grundwasser dar (Kap. 7. 4. 1.).

Beide - Kalksinter- und Grundwasserentstehung - unterliegen derselben chemischen Grundgleichung (Gleichung 18), selbst ihre ^{14}C -Ausgangskonzentrationen stimmen mit rund 85 % modern überein. ^{14}C -Analysen an Kalksinter weisen jedoch gegenüber solchen an Grundwasser einige Vorzüge auf, wenn es um die Klärung methodischer Fragen geht:

- 1) Mischungen verschieden alter Proben, die bei Grundwasser im Aquifer möglich sind, entfallen.
- 2) Aufgrund der Feinschichtung von Höhlensinter ist eine stratigraphisch gesicherte Probenentnahme leicht möglich.
- 3) Kompakte Kalkablagerungen sind gegen Isotopenaustausch wenig anfällig, wohingegen diese Frage für das im Grundwasser gelöste Bikarbonat noch offen ist (Kap. 7. 4. 2.).

Bei der Probenentnahme sollte zur Regel gemacht werden, von jeder genau eingemessenen Fundstelle vor und nach der Entnahme des Höhlensinters Fotos aufzunehmen. Außerdem muß untersucht werden, ob das datierende Kalksintergebilde noch aktiv ist, welche Mächtigkeit die Deckschichten über der Fundstelle haben und welcher Art die Vegetation an der Erdoberfläche ist.

Zur Lagerung von Kalksinterproben werden trockene Räume empfohlen.

Stalagmiten

Von den vorkommenden Arten von Kalksinter eignen sich zylindrische Stalagmiten, sog. Kerzenzapfen, am besten zur ^{14}C -Datierung. Infolge ihrer Bildungsbedingungen wachsen sie unabhängig von lokalen Einflüssen in haubenförmig gekrümmten Schichten von unten nach oben - im Gegensatz zum radialen Zuwachs der Bäume (Fig. 11 FRANKE 1966). Lange Exemplare sind besonders günstig, da sie entweder sehr lange Zeiträume (mehr als 10.000 Jahre) oder große Sedimentationsraten repräsentieren. Beides ist für die ^{14}C -Analysen vorteilhaft, weil die Proben aus den Kernzonen in Form von ca. 1-2 cm dicken Scheiben entnommen werden. Der Schichtenzuwachs ist in Mitteleuropa für holozäne Stalagmiten

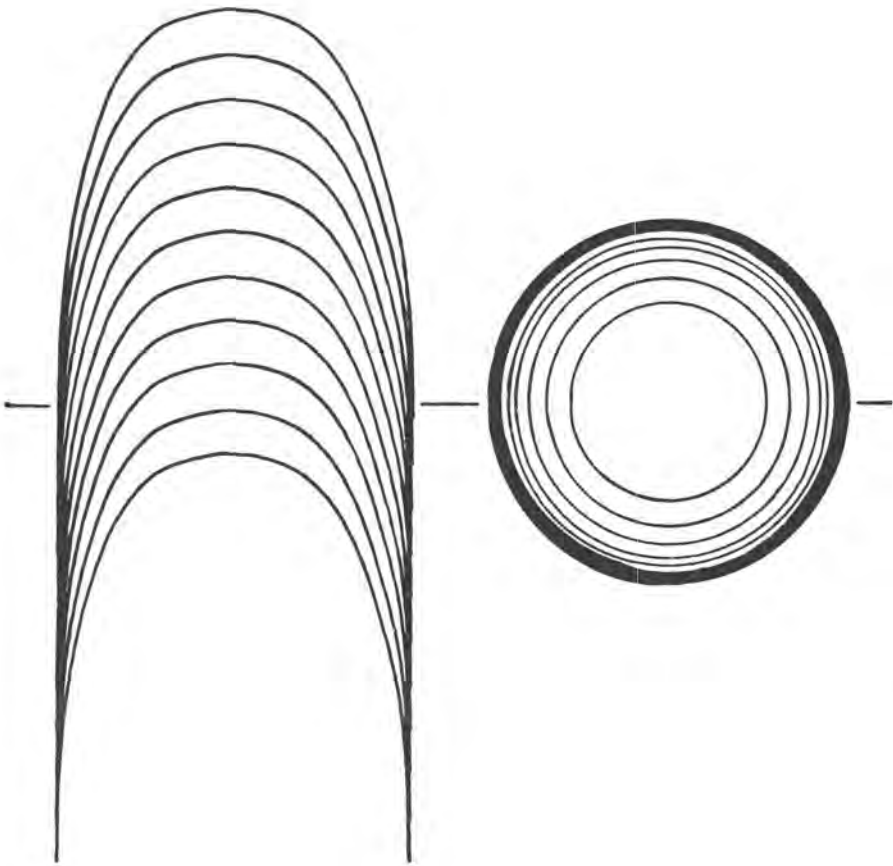


Fig. II : Längs- und Querschnitt eines Stalagmiten. Das Wachstum erfolgt durch Bildung haubenförmiger Schichten.

mit 1cm/Jahrhundert, für interstadiale Kerzenzapfen mit 1mm/Jahrhundert anzunehmen (GEYH & FRANKE 1970). Die 1 cm dicken Probenscheiben stellen demnach Wachstumszeiten von 100 bzw. 1000 Jahren dar, die in derselben Größenordnung liegen wie die zu erwartenden Standardabweichungen.

Die Auswahl der Stalagmiten für die ^{14}C -Analyse gestaltet sich einfacher, wenn man weiß, daß sich holozäne Bildungen in der überwiegenden Zahl als lange, dünne Kerzenzapfen - in Abhängigkeit von der verfügbaren Sickerwassermenge - zeigen. Die in den Interstadialen gebildeten Stalagmiten sind dagegen meist viel massigere, dickzylindrische und oft kaskadierte Bodenzapfen. Die Stellen für die Entnahme der Probenscheiben legt man fest, nachdem man sich von dem gleichmäßigen oder ungleichmäßigen Aufbau der Stalagmiten überzeugt hat. Dazu ist ihre Halbierung in der Längsachse und Betrachtung der Schnittflächen notwendig.

Von in Sinterbecken gefundenen Stalagmiten mit korrodiertem Sockel können infolge von Isotopenaustausch nur zu kleine scheinbare ^{14}C -Alter erwartet werden.

Wand- und Bodensinterdecken, Stalaktiten

Wand- und Bodensinterdecken sind für die genauere ^{14}C -Datierung weniger geeignet. Die gegenüber den Stalagmiten wesentlich geringere Sedimentationsrate bedingt, daß mit ^{14}C -Analysen dieser Probenarten nur orientierende Zeiteinstufungen, wie z. B. die Unterscheidung zwischen interstadialem und postglazialern Kalksinter, möglich sind. Auch Stalaktiten sind nicht besonders günstige Datierungsobjekte. Sie haben einen so komplizierten, von der Form der Höhlendecke abhängigen Aufbau, daß eine Zuordnung bestimmter Probenabschnitte zu speziellen Entwicklungsepochen nahezu unmöglich erscheint. Doch dürfen auch hier wenigstens grobe zeitliche Festlegungen von den ^{14}C -Analysen erwartet werden.

Höhlenperlen

Höhlenperlen sind ebenso gut wie Stalagmiten "datierbar", wenn

1. ihr Kern aus karbonatfreiem Material besteht und
2. die "Kalklösung" (Karstwasser) einen nur kurzen Sickerweg von der Oberfläche her hat.

Ist wenigstens die zweite Bedingung erfüllt, kann man sich mit der manuellen Ablösung der äußeren Schichten für die ^{14}C -Analyse geeignetes Probenmaterial beschaffen, sofern ausreichend Höhlenperlen zur Verfügung gestellt werden.

Für die Deutung ihrer scheinbaren ^{14}C -Alter muß man wissen, daß die Nester von Höhlenperlen ein breites Altersspektrum aufweisen können.

Grundlagenwissenschaftlich wertvolle Proben

Für die Beantwortung grundlagenwissenschaftlicher Fragestellungen, im Hinblick auf die ^{14}C -Datierbarkeit von Kalksinter und Karstwasser, werden in Karsthöhlen entstandene, sekundäre Kalkablagerungen gesucht, deren Alter sicher kleiner als 200 Jahre ist, die aber vor 1960 geborgen sein müssen. Später entnommene, rezente Höhlensedimente lassen wegen der durch den Kernwaffeneffekt bedingten Erhöhung der ^{14}C -Konzentration in der Biosphäre und Atmosphäre (Kap. 3. 2. 3.) kaum noch eine sichere Deutung ihrer ^{14}C -Ergebnisse zu.

Sehr begehrt ist Kalksinter, der datierbare Substanzen wie Knochen, Holzkohle, Holz u. ä. einschließt. In solchen Fällen sollten alle Arten von datierbaren Substanzen desselben Fundortes entnommen und ^{14}C -datiert werden.

Wertvoll kann auch die ^{14}C -Untersuchung farbig gebänderter, gemasierter oder ähnlich markierter Kalksinterschichten sein, die in mehreren Höhlen vorhanden sind. Beispiele hierfür sind Schwärzungen, die vom Rauch der Lagerfeuer während Besiedlungsphasen oder von Tuffschichten stammen.

7. 7. Meteorologie und Ozeanografie

^{14}C -Analysen am im Wasser der Ozeane gelösten Bikarbonat und am Kohlendioxyd der Strato- und Troposphäre haben wesentlich zum Verständnis der komplizierten Mischungsprozesse zwischen diesen Kohlenstoffreservoirien beigetragen (NYDAL 1968). Als wichtigste Ergebnisse sind die mittleren Aufenthalts- bzw. Übergangszeiten des CO_2 von einem Reservoir zum anderen anzusehen. Analoge Tritiumanalysen haben entsprechende Angaben über die Bewegungen der Wassermolekel geliefert.

Für die Deutung dieser ^{14}C - und ^3H -Ergebnisse waren Modellberechnungen notwendig, in denen die Stratosphäre, Troposphäre, die Biosphäre, das Ozeanwasser oberhalb bzw. unterhalb der Thermokline als einzelne, in sich geschlossene Körper angesehen wurden. In jedem Fall erwies sich eine zusätzliche Trennung in der nördlichen und südlichen Hemisphäre zugehörige Körper als vorteilhaft. Die vorliegenden Veröffentlichungen zu diesem Thema sind so umfangreich und die mathematischen Ausführungen derart kompliziert, daß hierfür in diesem Heft kein Platz bleibt.

Ozeanografie

In den mit ^{14}C -Analysen am Meerwasser parallel durchgeführten Modellberechnungen wurden die Ozeane ursprünglich als durch die Thermokline geteilte Einzelkörper angenommen (CRAIG 1957a). Die in der letzten Zeit beträchtlich gestiegene Zahl an diesbezüglichen ^{14}C -Meßergebnissen zeigt indessen, daß die Ozeane doch besser als in sich geschlossen, zumindestens was die Wassermischung betrifft, anzusehen sind (CRAIG 1969a). Die vertikale Wanderungsgeschwindigkeit des Radiokohlenstoffs wird mit rund 7m/Jahr abgeschätzt, gestützt auf die in Tiefen von einigen tausend Metern festgestellte Konstanz der ^{14}C -Konzentration. Sie soll durch ein stationäres Gleichgewicht zwischen dem Zerfall und dem Nachschub des Radiokohlenstoff von der Oberfläche her bedingt sein. Die Größe der betrachteten

Reservoirs und die Vielzahl der noch zu ungenau bekannten Parameter läßt erwarten, daß diese Vorstellung in den nächsten Jahren erneut revidiert werden muß.

Die praktische Bedeutung von ^{14}C -Analysen an Ozeanwasser wurde bei der Untersuchung der Genese von rezenten Schwermetallablagerungen im Roten Meer demonstriert. Mit zusätzlich durchgeführten δD -, $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen war es möglich, die Herkunft und das Alter der bei der Salzausfällung beteiligten heißen Salzlaugen (hot brines) zu ermitteln (CRAIG 1969b).

Meteorologie

Langjährige, auf verschiedenen Breitengraden durchgeführte Beobachtungen der ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen und troposphärischen Kohlendioxyds haben eine Abschätzung der mittleren Verweilzeiten der CO_2 -Molekel in verschiedenen Bereichen ermöglicht. Sie betragen z. B. für die nördliche Tropo- und Stratosphäre 2 bzw. 5-10 Jahre. Ähnliche Werte werden für die mittlere Übergangszeit eines CO_2 -Molekels von der nördlichen zur südlichen Halbkugel angegeben (NYDAL 1968, NYDAL & LÖVSETT 1970).

Die Nützlichkeit von ^3H -Analysen bei meteorologischen Studien wurde mit Untersuchungen über die Ursachen der Entstehung von Zyklonen bestätigt. Aus den unterschiedlichen Tritium-Konzentrationen des Wassers im Auge und am Rand solcher Wirbelstürme ließ sich eine Energiebilanz aufstellen (ÖSTLUND 1965).

Die Sammlung des atmosphärischen CO_2 für ^{14}C -Analysen erfolgt i. a. mit Molekularsieben oder mit Natronlauge-gefüllten Flachbecken.

7.8. Umweltschutz

In den letzten Jahren haben Industrialisierung und Zivilisation zu einem rapiden Anstieg der Verschmutzung der Atmosphäre und Hydrosphäre geführt. Die Folgen zeigen sich überall in der Natur, dabei ist das Ende

dieser unheilvollen Entwicklung noch nicht abzusehen. Erste Schutzmaßnahmen erwiesen sich viel zu oft als unwirksam, vor allem weil über die bestimmenden Einflußfaktoren und ihre Auswirkungen auf die natürlichen Prozesse nur unvollständige Angaben vorliegen.

Sicher ist bisher erwiesen, daß die Verbrennung von Kohle und Erdöl mit zu den wichtigsten Verschmutzungsquellen gehört. Die Verteilung großer Mengen ^{14}C -freien Kohlenstoffs in Form von Kohlendioxyd und Ruß eröffnet damit die Möglichkeit, gewisse Verschmutzungsprozesse mit Hilfe von ^{14}C -Analysen zu verfolgen. Wahrscheinlich werden sich in naher Zukunft auch für ^3H -Gehaltsbestimmungen ähnliche Aufgaben für den Umweltschutz finden lassen.

Atmosphäre

Die Bedeutung der ^{14}C -Methode für den Umweltschutz zeigte sich schon vor Jahren, als erkannt wurde, daß die um mehrere hundert Jahre zu großen scheinbaren ^{14}C -Alter von an der Autobahn gewachsenen Sträuchern durch die Assimilation des von den Auspuffgasen der Autos stammenden ^{14}C -freien Kohlendioxyds verursacht werden. In der Natur war derselbe Effekt in Gegenden zu studieren, wo große Mengen vulkanischen CO_2 entweichen (CHATTERS et al. 1969).

Festland

Umweltbeeinflussungen auf dem Festland z. B. , durch übermäßige Ablagerung von Ruß- oder Kalkstaub, wurden bisher nicht mit ^{14}C -Analysen verfolgt. Doch werden sich sicher Probleme finden lassen, für deren Lösung sich Isotopenanalysen als beste Methode anbieten. Die Natur liefert mit dem Isotopenaustausch zwischen dem atmosphärischen Kohlendioxyd und dem Karbonat von Kalkschalen, Knochen, Kalkkrusten, Kalksintern u. a. einen Modellfall.

Hydrosphäre

Organische Industrieabfälle in Fluß-, Grund- und Seewasser sind im Gegensatz zu natürlichen Verschmutzungen dieser Art meist nicht biologisch abbaubar und daher so störend. Bisher wurden oft nur die Mengenteile dieser Komponenten durch Aufspaltung in eine alkohol- und eine chloroform-lösliche Fraktion der von Aktivkohle aus dem Wasser abgefangenen Fremdstoffe bestimmt. Nun lassen ^{14}C -Gehaltsbestimmungen auch genetische Rückschlüsse zu (ROSEN & RUBIN 1965). Noch erweist sich allerdings die Auswertung als kritischster Punkt dieses Verfahrens, da die Einflüsse durch Fotosynthese, Fraktionierungen bei der ^{14}C -Probenentnahme aus vielen Kubikmetern Wasser, unterschiedliche ^{14}C -Konzentrationen gleichalter, organischer Stoffe als Folge verschiedenartiger Herstellungsverfahren u. a. nur schwer gegeneinander abwägbar sind. Langdaueruntersuchungen an denselben Entnahmestellen sollten aber Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, die eine rechtzeitige Feststellung geringster Änderungen in der Zusammensetzung der organischen Verschmutzungskomponenten sicher stellen.

Indirekte Auswirkungen von Verschmutzungen in Süßwasserseen, die sich in einem explosionsartigen Anwachsen der Bildung limnischer Sedimente widerspiegeln, lassen sich mit ^{14}C -Analysen relativ leicht studieren. Die nach 1950 entstandenen Mudden sind vom Kernwaffeneffekt beeinflusst und daher unter günstigen Umständen auf Jahre genau datierbar (Kap. 7. 5.),

7. 9. Abschlußbetrachtungen

Mit der Beschreibung der wichtigsten Anwendungsgebiete der ^{14}C -Methode und der ihnen innewohnenden Datierungsprobleme sollte dem Geologen, Geographen, Hydrogeologen, Bodenkundler, Archäologen und den Studenten dieser Fachrichtungen eine Vorstellung vermittelt werden, wie kompliziert oder wie einfach sich ihre Aufgabe im Hinblick auf die Auswahl der Proben, ihre Entnahme und die Deutung der ^{14}C -Ergebnisse gestalten wird. Das Ziel dieses Abschnittes ist als erreicht anzusehen,

wenn der Probeneinsender erkennt, daß die Zusammenarbeit mit dem ^{14}C -Laboratorium in jedem Fall von Vorteil ist, weil die Erfahrung bei der Anwendung der ^{14}C -Methode eine große Rolle spielt. Mag sich mancher darüber auch erhaben fühlen, der direkte Kontakt zum ^{14}C -Laboratorium ist stets zu empfehlen, und sei es auch nur, um mit den Angaben über die Analysendauer, die minimale Probengröße, die mögliche Datierungsgenauigkeit u. ä. Zeit und Kosten bei der Probenentnahme zu sparen.

8. AUFWAND DER ^{14}C - UND ^3H -MESSTECHNIK

Technische Detailbeschreibungen von Präparations- und Meßapparaturen für ^{14}C - und ^3H -Proben mit Erläuterungen des physikalischen und chemischen Ablaufes der Arbeitsvorgänge sind in vielen geowissenschaftlichen Lehr- und Handbüchern (z. B. HAMILTON 1965) als auch Journalen (speziell RADIOCARBON) zu finden. Mit Rücksicht auf den Umfang dieses Buches und seiner Themenstellung sollte es daher ausreichend sein, die Vor- und Nachteile der heute in der Praxis gebräuchlichen Meßverfahren zu beschreiben und eine Vorstellung über den Aufwand von ^{14}C - und ^3H -Analysen zu vermitteln.

8.1. Vor- und Nachteile verschiedener Low-Level-Meßverfahren

Die geringen ^{14}C - und ^3H -Konzentrationen natürlicher Stoffe, die Vielfalt ihrer Zusammensetzungen, die Begrenztheit der oftmals beschaffbaren Probenmengen sowie die geringe Reichweite der beim radioaktiven Zerfall von Tritium und Radiokohlenstoff emittierten β -Strahlen erfordern eine spezielle radiometrische Meßmethodik, die unter dem Begriff Low-Level-Technik bekannt geworden ist. Sie umfaßt sowohl die aufwendigen Präparations- als auch Meßverfahren.

Von den verschiedenen, verwendbaren Detektor-Systemen haben sich in der Praxis nur zwei - das Proportionalzählrohr und der Flüssigkeits-Szintillationszähler - durchsetzen können.

Bezogen auf die ^{14}C -Datierung bietet das Proportionalzählrohr-Verfahren gegenüber dem Flüssigkeits-Szintillations-Verfahren den Vorteil hoher Meßempfindlichkeit verbunden mit geringen Anforderungen an die Probengröße, eines größeren Datierungsbereiches (also höheren Maximalalters), oft kleineren präparativen Aufwandes für die Proben und bei Eigenentwicklung der Apparaturen eine nicht unbeträchtliche Einsparung von Investitionskosten.

Dem steht die Überlegenheit des Flüssigkeits-Szintillations-Verfahrens gegenüber, kommerziell mit einem guten Servicenetz eingeführt zu sein, und damit geringere Ansprüche an die Ausbildung und Erfahrung des technischen Bedienungspersonals zu stellen. Hinzu kommt ein kleinerer Platzbedarf für die Aufstellung der Apparaturen und die Lagerung schon präparierter Proben sowie kürzere Wartezeiten bis zur Messung nach der chemischen Bearbeitung wegen des Wegfalls des Radonproblems.

Wägt man die Vor- und Nachteile beider Methoden gegeneinander ab, erweist sich das Flüssigkeits-Szintillations-Verfahren als dem Proportionalzählrohr-Verfahren ebenbürtig, wenn - wie es z. B. fast immer bei geologischen Forschungen der Fall ist - die Beschaffung großer Proben ohne Schwierigkeiten möglich ist, und, vor allem, eine gut eingerichtete, mechanische und elektronische Werkstatt nebst versiertem Personal fehlen. Das Proportionalzählrohr-Verfahren ist überlegen, wenn - wie es bei aus der Hydrogeologie, Tiefseeforschung, Archäologie kommenden Proben die Norm ist - begrenzte Materialmengen vorliegen und eine große Datierungs-genauigkeit gefordert wird.

Dieses Bild verschiebt sich etwas bei Tritiummessungen. Konzentrationen von > 70 T. E. lassen sich mit dem Flüssigkeits-Szintillationszähler einfacher und billiger messen. Im ^3H -Konzentrationsbereich zwischen rund $2-70$ T. E. sind beide Meßverfahren arbeitsmäßig gleichwertig, doch besteht beim Flüssigkeits-Szintillations-Verfahren wegen der notwendigen Anreicherung der Proben eine zusätzliche Fehlerquelle, u. a. auch im Hinblick auf mögliche Kontaminationen. Bei noch kleineren Tritiumkonzentrationen gibt es für die Proportionalzählrohr-Messung bisher keine Alternative.

8.2. Arbeitsmäßiger und finanzieller Aufwand

Über den arbeitsmäßigen und materiellen Aufwand von ^{14}C - und ^3H -Analysen gibt Tabelle 5 Aufschluß. Die Angaben sind Erfahrungswerte, die für moderne Anlagen gelten und daher im Einzelfall nicht zuzutreffen brauchen. Insbesondere unterscheiden sich die Leistungen der verschiedenen Laboratorien stark voneinander.

Tab. 5: Angaben zum Aufwand der ^{14}C - und ^3H -Meßtechnik

	Proportionalzählrohr- Verfahren	Flüssigkeits-Szintilla- tions-Verfahren
A. ^{14}C-Messung		
<u>Investitionskosten:</u>		
Meßanlage		
kommerziell	DM 75.000	DM 50.000 bis 70.000
Eigenbau	DM 25.000 bis 250.000	
Präparationsanlage		
kommerziell		DM 75.000
Eigenbau	DM 4.000 bis 8.000	DM 8.000
Platzbedarf(minimal) 2 Räume		1 Raum
<u>Analysenaufwand/Probe:</u>		
Bearbeitungsdauer		
(method. bedingt)	1 - 8 Wochen	1 Woche
Präparierungszeit	1 - 8 Stunden	4 - 8 Stunden
Meßzeit		1 - 2 Tage
Kosten		
kommerziell	DM 400 - 650 (nach jährl. eingereichter Proben- zahl gestaffelt)	
mit Eigenbau(incl. Amort.) DM 170 - 1500		
<u>Leistung:</u>		
Erreichte Maximalalter	70.000 B. P.	50.000 B. P.
Min. Kohlenstoffmenge	0,04 g	0,5 g
übliche Kohlenstoffmg.	3 - 5 g	10 - 20 g
B. ^3H-Messung		
<u>Investitionskosten (zusätzlich)</u>		
Anreicherungsanlage(elektrolytisch)	DM 10.000	
für ^3H -Konzentrationen ≤ 2 T. E.		~ 100 bis 400 T. E.
Platzbedarf	1 Raum	
<u>Analysenaufwand/Probe:</u>		
Bearbeitungsdauer		
(method. bedingt)	≥ 2 T. E. : 1 Tag	> 100 T. E. : 1 Tag
	< 2 T. E. : 10 Tage	≥ 2 T. E. : 10 Tage
Präparationszeit	≥ 2 T. E. : 1-2 Stunden	> 100 T. E. : 0,5 Stunden
	< 2 T. E. : 2-3 Stunden	≥ 2 T. E. : 1-2 Stunden
Meßzeit	5-30 Stunden	
Kosten		
(bei Eigenbau incl. Amort.)	≥ 2 T. E. DM 40-150	> 100 T. E. DM 10-20
	< 2 T. E. DM 60-200	≥ 2 T. E. DM 60-150
<u>Leistung:</u>		
Nachweisgrenze		
ohne Anreichg.	1,5 T. E.	> 100 T. E.
mit Anreichg.	0,1 T. E.	$\geq 2-10$ T. E.
Probenmenge (H_2O)		
ohne Anreichg.	5-15 ml	5-15 ml
mit Anreichg.		200-2000 ml

9. ANDERE RADIOMETRISCHE METHODEN ZUR ALTERSBESTIMMUNG QUARTÄRER PROBEN

Verglichen mit der Radiokohlenstoff-Methode haben andere radiometrische Verfahren zur Datierung quartärer Proben kaum Bedeutung erlangt. Die Gründe hierfür sind Besonderheiten im Vorkommen und geochemischen Verhalten der Isotope, die für die Altersbestimmung in Frage kommen. Die daraus resultierende, geringe praktische Erfahrung mit solchen Methoden bringt es mit sich, daß in vielen Fällen über die Zuverlässigkeit der aus den Isotopenmeßwerten abgeleiteten Altersangaben keine sichere Angabe gemacht werden kann.

9.1. Altersbestimmung mit den Tochterisotopen der natürlichen Zerfallsreihen

Die Methoden der radiometrischen Altersbestimmung mit Hilfe der Tochterisotope der natürlichen Zerfallsreihen sind vor allem durch Bestimmungen von Sedimentationsraten pleistozäner Tiefseeablagerungen bekannt geworden. Grundlage dieser Methoden ist die Eigenschaft der schwersten, in der Natur vorkommenden radioaktiven Isotope (Uran-238 = ^{238}U , Uran-235 = ^{235}U und Thorium-232 = ^{232}Th), in instabile Tochterisotope zu zerfallen und damit die Mutterisotope der sog. natürlichen Zerfallsreihen zu bilden, die bei den stabilen Bleisotopen (^{206}Pb , ^{207}Pb bzw. ^{208}Pb) enden (Fig. 12). Im abgeschlossenen System, also z. B. im Mineral- oder Gesteinsverband, besteht zwischen den Tochterisotopen dieser Zerfallsreihen ein radioaktives Gleichgewicht. Es zeichnet sich dadurch aus, daß die Raten der zerfallenden und sich neu bildenden Atome aller Tochterisotope gleichgroß oder mit anderen Worten, deren Isotopenhäufigkeiten den Halbwertszeiten proportional sind.

Wird ein solches radioaktives Gleichgewicht durch die Abtrennung eines oder mehrerer Tochterisotope während des Ablaufs eines geochemischen oder geophysikalischen Prozesses gestört, - Beispiele sind die Bildung ozeanischer Sedimente (KU & BROECKER 1966), die Kristallisation von vulkanischem

Gestein (Granite, Lava und Bimsstein, s. KIGOSHI 1967), die Formation von Kalksinter (ROSHOLT & ANTAL 1963), die Regeneration von Grundwasser (KAUFMANN et al. 1969) u. a. - beginnt die verbliebene Isotopenzusammensetzung gemäß Gleichung 3 einen neuen, radioaktiven Gleichgewichtszustand anzustreben. Die zeitlich abhängige Abweichung von ihm kann unter bestimmten Voraussetzungen zur Altersbestimmung genutzt werden.

Ein instruktives Beispiel für diese Möglichkeit liefert das Meerwasser, in das über die Flüsse die aus den verwitterten Gesteinen ausgewaschenen Mutter- und Tochterisotope der natürlichen Zerfallsreihen gelangen. Da die U-Isotope im Ozeanwasser eine große mittlere Verweilzeit von einigen einhunderttausend Jahren haben, ist in ihm ein Urangehalt von einigen mg $U/m^3 H_2O$ vorhanden. Er ist die Quelle für das in dem Karbonat von Korallen, Foraminiferen, Ooiden u. a. enthaltenen Urans, das in ihnen gegenüber dem Meerwasser um bis zum 1000-fachen angereichert sein kann.

Die mit dem Süßwasser in das Meer gespülten Tochterisotope, von denen für die Altersbestimmung nur das Radium-226 ($T_{Ra} = 1600$ Jahre), das Protaktinium-231 ($T_{Pa} = 34\ 000$ Jahre) und das Ionium (Thoriumisotop -230, $T_{Io} = 80\ 000$ Jahre) interessant sind, haben im Meerwasser eine mittlere Verweilzeit von einigen bis vielen Jahrzehnten. Sie lagern sich deshalb relativ schnell mit den mineralischen Bestandteilen in Seetonen und rezenten Erzbildungen, (KU & BROECKER 1967) ab, sind aber auch in Schalen von Meerestieren zu finden, die ihre Nahrung vom Meeresboden aufnehmen.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften der genannten Isotope werden im Tiefseesediment verschiedene Komponenten enthalten sein, die zum Zeitpunkt ihrer Entstehung ein gestörtes radioaktives Gleichgewicht aufweisen. An ihnen sind Altersbestimmungen möglich.

Ist beispielsweise die Annahme annähernd erfüllt, daß die Uran-Konzentration des Meerwassers über wenigstens 500 000 Jahre unverändert geblieben ist, läßt sich das Nachwachsen des Tochterisotopes ^{230}Th (Ionium) aus dem in marinen Kalken (Korallen und Oolithe) angereicherten ^{234}U

(Ionium/Uran-234-Methode, s. a. OSMOND et al. 1965) bzw. des Protaktiniums aus ^{235}U (Protaktinium/Uran-235-Methode, s. a. KU 1968) zur radiometrischen Altersbestimmung bis 300 000 bzw. 130 000 Jahre v. h. verwenden. Zuverlässigere Daten liefert die häufig praktizierte Ionium/Thorium-232-Methode (KU & BROECKER 1966), bei der vorausgesetzt wird, daß das Ionium/ ^{232}Th -Häufigkeitsverhältnis im rezenten Seesediment über lange Zeit gleich groß geblieben ist. Wenn dies der Fall war, zeigt sich im Sedimentprofil eine der Gleichung 3 genügende exponentielle Abnahme des $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Häufigkeitsverhältnisses, falls von ihm der durch das Uran-238 nachgelieferte Ioniumanteil abgezogen wurde. Der Datierungsbereich dieser Methode erstreckt sich auf 320 000 Jahre. Das Verfahren, anstelle der Abnahme der Ionium-Konzentration das Anwachsen des Radium-Gehaltes im Sediment zur Altersbestimmung (Ionium/Radium-Methode) zu verwenden, hat an Bedeutung verloren, weil es Anzeichen dafür gibt, daß Radium-226 nach seiner Entstehung abwandern kann.

Unabhängig von wahrscheinlich vorhandenen, zeitlichen Schwankungen der Uran- und Thorium-Konzentration des Ozeanwassers sind die Ergebnisse der Ionium-Protaktinium-231-Methode (ROSHOLT et al. 1961). Bei ihr muß nur erfüllt sein, daß das Häufigkeitsverhältnis der Uran-Isotope im Meerwasser nicht gestört war und im Sediment radioaktives Gleichgewicht erreicht wird. Unter diesen Bedingungen lassen sich Altersbestimmungen bis 175 000 Jahre v. h. durchführen.

Zuletzt sei die Uran-234/Uran-238-Methode (CHERDYNTZEW et al. 1966, KAUFMANN et al. 1969) genannt, die von der Störung des radioaktiven Gleichgewichts der Uranisotope im Flußwasser ausgeht. Das Tochterisotop Uran-234 ist gegenüber seinem Mutterisotop Uran-238 um rund 15 % angereichert, da bei dessen Zerfall durch den Rückstoß der ausgesandten α - Strahlen eine Lockerung der entstehenden ^{234}U -Atome erfolgt. In Kalktuffen, Travertinen und Grundwässern kann diese Störung des radioaktiven Gleichgewichts für Altersbestimmungen bis zum 10-fachen der ^{234}U -Halbwertszeit von 250 000 Jahren verwendet werden.

Die Messung der zur radiometrischen Datierung mit Hilfe der Tochterisotope notwendigen Isotopenhäufigkeiten erfolgt fast ausschließlich durch die Alpha-Impulshöhenspektrometrie. Ein weiteres brauchbares Verfahren ist die Bestimmung der Bildungsraten von Radon und Thoron aus den Tochterisotopen (HEYE 1970). Die pro Analyse benötigten Probenmengen liegen bei einigen Gramm.

Die Zuverlässigkeit der Altersangaben der in diesem Abschnitt besprochenen Methoden hängt von der Erfüllung ihrer Modellbedingungen ab. Allgemein wird bezweifelt, daß die Uran- und Thorium-Konzentration im Meerwasser zeitlich konstant gewesen ist. Widersprüchliche Ansichten bestehen über die Frage, ob die sich bildenden Tochterisotope (Radium, Ionium, Uran) aus dem Sediment abwandern und eine unkontrollierbare Störung der Isotopen-Häufigkeitsverhältnisse verursachen oder nicht. Wie auch immer, in den meisten Fällen scheint das wirkliche Alter der datierten Sedimente im $\pm 10\%$ -Mutungsintervall der radiometrischen Alterswerte zu liegen.

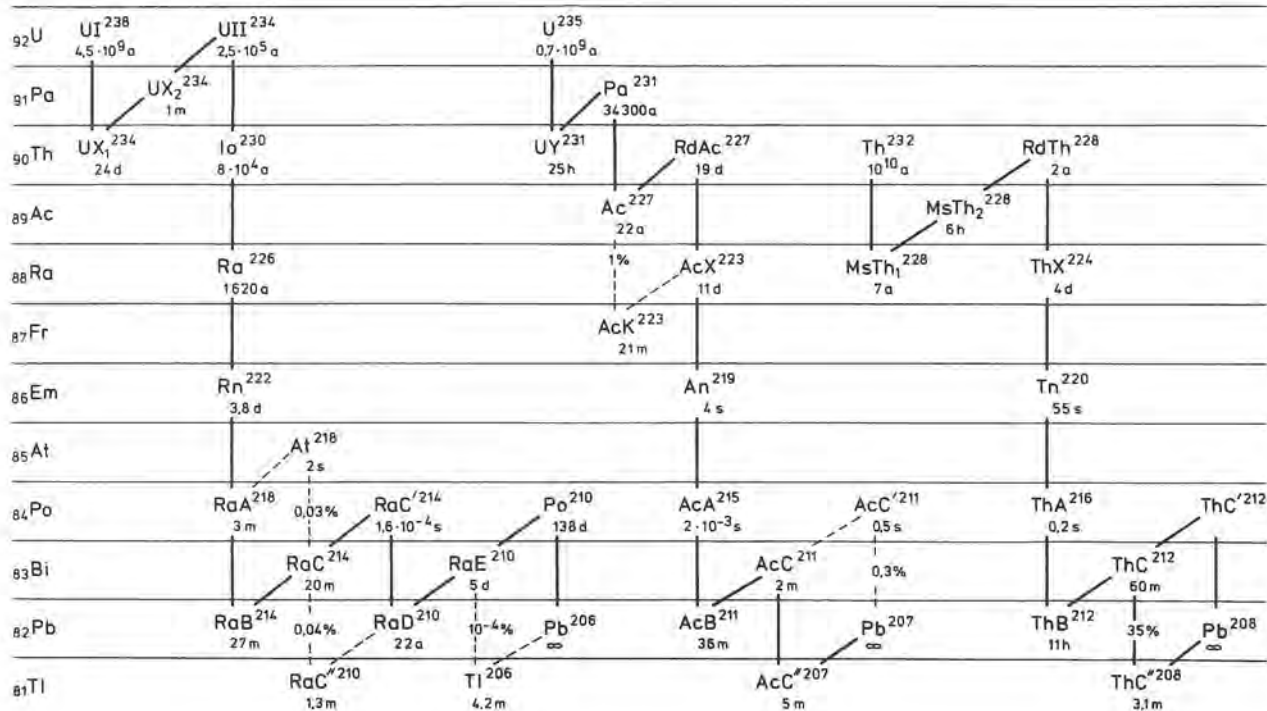


Fig. 12: Die drei natürlichen Zerfallsreihen

(Umgezeichnet nach GRIMSEHL "Lehrbuch der Physik", Bd. IV, Leipzig 1959)

9.2. Thermolumineszenz-Methode

Die überwiegende Zahl von kulturgeschichtlichen Klassifikationen beruhen auf Vergleichen von Keramiktypen, für die es bislang keine direkten Datierungsmethoden gab. Die ^{14}C -Altersbestimmung von Begleitfunden, wie z. B. Holzkohle, Speisereste, Knochen, u. a., waren kein wirklicher Ersatz, weil die Frage, ob eine Scherbe mit der datierbaren Substanz tatsächlich gleich alt ist, unbeantwortet bleibt.

Die in den letzten Jahren verbesserte Thermolumineszenz-Methode (RALPH & HAN 1966, AITKEN et al. 1967, ZIMMERMANN & HUXTABLE 1969), anwendbar vor allem auf Keramik, möglicherweise aber auch auf Löß, Tuff, Stalagmiten, Lava, Gläser, Meteoriten schafft hier eine, wenngleich sicher nicht generelle, Abhilfe. Der Datierungsbereich beschränkt sich vorerst auf einige Jahrtausende. Die Proben, von minimal 1g Gewicht, müssen aus trockener Umgebung stammen, wenn die Unsicherheit der Altersangaben die heute mögliche Grenze von $\pm 5\%$ nicht überschreiten soll.

Der Thermolumineszenz-Methode liegt die Feststellung zugrunde, daß die von den spurenweise vorkommenden, natürlichen, radioaktiven Isotopen (vor allem Uran, Thorium und Kalium) emittierte Strahlungsenergie in Tonen, Lehm u. a. gespeichert und bei Erhitzung unter Emission einer Ultrarot-Strahlung abgegeben wird. Frisch gebrannte Keramik beginnt vom Nullwert ausgehend neue Strahlungsenergie zu akkumulieren, deren Menge um so größer ist, je länger die Expositionszeit (Alter der Keramik), je stärker die Intensität der Strahlung (U-, Th- und K-Gehalt) und je größer die Energie-Absorptionsfähigkeit (Radio-Suszeptibilität) der Keramik ist. Daraus ergeben sich die zur Altersbestimmung notwendigen Messungen. Die gespeicherte Thermolumineszenz-Energie wird durch Erhitzung der Probe und Aufnahme einer sog. Glühkurve bestimmt, die Strahlungsintensität ist aus dem Uran-, Thorium- und Kalium-Gehalt der Probe und möglicherweise auch des Sedimentes der Fundschicht abschätzbar und die Radio-Suszeptibilität kann aus einer künstlichen Glühkurve nach definierter Bestrahlung des ausgeglühten Materials abgeleitet werden.

9.3. Chlor - ^{36}Cl - Methode

Der Datierungsbereich der ^{36}Cl -Methode erstreckt sich über nahezu das ganze Pleistozän (BAGGE & WILLKOMM 1966, TAMERS et al. 1969) und füllt damit gerade den Zeitabschnitt aus, der von der ^{14}C - und Kalium/Argon-Methode nicht erfaßt wird. (Die Halbwertszeit des β -strahlenden Isotops ^{36}Cl beträgt 308 000 Jahre). Leider sind die Anwendungsmöglichkeiten der ^{36}Cl -Methode stark eingeengt, da nur wenige Substanzen ausreichend Chlor enthalten und die an ihre Lagerung gestellten Forderungen erfüllen. Immerhin werden pro Analyse 40g Chlor benötigt. Als Datierungsobjekte kommen daher nur relativ junge Salzseen, Salzböden oder Salzstöcke in Frage.

Das in der Natur vorhandene Chlor-36 entsteht hauptsächlich bei Kernreaktionen thermischer Neutronen mit dem häufigsten der stabilen Chlorisotope, dem ^{35}Cl . Da die Neutronen vorwiegend von der kosmischen Strahlung stammen und ihre Reichweite beschränkt ist, erfolgt die Chlor-36-Produktion in den obersten, bis 2 m Tiefe reichenden Gesteins-, Boden-, Sediment- und Wasserschichten. Die sich hier allmählich aufbauende ^{36}Cl -Aktivität strebt einem Sättigungswert S_0 zu (nach 800 000 Jahren sind 83 % von S_0 erreicht), der nur erreicht wird, sofern die Probenschicht nicht vorher durch eine Abdeckung dem Aktionsradius der Neutronen entzogen worden ist. In solchem Fall nimmt die ^{36}Cl -Aktivität entsprechend dem radioaktiven Zerfallsgesetz ab.

Bei der ^{36}Cl -Altersbestimmung sind also zwei Werte - die Expositionszeit A_e und die Zerfallszeit A_t zu ermitteln. Zumindestens eine von beiden muß unter Zugrundelegung unüberprüfbarer geologischer Annahmen abgeschätzt werden. Die andere beinhaltet zusätzlich die Unsicherheit, die mit der theoretischen Bestimmung der spezifischen Sättigungsaktivität S_0 der Probe verbunden ist. Sie hängt von dem zeitlich nicht unbedingt konstantem Neutronenfluß, der Höhenlage des Fundortes, der Überdeckung und anderen nicht immer bekannten Umweltfaktoren ab. Die Beziehung zwischen A_e , A_t , λ_{Cl} (der Zerfallskonstante vom ^{36}Cl), S_0 und der spezifischen ^{36}Cl -Aktivität der Probe S ist aus

Gleichung 24 :
$$S = S_0(1 - e^{-\lambda_{Cl} A_e}) e^{-\lambda_{Cl} A_t}$$

zu ersehen.

Zur ^{36}Cl -Bestimmung werden die Proben für die Flüssigkeits-Szintillationszählung in Siliziumtetrachlorid oder Dichloräthan umgewandelt. Die radiometrische Messung dauert mindestens eine Woche. Als Nullprobe dient aus dem Meerwasser gewonnenes Chlor.

9. 4. "fission-track"-Methode an Uran-Gläsern

Die "fission-track" (Kernspur)-Methode ist zur Datierung von Tektiten, Obsidianen, Glimmern, Quarzen, Feldspäten u. a. geeignet (KAUFHOLD & HERR 1967, GENTNER et. al. 1969). Wegen des i. allg. geringen Uran-Gehaltes dieser Gläser bzw. Mineralien muß ihr Alter größer als 100 000 Jahre sein, wenn die Standardabweichungen der "fission-track"-Daten nicht zu groß werden sollen. Eine Ausnahme bilden künstlich hergestellte, gelblich-grüne Urangläser mit einem U-Gehalt zwischen 0,1 - 1 %. Die Standardabweichungen ihrer "fission-track"-Ergebnisse sind kleiner als ± 20 Jahre.

Die leicht zur Rekristallisation neigenden pleistozänen Obsidiane erweisen sich als weniger genau datierbar, weil bei diesem Prozeß die für die Datierung herangezogenen Störstellen im Kristallgitter verschwinden.

Die "fission-track"-Methode basiert auf der Beobachtung, daß die beim spontanen Zerfall des Uran-238 entstehenden Kernbruchstücke im Kristallgitter von Gläsern und Mineralien Zerstörungsspuren hinterlassen, die sich nach einer Flußsäure-Ätzung unter dem Mikroskop als Spuren zeigen. Aus ihrer Zahl und der Uran-Konzentration und spezifischer Eigenschaften der Probe kann ihr "fission-track"-Alter bestimmt werden.

Um einige Größenordnung empfindlicher und damit in jüngere Zeiträume reichend ist die "fission recoil-track"-Methode, bei der die Zerstörungsspuren gezählt werden, die von den beim Alpha-Zerfall entstehenden Rückstoßkernen stammen.

9. 5. Silizium - 32 - Methode

Das in der Natur vorkommende, von der kosmischen Strahlung aus atmosphärischem Argon erzeugte radioaktive Silizium-32 (Halbwertszeit ca. 500-600 Jahre) sollte Altersbestimmungen erlauben, die zwischen die von der Tritium- und Radiokohlenstoff-Methode erfaßten Datierungs-bereiche fallen. Ergiebige Anwendungsmöglichkeiten böten sich in der Hydrogeologie, Glaziologie und Ozeanografie (LAL et al. 1970). Dennoch blieb die Praktizierung dieser Methode bisher auf ein Labor beschränkt. Einmal ist das Präparations- und Meß-Verfahren zu aufwendig, andererseits sind die Kenntnisse über das geochemische Verhalten des Siliziums noch unzureichend.

Obwohl es mit dem Regen auf die Erde gelangt, zeigt die Silizium-32-Konzentration entgegen der auf andere Isotopen-Beobachtungen (z. B. ^{90}Sr) gestützten Erwartung keine jahreszeitlichen Schwankungen. Ebenso überraschend war die Feststellung, daß ^{32}Si in Sedimenten und Gesteinen nicht absorbiert werden soll und nur beim Transport in See-, Fluß- oder Grundwasser mit biologischer Aktivität Verluste eintreten. Das mag erklären, warum allein die ^{32}Si -Alter von Grundwässern ohne eigene Flora mit den Ergebnissen parallel durchgeführter ^{14}C -Analysen übereinstimmen.

Zur ^{32}Si -Probenentnahme werden 5.000-20.000 l Grundwasser gebraucht, aus denen das Silizium mit Eisenhydroxyd ausgefällt wird. Nach langwierigen radiochemischen Vorarbeiten, die mit Wartezeiten durchschnittlich zehn Wochen dauern, beginnen die nochmals mehrere Monate beanspruchenden radiometrischen Messungen. Die Altersberechnung erfolgt gemäß Gleichung 3.

10. LITERATUR

Zeitschriften: RADIOCARBON, The American Journal of Science, Box 2161, Yale University, New Haven, Connecticut 06520.

Zitate:

- ANDERSON, E. C., W. F. LIBBY, S. WEINHOUSE, A. F. REID, A. D. KIRSHENBAUM & A. V. GROSSE, 1947: Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation. - Phys. Rev. 72, 931, s. a. Science 105, 576.
- ANDRES, G. & M. A. GEYH, 1970: Untersuchungen über den Grundwasserhaushalt im überdeckten Sandsteinkeuper mit Hilfe von ^{14}C - und ^3H -Wasseranalysen. - Wasserwirtschaft 8, 259-263.
- AITKEN, M. J., S. J. FLEMING & D. W. ZIMMERMANN, 1967: Thermoluminescence dating of ancient ceramics. - in: Radiocarbon Dating and Methods of Low-Level Counting, Wien IAEA, 523-530.
- BAGGE, E. & H. WILLKOMM, 1966: Geologische Altersbestimmung mit ^{36}Cl . - Atomkernenergie 11, 176-184.
- BERGMANN, H., 1971: Hydromechanische Fragen zur Interpretation von Tracermessungen. - Ges. f. Strahlenforschung, Bericht R 36, München.
- BRINKMANN, R., K. O. MÜNNICH & J. C. VOGEL, 1960: Anwendung der ^{14}C -Methode auf Bodenbildung und Grundwasserkreislauf. - Geol. Rundschau 49, 244-253.
- BROECKER, W. S. & A. W. ALTON, 1959: The Geochemistry of ^{14}C in Fresh-Water-Systems. - Geochim. Cosmochim. Acta 16, 15-38.
- CAMPELL, C. A., E. A. PAUL, D. A. RENNIE & K. J. McCALLUM, 1967: Factors affecting the accuracy of the carbon dating method in soil humus studies. - Soil Science 104, 81-85.
- CHATTERS, R. M., J. W. CROSBY & L. G. ENGSTRAND, 1969: Fumarole gaseous emanations: Their influence on carbon-14 dates. - in: College of Eng. Res. Div., Circular 32.
- CHERDYNTSEV, J. K., I. V. KAZACHEVSKY, G. I. KISLITZINA, E. A. KUZMINA & N. V. KIND, 1966: Non-equilibrium uranium in carbonate deposits and their age determination. - Geokhimiya 2, 139-145.
- COSTIN, A. B. & H. A. POLACH, 1969: Dating Soil Organic Matter. - Atomic Energy in Australia 12, 13-17.
- CRAIG, H., 1953: The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes. - Geochim. Cosmochim. Acta 3, 53-92.
- CRAIG, H., 1954: ^{13}C in plants and the relationship between ^{13}C and ^{14}C variations in nature. - J. of Geol. 62, 115-143.

- CRAIG, H., 1957a: The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between atmosphere and sea. - *Tellus* 1, 1097-1113.
- CRAIG, H., 1957b: Isotopic standards of carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbondioxide. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 133-149.
- CRAIG, H., 1969a: Abyssal Carbon and Radiocarbon in the Pacific. - *J. Geophys. Res.* 74, 5491-5506.
- CRAIG, H., 1969b: Geochemistry and Origin of the Red Sea Brines. - in: *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*, ed. by E. D. Degens & D. A. Ross - Springer Verlag.
- DeVRIES, Hl., 1958: Variation in Concentration of Radiocarbon with Time and Location on Earth. - *Koninkl. Nederl. Akademie von Wetenschappen* 61, 1-9.
- DUCROCQ, A., 1957: Atomwissenschaft und Urgeschichte. - in: *Rowohlts Deutsche Enzyklopädie*, Nr. 49, Hamburg.
- ERIKSSON, E., 1962: Radioactivity in Hydrology. - in: *Nuclear Radiation in Geophysics*, Nr. 42, ed. by H. Israel & A. Krebs, Springer Verlag.
- ERIKSSON, K.G. & I. U. OLSSON, 1965: Remarks on ^{14}C dating of shell material in sea sediments. - *Progrss in Oceanography* 3, 253-266.
- FELBER, H. & P. VICHYTI, 1962: Meßanordnung für energiearme β -Strahlung geringer Intensität, speziell zur Altersbestimmung nach der Radiokohlenstoffmethode. - *Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss.* 170, 179-205.
- FERGUSON, C. W., B. HUBER & H. E. SUESS, 1966: Determination of the Age of Swiss Lake Dwellings as an Example of Dendrochronologically - Calibrated Radiocarbon Dating. - *Ztschr. f. Naturforschung* 21a, 1173-1177.
- FRANKE, H. W., 1966: Zur Entnahme von Sinterproben für Radiocarbon-datierungen. - *Höhle* 17, 92-95.
- FRANKE, H. W., 1969: Methoden der Geochronologie. - in: *Verständliche Wissenschaft*, Band 98, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- FRANKE, H. W. & M. A. GEYH, 1970: Isotopenphysikalische Analysenergebnisse von Kalksinter - Überblick zum Stand der Deutbarkeit. - *Höhle* 21, 1-9.
- GENTNER, W., D. STÖRZER & C. A. WAGNER, 1969: Das Alter von Tektiten und verwandten Gläsern. - *Naturwissenschaften* 56, 255-256.

- GEYH, M. A., 1969a: Messungen der Tritium-Konzentration von Salzlauge. - Kali und Steinsalz 5, 208.
- GEYH, M. A., 1969b: Versuch einer chronologischen Gliederung des marinen Holozäns an der Nordseeküste mit Hilfe der statistischen Auswertung von ^{14}C -Daten. - Z. deutsch. geol. Ges. 118, 351-360.
- GEYH, M. A., 1970a: Möglichkeiten und Grenzen der Radiokohlenstoff-Altersbestimmung von Böden. Methodische Probleme. - Mitteiln. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 10, 239-241.
- GEYH, M. A., 1970b: ^{14}C concentration of soil lime and aspects of the ^{14}C dating of groundwater. - Isotope Hydrology 1970, IAEA Wien, 215-223.
- GEYH, M. A., 1970c: Alter des Grundwassers. -in: Lehrbuch der Angewand. Geologie, Band II, Teil 2, 1408 ff, Stuttgart.(Herausg.:A. Bentz)
- GEYH, M. A. & H. W. FRANKE, 1970: Zur Wachstumsgeschwindigkeit von Stalagmiten. - Atompraxis 16, 1-3.
- GEYH, M. A. & K. F. KUCKELKORN, 1969: Zur Gliederung eines Grundwasserkörpers mit Hilfe von ^{14}C - und ^3H -Konzentrationsbestimmungen an Wasserproben. - GWF 110, 1394-1397.
- GEYH, M. A. & I. WENDT, 1965: Results of Water Sample Dating by Means of the Model of Münnich and Vogel. - in : Radiocarbon and Tritium Dating, Pulman/Wash., 597-603.
- GEYH, M. A. & J. MAIRHOFER, 1970: Der natürliche Carbon-14- und Tritium-Gehalt der Wässer. -Steyr. Beiträge zur Hydrogeologie 22, 63-81.
- GEYH, M. A., H. MÜLLER & J. MERKT, 1970: ^{14}C -Datierung limnischer Sedimente und die Eichung der ^{14}C -Zeitskala. - Naturwissenschaften 57, 564-567.
- GLEASON, J. D., I. FRIEDMAN & B. B. HANSHAW, 1969: Extraction of dissolved carbonate species from natural water for carbon-isotope analysis. - Geol. Survey Res., 248-250.
- GODWIN, H., 1962: Half life of radiocarbon. - Nature 195, 984.
- HAMILTON, E. I., 1965: Applied Geochronology. - ed. by Academic Press, London - New York.
- HANSHAW, B. B., W. BACK & M. RUBIN, 1965: Relation of Carbon-14 Concentration to Saline Water Contamination of Coastal Aquifers. - Water Resources. Res. 1, 109-114.
- HARING, A., DeVRIES, A. E. & Hl. DeVRIES, 1958: Radiocarbon dating up to 70 000 yrs. by isotopic enrichment. - Science 128, 472-473.

- HAYNES, C. V., 1967: Bone Organic Matter and Radiocarbon Dating . - in: Radioactive Datings and Methods of Low-Level-Counting, Wien IAEA, 163-168.
- HAYNES, C. V., 1968: Radiocarbon analysis of inorganic carbon of fossil bone and enamel . - Science 161, 687-688.
- HEYE, D., 1970: Radioaktive Altersbestimmungen nach der Ionium/Thorium- und Protaktinium/Ionium-Methode an Sedimenten des Indischen Ozean. - METEOR-Forschungsberichte, C, 3, 15-22.
- HOUTERMANS, J., H. E. SUESS & W. MUNK, 1967: The Effect of Industrial Fuel Combustion on the Carbon-14-Level of Atmospheric CO₂. - in: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, Wien IAEA, 57-68.
- HUBER, B., 1960: Dendrochronologie. - Geol. Rundschau 49, 120-131.
- HUGHES, E. E. & W. B. MANN, 1964: The half-life of carbon-14, Comments on the mass-spectrometric method. - Int. J. Appl. Rad. and Isotop. 15, 97-100.
- JOB, C. & J. ZÖTL, 1969: Zur Frage der Herkunft des Gasteiner Thermalwassers. - in: Steir. Beiträge z. Hydrogeologie, 51-115, Graz.
- KAMEN, M. D., 1963: Early History of Carbon-14. - Science 140, 584-590.
- KAUFHOLD, J. & W. HERR, 1967: Influence of experimental factors on dating natural and man-made glasses by the fission-track method. - in: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, Monaco IAEA, 403-411.
- KAUFMANN, S. & W. F. LIBBY, 1954: The natural distribution of tritium. - Phys. Rev. 93, 1337-1344.
- KAUFMANN, M. I., M. S. RYDELL & J. K. OSMOND, 1969: U-234/U-238 disequilibrium as an aid to hydrologic study of Floridan Aquifer. - J. Hydrol. 9, 374-386.
- KIGOSHI, K., 1967: Ionium dating of igneous rocks. - Science 156, 932-934.
- KOHL, G. & H. QUITTA, 1963: Berlin Radiokarbondaten archäologischer Proben I. - Ausgrabungen und Funde 8, 281-301.
- KU, T. L. & W. S. BROECKER, 1966: Atlantic deep-sea stratigraphy - Extension of absolute chronology to 320 000 years. - Science 151, 448-450.
- KU, T. L. & W. S. BROECKER, 1967: Uranium, Thorium and Protactinium in a Manganese Nodule. - Earth and Planet. Sci. Letters 2, 317-321.
- KU, T. L., 1968: Protactinium-231 method of dating coral from Barbados Island. - J. Geophys. Res. 73, 2271-2276.

- LAL, D. V. N., NIJAMPURKAR & RAMA, 1970: Silicon-32 Hydrology. Isotope Hydrology 1970, IAEA Wien, 847-868.
- LIBBY, W. F., 1969: Altersbestimmung mit der ^{14}C -Methode. - in: Hochschultaschenbücher, Heft 403/403a, B. I. Mannheim.
- LÜDERS, R., J. -H. BENZLER, G. ROESCHMANN & H. SCHNEEKLOTH, 1970: Möglichkeiten und Grenzen der Radiocarbon-Altersbestimmung von Böden II. Probleme der boden-genetischen Auswertung. - Mitteln. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 10, 242-245.
- MATTHESS, G., L. THILO, W. ROETHER & K. O. MÜNNICH, 1968: Tritiumgehalte im Wasser tieferer Grundwasserstockwerke. - GWF, Wasser und Abwasser, 109, 353-355.
- MEIER, H., 1966: Neuere Beiträge zur Geochronologie und Geochemie, -Fortschritte der chemischen Forschung 7, 233-321.
- MÜNNICH, K. O., 1957: Messungen des ^{14}C -Gehaltes von hartem Grundwasser. - Naturwissenschaften 34, 32-33.
- MÜNNICH, K. O., 1968: Isotopen-Datierung von Grundwasser. - Naturwissenschaften 55, 158-163.
- MÜNNICH, K. O., W. ROETHER & L. THILO, 1967: Dating of groundwater with tritium and radiocarbon. - in Isotopes in Hydrology, Wien IAEA, 305-320.
- MÜNNICH, K. O. & J. C. VOGEL, 1959: ^{14}C -Altersbestimmung von Süßwasser-Kalkablagerungen. - Naturwissenschaften 46, 168-169.
- NOWAK, H., 1968: Vorkommen und Alter von Sumpfgasen in quartären Sedimenten Nordwest-Deutschlands. - N. Arch. f. Nds. 17, 347-354.
- NYDAL, R., 1968: Further Investigation on the Transfer of Radiocarbon in Nature. - J. Geophys. Res. 73, 3617-3635.
- NYDAL, R. & K. LÖVSETH, 1970: Prospective Decrease in Atmospheric Radiocarbon. - J. Geophys. Res. 75, 2271-2278.
- OESCHGER, H., B. ALDER & C. C. LANGWAY, Jr., 1967: Instruments and Methods - An in situ Gas-Extraction System to Radiocarbon Date Glacier Ice. - J. Glaciol. 6, 939-942.
- OSMOND, J. K., J. R. CARPENTER & H. L. WINDOM, 1965: $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ age of the Pleistocene corals and oolites of Florida. - J. Geophys. Res. 70, 1843-1847.
- ÖSTLUND, H. G., 1965: 1964 Hurricane Tritium. - in: Radiocarbon and Tritium Dating, Pulman/Wash., 560-564.

- OVERBECK, F., K. O. MÜNNICH, L. ALETSEE & F. R. AVERDIECK, 1957: Das Alter des "Grenzhorizontes" norddeutscher Hochmoore nach Radiocarbon-Datierungen. - *Flora* 145, 38-71.
- PEARSON, Jr., F. J., 1965: Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material initially diluted by limestone. - in: Radiocarbon and Tritium Dating, Pulman/Wash., 357-366.
- PFANZAGL, J., 1962: Allgemeine Methodenlehre der Statistik. - Teil I u. II, - in: Sammlung Götschen, Band 747/747a bzw. 746/746a, Berlin.
- POLACH, H. A. & J. GOLSON, 1966: Collection of specimens for radiocarbon dating and interpretation of results. - in: Manual 2 of the Australian Institute of Aboriginal Studies, Canberra.
- RALPH, K. E. & M. C. HAN, 1966: Dating of Pottery by Thermoluminescence. - *Nature* 210, 245-247.
- ROSEN, A. A. & M. RUBIN, 1965: Discrimination between Natural and Industrial Pollution Through Carbon Dating. - *J. Water Pollution Central Fed.* 37, 1302-1307.
- ROSHOLT, J. N., C. EMLIANI, J. GEISS, F. F. KOZY & J. P. WANGERSKY, 1961: Absolute dating of deep-sea cores by the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ method. - *J. Geol.* 69, 162-185
- ROSHOLT, J. N. & P. A. ANTAL, 1963: Evaluation of the $^{231}\text{Pa}/\text{U}-^{230}\text{Th}/\text{Uran}$ Method for Dating Pleistocene Carbonate Rocks. - U. S. Geological Survey, Prof. Paper 450-E, 108-111.
- SATTERTHWAITE, L. & E. K. RALPH, 1960: New Radiocarbon Dates and the Maya Correlation Problem. - *American Antiquity* 26, 165-184.
- SCHARPENSEEL, H. W., C. RONZANI & F. PIETIG, 1968: Comparative Age Determination on Different Humic Matter Fractions. - in: Use of Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies, Wien IAEA, SM-18.
- SMITH, D. B., P. L. WEARN, H. J. RICHARDS & P. C. ROWE, 1970: Water Movement in the Unsaturated Zone of High and Low Permeability Strata Using Natural Tritium. - *Isotope Hydrology 1970*, IAEA Wien, 73-88.
- SCHNEEKLOTH, H., 1965: Die Rekurrenzfläche im Großen Moor bei Gifhorn - eine zeitgleiche Bildung? - *Geol. Jb.* 83, 477-496.
- SUESS, H. E., 1965: Secular Variations of the Cosmic Ray Produced Carbon-14 in the Atmosphere and Their Interpretation. - *J. Geophys. Res.* 70, 5937-5952.

- SUESS, H. E., 1967: Zur Chronologie des alten Ägypten. - Z. f. Physik 202, 1 - 7.
- SUESS, H. E., 1969: Die Eichung der Radiokohlenstoffuhr. - Bild der Wissenschaft 6, 121-127.
- TAMERS, M. A., 1967: Surface-Water Infiltration and Groundwater Movement in Arid Zones of Venezuela. - in: Isotopes in Hydrology, Wien IAEA, 339-353.
- TAMERS, M. A., C. RONZANI & H. W. SCHARPENSEEL, 1969: Observation of Naturally Occuring Chlorine-36. - Atompraxis 15, 1-5.
- VOGEL, J. C., 1970: ^{14}C dating of groundwater. - Isotope Hydrology 1970, IAEA Wien, 225-240.
- VOGEL, J. C. & D. EHHALT, 1963: The Use of the Carbon Isotopes in Groundwater Studies. - in: Radioisotopes in Hydrology, Wien IAEA, 383-395.
- VOGEL, J. C. & J. C. LERMAN, 1969: Groningen Radiocarbon Dates VIII. - Radiocarbon 11, 351-390.
- WALTON, A. & M. S. BAXTER, 1968: Calibration of the Radiocarbon Time Scale. - Nature 220, 475-476.
- WALTON, A., M. S. BAXTER, W. J. CALLOW & M. J. BAKER, 1967: Carbon-14 Concentration in Environmental Materials and their Temporal Fluctuations. -in: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, Wien IAEA, 49-56.
- WENDT, I., W. STAHL, M. A. GEYH & F. FAUTH, 1967: Model Experiments for ^{14}C Water-Age Determinations. - in: Isotopes in Hydrology, Wien IAEA, 321 - 337.
- ZIMMERMANN, D. W. & J. HUXTABLE, 1969: Recent Applications and Developments in Thermoluminescence Dating. - Archaeology 11, 105-108.

Danksagung

Die Themenstellung dieses Heftes ergab sich während ungezählter Diskussionen mit Geologen, Hydrologen und Archäologen aus aller Welt, die dem Hannoverschen ^{14}C -Laboratorium seit Jahren ihr Vertrauen schenken. Ohne ihre unbewußte Hilfe wäre dieses Buch nicht entstanden. Dafür ebenso unentbehrlich war der unermüdliche Einsatz der im Hannoverschen ^{14}C -Labor arbeitenden Assistentinnen und Techniker.

Wertvolle Anregungen bei der Verfassung des Textes kamen von Herrn Dr. H. Müller, Prof. Dr. Hahn, Dr. Schneekloth und Fräulein E. Gühlich, alle Hannover. In diesem Zusammenhang müssen auch die vielseitigen Diskussionen mit Herrn Dr. H. Polach, Canberra genannt werden. Auf Spezialgebieten wurde dem Autor hilfreiche Unterstützung durch die Herren Dr. H. W. Franke, Kreuzpullach, Dr. von Stackelberg, Dr. Kuckelkorn, Dr. Röschmann und Dr. Lang, alle Hannover, sowie Herrn Ing. Schotterer, Wien zuteil.

In redaktioneller Hinsicht ergab sich mit Herrn Prof. Dr. Pilger und seinen Mitarbeitern eine äußerst erfreuliche und effektive Zusammenarbeit.

ANHANG

Zusammenstellung der wichtigsten technischen Begriffe mit Erläuterung

Die lexikalische Zusammenstellung enthält die im Text verwendeten technischen Begriffe aus dem Sprachgebrauch der ^{14}C -Laboratorien. Es werden auch andere z. B. geologische einbezogen, falls die Worte im Zusammenhang mit der ^{14}C -Methodik einen neuen Sinn erhalten haben.

Die Begriffe sind alphabetisch aufgeführt. Symbole wie $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{12}\text{C}$, ^{13}C usw. werden ebenso wie Adjektive hinter das Bezugswort gestellt, also anstelle "scheinbares ^{14}C -Alter" - Alter(^{14}C -), scheinbares. Verbundene Hauptwörter werden nicht getrennt, wie z. B. Isotopenfraktionierung, Suess-Effekt.

Die in dieser Zusammenstellung aufgeführten Begriffe sind im Text kursiv gedruckt.

Abstandsgeschwindigkeit (^{14}C -) - Wanderungsgeschwindigkeit des Bikarbonats im Grundwasser, die mit Hilfe seiner ^{14}C -Altersverteilung im Aquifer berechnet wird.

A. D. - < lat. >, anno domini; Jahre nach Christi; Jahre nach der Zeitenwende.

allochthon - < griech. > bodenfremd, umgelagert. Hier: mit dem zu datierenden Objekt (z. B. Fundschicht, Gebäude etc.) nicht altersgleich.

Alter, konventionelles - Zeitangabe in Sonnenjahren. Hier: bezogen auf A. D. 1950 oder Christi Geburt.

Alter, Radiokohlenstoff-, ^{14}C - nach der LIBBYschen Modellvorstellung mit einer Halbwertszeit von 5568 Jahren ermitteltes, radiometrisches Alter von z. B. Holz bezogen auf A. D. 1950.

Alter(^{14}C -), scheinbares, auch ^{14}C -Scheinalter - entsprechend der LIBBYschen Modellvorstellung schematisch berechnetes ^{14}C -Alter einer Probe, das von dem ^{14}C -Alter gleichalter Hölzer abweicht.

Ursachen können Kontaminationen oder abweichende Modellbedingungen (z. B. Hartwassereffekt), u. ä. sein. Manchmal ist durch Korrekturen Übereinstimmung mit den wirklichen ^{14}C -Altern zu erreichen.

Alter (^{14}C -), wirkliches-Alter (Radiokohlenstoff-).

Anfangskonzentration, Anfangsgehalt (^{14}C -) - ^{14}C -Konzentration der zu datierenden Probe zu dem Zeitpunkt, von dem das ^{14}C -Alter an rechnet, also z. B. dem Todesjahr eines Lebewesens, dem Regenerationszeitpunkt von Grundwasser, der Ausfällung einer Kalkschicht u. a.

Anreicherung (^{14}C -) → Isotopenanreicherung.

Apatit-Fraktion (auch essigsäure-unlösliche Fraktion) - der im Knochenapatit als Karbonat eingebaute Kohlenstoff, der gegen Isotopenaustausch relativ widerstandsfähig und daher zur genauen ^{14}C -Altersbestimmung geeignet ist.

autochthon - < griech. >, bodenständig, ureingesessen, am Ort entstanden
Hier: mit dem zu datierenden Objekt (z. B. Fundschicht)
altersgleich.

Bezugsjahr (^{14}C -) - A. D. 1950, Referenzjahr aller ^{14}C -Daten.

Chi-Quadrat-Test → Test (χ^2).

Computer - elektronische Großrechenanlage zur Durchführung programmierter Rechnungen.

Datierung (^{14}C -) - Bestimmung von ^{14}C -Altern.

Datierungsbereich (^{14}C -, ^{36}Cl -, usw.) - Zeitspanne, für die eine Methode Altersbestimmungen an geeigneten Substanzen erlaubt.

Datierungsgenauigkeit (^{14}C -) - Gütebegriff für ^{14}C -Ergebnisse. Die Datierungsgenauigkeit ist umso größer, je kleiner die Standardabweichung ausfällt.

Dendrochronologie - Wissenschaftszweig, der sich mit den systematischen, Schwankungen der relativen Schichtdicke von Baumringen im Laufe des Holozäns befaßt und aufgrund der Befunde eine auf Jahre genaue

Datierung von Hölzern ermöglicht.

Detektor (auch Strahlendetektor) - Instrument, das radiaktive Strahlen in meß- bzw. zählbare elektrische Impulse umwandelt, z. B. Proportionalzählrohr.

De-VRIES-Effekt - Änderung der ^{14}C -Konzentration des atmosphärischen CO_2 in der Vergangenheit als Folge von Schwankungen der Radiokohlenstoff-Produktionsrate und der in der Biosphäre und Atmosphäre enthaltenen ^{14}C -Gesamt mengen.

Eichskala, dendrochronologische - Auftragung der relativen oder absoluten Schichtdicke von Baumringen über die dendrochronologische Zeitskala. Durch Vergleich der Wachstumsänderungen, die sich in den Jahresringen einer Holzprobe widerspiegeln, mit der dendrochronologischen Eichskala wird unter günstigen Voraussetzungen eine bis auf Jahre genaue Altersbestimmung möglich.

Einheit (^3H -), auch (T. E., T. U.) - Konzentrationseinheit: 1 T. E. entspricht 1 Tritiumatom auf 10^{18} Wasserstoffatomen oder $7,2$ ^3H -Zerfälle/min, 1 oder $3,2$ pC $^3\text{H}/\text{l}$. Die Nachweisgrenze der heutigen Meßverfahren liegt bei 0,1 T. E.

Element - aus Atomen gleicher Protonenzahl zusammengesetzter Grundstoff, der chemisch nicht weiter getrennt werden kann.

Erwartungswert - poisson - und normalverteilte Stichprobenwerte liegen symmetrisch um den Erwartungswert. Er ist mit dem Mittelwert von unendlich vielen Stichprobenwerten identisch.

Fehler (^{14}C -) \rightarrow Standardabweichung.

fission-track - < engl. > Kernspaltungsspur; nach Ätzung in Kristallen und Gläsern sichtbar werdende Störstellen, die durch die beim spontanen Zerfall von Uran entstehenden Kernbruchstücke erzeugt werden.

Flüssigkeits-Szintillationszähler - Gerät zur Messung radioaktiver Strahlung. Die Probe wird als Flüssigkeit mit Zusätzen versetzt, in der dann der absorbierten Strahlenenergie proportionale Lichtimpulse entstehen, die auf elektrischem Wege gezählt werden.

fossil - hier : älter als 70.000 Jahre, also frei von Radiokohlenstoff.

Fraktionierung → Isotopenfraktionierung.

GAUSSsche Glockenkurve - Dichtefunktion der Normalverteilung.

Gehalt (^{14}C -, ^3H -) → Konzentration (^{14}C -, ^3H -).

Genauigkeit (^{14}C -) → Datierungsgenauigkeit.

Grundwasseralter (^{14}C -) - mit einer ^{14}C -Anfangskonzentration von 85 % modern berechnetes, scheinbares ^{14}C -Alter von der in Grundwasser gelösten freien und gebundenen Kohlensäure.

Häufigkeit - Verhältnis der günstigen zu der Anzahl möglicher Fälle eines Zufallsexperimentes.

Häufigkeitsverteilung - Funktion, die angibt, wieviel Stichprobenwerte eines vorliegenden Stichprobenumfangs in bestimmte Meßwertintervalle (Klassen) fallen.

Halbwertszeit - Zeitspanne, innerhalb der die Hälfte einer ursprünglich vorhandenen Menge von Atomen eines radioaktiven Isotops zerfällt. Die Halbwertszeit ist eine isotopenspezifische Konstante, die z. B. für ^{14}C 5568 Jahre, für Tritium 12,3 Jahre beträgt.

Hartwassereffekt - Erscheinung, daß die im Grund- und Seewasserbereich gebildeten organischen Substanzen eine geringere ^{14}C -Anfangskonzentration haben als Holz.

Histogramm - grafische Darstellung von Meßergebnissen als Häufigkeitsverteilung.

Hydro-Isochronen - Linien gleicher ^{14}C -Grundwasseralter.

Ionium - α -strahlendes Thoriumisotop der Massenzahl 230 der Uran-Radium-Zerfallsreihe mit der Halbwertszeit von 83.000 Jahren.

Irrtumswahrscheinlichkeit - 100 % minus Sicherheitswahrscheinlichkeit.

Isotop - zum selben Element gehörende Atomart gleicher Kernmasse.

Isotopenabreicherung (^{14}C -) - Gegenteil von Isotopenanreicherung.

Isotopenanreicherung - Vergrößerung des relativen Mengenanteils eines bestimmten Isotops in einer Probe durch physikalische oder chemische Prozesse (Isotopenfraktionierungs-Effekte).

Isotopenaustausch - Prozeß zwischen zwei oder mehreren Stoffen, bei dem wechselseitig Atome verschiedener Isotope, aber desselben Elementes ausgetauscht werden. Hauptmerkmal ist, daß die Anzahl der vorhandenen Atome des ausgetauschten Elementes der Austauschpartner konstant bleibt, hingegen die Isotopenkonzentration geändert wird oder werden kann → Isotopenfraktionierung.

Isotopenfraktionierung - Veränderung der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung eines Stoffes bei chemischen oder physikalischen Prozessen. Im Gegensatz zum Isotopenaustausch bleibt bei Isotopenfraktionierungsprozessen die chemische bzw. physikalische Beschaffenheit der Partnersubstanzen nicht erhalten.

Kernwaffeneffekt - Fluktuierender Anstieg des ^{14}C -Gehaltes des atmosphärischen CO_2 seit 1950 durch Zumischung großer Mengen, bei Kernwaffener Explosionen erzeugten Radiokohlenstoffs.

Klasse - Wertebereiche in einer Häufigkeitsverteilung

Kohlensäure, freie - als CO_2 im Wasser gelöste Kohlensäure.

Kohlensäure, gebundene - als Bikarbonat (HCO_3^-) im Wasser gelöste Kohlensäure.

Kohlenstoff-12 (^{12}C) - häufigstes, stabiles Kohlenstoffisotop mit rund 99 % Anteil.

Kohlenstoff-13 (^{13}C) - zweithäufigstes, stabiles Kohlenstoffisotop mit rund 1 % Anteil.

Kohlenstoff-14 (^{14}C , auch Radiokohlenstoff) - seltenes, durch die kosmische Strahlung erzeugtes, radioaktives Kohlenstoffisotop.

Kollagen-Fraktion (auch säureunlösliche Fraktion) - Extrakt der gelatineartigen, organischen Restsubstanz (Aminosäuren) aus Knochen, die sehr zuverlässige ^{14}C -Altersbestimmungen erlaubt.

Kontamination - Zumischung probenfremden Materials anderer Isotopenzusammensetzung z. B. Intrusion von rezenten Wurzeln oder Infiltration von Huminsäuren etwa in eine Torf- oder Holzschicht u. a.

Kontaminationsgrad - (Prozent-) Anteil des probenfremden Materials anderer Isotopenzusammensetzung in der zu datierenden Substanz.

Konzentration (^3H) - Anteil der Tritiumatome in einer Menge von Wasserstoffatomen. Als Einheit dient die Tritium-Einheit.

Konzentration (^{14}C -) - z. B. Verhältnis der ^{14}C -Zählrate einer Probe und der mit 0,95 multiplizierten ^{14}C -Zählrate des NBS-Oxalsäurestandards ausgedrückt in Prozent modern.

Korrektur ($\delta^{13}\text{C}$ -) - Umrechnung einer ^{14}C -Konzentration mit Hilfe von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zur Beseitigung von durch Isotopenfraktionierungen verursachten Unterschieden in der Isotopenzusammensetzung verschiedener Proben derselben Substanz.

Korrektur, dendrochronologische - Transformation eines ^{14}C -Alters in eine konventionelle Zeitangabe durch Verwendung der vorläufigen ^{14}C -Korrekturkurve.

Korrekturkurve (^{14}C -) - grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen ^{14}C -Alter (Ordinate) und dendrochronologischem Alter (Abszisse).

Kosmische Strahlung - aus dem Kosmos kommende, energiereiche Strahlung, die bei Kernprozessen mit den in der Atmosphäre enthaltenen Gasen u. a. ^{14}C , ^3H , ^{32}Si u. a. erzeugt.

Kriterium (σ) \rightarrow Mutungsintervall.

LIBBY-Halbwertszeit - von Libby vorgeschlagene, und durch internationalen Beschluß übernommene Halbwertszeit des Radiokohlenstoffs :
 $T = 5568$ Jahre. Sie liegt um 3 % unter dem mit modernen Meßmethoden ermittelten Wert von 5730 ± 30 Jahren \rightarrow Halbwertszeit.

LIBBYsche Modellvorstellung - die ^{14}C -Alter von Hölzern stimmen mit den konventionellen Altern überein, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: 1) Konstanz der ^{14}C -Produktionsrate während des Quartärs. 2) Zeitlich konstante Verteilung der Kohlenstoffmengen in der Biosphäre und Atmosphäre. 3) Ausschluß von Kontamination oder Isotopenaustausch während der Lagerung der Probe im Boden.

Low-Level-Technik - Sammelausdruck für die präparativen und meßtechnischen Verfahren zur Messung der natürlichen, meist sehr niedrigen Konzentration seltener radioaktiver, kosmogener Isotope wie ^3H , ^{14}C .

Massenspektrometer - Gerät zur Messung von Isotopenhäufigkeitsverhältnissen bis 1 : 10 000

Maximalalter - größtes, noch sicher nachweisbares ^{14}C -Alter. Die Größe des Maximalalters hängt von der Empfindlichkeit der Meßapparatur ab. Typisch sind Werte zwischen 35.000 und 55.000 Jahren v. h.

Minimalalter - kleinstes, noch sicher bestimmbares, radiometrisches ^{14}C -Alter, methodisch bedingt bei ca. 300 Jahren v. h.

Modellvorstellung - Grundkonzeption für eine bestimmte radiometrische Altersbestimmung. In der Modellvorstellung werden die Bedingungen festgelegt, bei deren Erfüllung aus den Meßergebnissen, z. B. Isotopenkonzentrationen, Altersangaben ermittelt werden dürfen.

Mutungsintervall - Wertebereich, der den Erwartungswert mit einer durch die Breite des Mutungsintervalls festgelegten Sicherheitswahrscheinlichkeit einschließt. Im 1 σ -Mutungsintervall (Erwartungswert \pm Standardabweichung) beträgt die Sicherheitswahrscheinlichkeit 68 %. (1 σ - Kriterium).

NBS-Oxalsäurestandard - NBS (Abk. für National Bureau of Standards). International eingeführte Standardsubstanz für ^{14}C -Altersbestimmungen. 95 % ihrer ^{14}C -Konzentration entspricht lt. Definition der auf das Jahr 1950 bezogenen ^{14}C -Konzentration eines Holzes aus dem Jahr A. D. 1850 (Umgehung des SUESS-Effektes).

Neutronen - ungeladene Bausteine der Atomkerne mit der Massenzahl 1.

Normalverteilung - Häufigkeitsverteilung mit symmetrischer, glockenförmiger Gestalt ihrer Dichtefunktion.

Nulleffektsprobe - Eichsubstanz, deren Gehalt an zu messendem, radioaktivem Isotop sicher Null ist.

Nukleonen - Bausteine der Atomkerne, speziell Neutronen und Protonen.

PDB-Standard - international anerkannte, karbonathaltige Standardsubstanz für $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen (Belemnit von der Pee-Dee-Formation).

Peak - < engl. > Kurvengipfel

Polynom - < griech. > Vieleck.

Poisson-Statistik - untersuchungswichtige Klassen von Ereignissen (z. B. der Zerfall von radioaktiven Atomen) sind innerhalb einer großen Beobachtungsreihe nur selten besetzt. Die zugehörige Häufigkeitsverteilung ist der Normalverteilung sehr ähnlich.

Proportionalzählrohr - Detektor für radiaktive Strahlung, der Stromimpulse liefert, deren Größe der Energie der nachzuweisenden Strahlen proportional ist.

Protonen - positiv geladene Bausteine der Atomkerne mit der Massenzahl 1. Elemente bestehen aus Atomen derselben Protonenzahl.

Prozent modern - Einheit der ^{14}C -Konzentration \rightarrow Wert ($\delta^{14}\text{C}$ -).

Q-Faktor - Prozentsatz der ^{14}C -Ausgangskonzentration einer beliebigen, kohlenstoffhaltigen Substanz bezogen auf die von Holz. Liegt der Q-Faktor unter 100 % modern, trifft die LIBBYsche Modellvorstellung nicht zu, wie z. B. für die freie und gebundene Kohlensäure im Grundwasser, für limnische Sedimente etc. (\rightarrow Hartwassereffekt).

Radiokohlenstoff \rightarrow Kohlenstoff-14.

Radiometrie - quantitative Messung der Intensität einer Strahlung

Radon - radioaktives Edelgas (Halbwertszeit 3,2 Tage), mit dem ^{14}C -
Proben bei ihrer Präparation kontaminiert werden. Durch eine
Wartezeit von 4-6 Wochen vor der Messung werden Fehler bei der
Bestimmung der ^{14}C -Konzentration vermieden.

Scheinalter (^{14}C -) \longrightarrow Alter (^{14}C -), scheinbares.

Sicherheitswahrscheinlichkeit - Wahrscheinlichkeit, mit der ein mit einem
statistischen Test gefällte Entscheidung zutrifft.

Sigma-Kriterium \longrightarrow Mutungsintervall.

Standardabweichung - Streuungsmaß. Ins Intervall Erwartungswert \pm Standard-
abweichung fallen 68 % aller Stichprobenwerte \longrightarrow Mutungsintervall.

Standardprobe - Eichsubstanz bekannter Isotopenkonzentration oder, bei
radiometrischen Datierungsmethoden, bekannten Alters.

Stichprobe - willkürliche Auswahl, von der auf die Gesamtheit geschlossen
wird.

Strontium-90 - radioaktives Isotop des Elementes Strontium-90. ^{90}Sr wird
bei Kernwaffen-Experimenten gebildet und gelangt mit dem sog.
"fall-out" auf die Erde .

SUESS-Effekt - Abnahme der ^{14}C -Konzentration seit Beginn des 19. Jhdts.
als Folge der Freisetzung von fossilem CO_2 bei der Verbrennung von
Kohle und Erdöl.

SUESS-Korrektur - Umrechnung älterer ^{14}C -Daten, die ohne Berücksichtigung
des SUESS-Effektes auf eine aus der Zeit zwischen 1850 und 1950
stammende Standardprobe bezogen worden sind. Die unkorrigierten
 ^{14}C -Scheinalter werden dazu um 150 - 200 Jahre vergrößert.

T. E. \longrightarrow Einheit (^3H -).

terrigen - < lat. > vom Festland stammend.

Test χ^2 - statistisches Prüfverfahren für Stichprobenwerte, ob sie mit
einer vorgegebenen Sicherheitswahrscheinlichkeit einer gemeinsamen

Häufigkeitsverteilung angehören und damit aus ihnen ein Mittelwert berechnet werden darf.

Thermolumineszenz - Eigenschaft bestimmter Stoffe, bei Erhitzung gespeicherte Strahlenenergie als Ultra-Rot-Spektrum abzugeben.

Tritium - Seltenes, durch kosmische Strahlung erzeugtes, radioaktives Isotop des Wasserstoffs.

Tritium-Einheit \rightarrow Einheit (^3H -).

T. U. < engl. > tritium unit \rightarrow Einheit (^3H -).

Ultra-Rot-Strahlung - nicht sichtbare Wärmestrahlung

Verhältnis ($\delta^{13}\text{C}$ -) \rightarrow Wert ($\delta^{13}\text{C}$ -).

Verhältnis ($\delta^{14}\text{C}$ -) \rightarrow Wert ($\delta^{14}\text{C}$ -).

Vertrauensintervall \rightarrow Mutungsintervall.

Verweilzeit, radiometrische - schematisch berechneter Alterswert aus der ^{14}C -Konzentration, die das gewichtete Mittel der ^{14}C -Konzentrationen aller Komponenten verschiedener Entwicklungsabschnitte bzw. Regenerationszeiten der Probe darstellt.

Verweilzeit, wahre - gewichtetes Mittel der Alter aller Komponenten verschiedener Entwicklungsabschnitte bzw. Regenerationszeiten einer Substanz.

Vorbereitung von ^{14}C -Proben - physikalische und chemische Abtrennung von artfremdem Material (Kontamination) aus der zu datierenden Probe (engl. : pre-treatment.)

Wahrscheinlichkeit - Grenzwert der Häufigkeit für unendlich viele Realisationen eines bestimmten Zufallsexperimentes. Die Wahrscheinlichkeit kann bei manchen Experimenten schon vor dem Versuch angegeben werden z. B. für das Auftreten einer Zahl beim Würfeln.

Wert ($\delta^{14}\text{C}$ -) - $\delta^{14}\text{C}$ ist definiert als $\delta^{14}\text{C} = \frac{G - 0,95 \cdot G_{\text{OX}}}{0,95 \cdot G_{\text{OX}}} \times 100$ (%modern)

wobei G und G_{ox} die ^{14}C -Gehalte der Probe bzw. des NBS-Oxalsäure-Standards sind. Letzterer hat definitionsgemäß eine ^{14}C -Konzentration von 100 % modern.

Wert ($\delta^{13}C$) - $\delta^{13}C$ ist definiert als $\delta^{13}C = \frac{R-R_{Stand}}{R_{Stand}} \times 1000$ (‰),

wobei R die Verhältnisse der Isotopenhäufigkeit von Kohlenstoff-13 und Kohlenstoff-12 für die Probe und den PDB-Standard sind. Die ^{13}C -Werte liegen für organogene Substanzen bei -25 ‰, für marinen Kalk um 0 ‰.

Wert (δD) - analog zu $\delta^{18}O$. δD ist ein Ausdruck für das Isotopenhäufigkeitsverhältnis der Wasserstoffisotope 1H und 2H (auch D)

Wert ($\delta^{18}O$) - $\delta^{18}O$ ist analog zum $\delta^{13}C$ -Wert definiert. Er ist ein Ausdruck für das Isotopenhäufigkeitsverhältnis der stabilen Sauerstoffisotope $\delta^{18}O$ und $\delta^{16}O$. Als Standardprobe dient Ozeanwasser (Bez. : SMOW)

Zählrohr → Proportionalzählrohr.

Zeitskala, dendrochronologische - Zeitmaßstab in dendrochronologisch ermittelten Jahren. Er weicht, wenn überhaupt, nur wenige Jahre von der konventionellen Zeitskala ab.

Zeitskala, Radiokohlenstoff-, ^{14}C - - Zeitmaßstab in ^{14}C -Jahren. Er weicht in den Jahrtausenden vor Christi beträchtlich von der konventionellen Zeitskala ab. Eine Transformation des einen Zeitmaßstabes in den anderen und umgekehrt ist mit der ^{14}C -Korrekturkurve möglich.

Zeitskala, konventionelle - Zeitmaßstab in Sonnenjahren.

Zerfallsgesetz, radioaktives - danach ist die Zerfallsrate einer Menge radioaktiver Atome desselben Isotops proportional zu ihrer Zahl und der Zerfallskonstanten.

Zerfallskonstante (λ) - isotopenspezifische Konstante. Sie entspricht der Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter radioaktiver Atomkern innerhalb der nächsten Zeiteinheit zerfällt. $\frac{\ln 2}{\lambda} =$ Halbwertszeit.

Zerfallsrate - Anzahl von Atomzerfällen/Zeiteinheit.

Zufallsexperiment - Versuch, bei dem das Ergebnis vom Zufall abhängt, z. B. Zahl der Atomzerfälle innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne.

Bisher erschienen:

Clausthaler Tektonische Hefte

Heft Nr. 1, 4. Auflage, 1965; Adler, R., Fenchel, W., Hannak, W., Pilger, A., mit einem Beitrag von K.-P. Hoyer: **Einige Grundlagen der Tektonik I**, 64 S., 39 Abb., 2 Tab., brosch. fPr: DM 6,20

Heft Nr. 2, 3. Auflage, 1965; Adler, R., Fenchel, W., Pilger, A.: **Statistische Methoden in der Tektonik I. — Die gebräuchlichsten Darstellungsarten ohne Verwendung der Lagenkugelprojektion**. 97 S., 51 Abb., 9 Tab., brosch. fPr: DM 9,80

Heft Nr. 3, 3. Auflage, 1967; Adler, R., Fenchel, W., Martini, H.-J., Pilger, A.: **Einige Grundlagen der Tektonik II. Die tektonischen Trennflächen**. 94 S., 67 Abb., 1 Tab., brosch. fPr: DM 7,90

Heft Nr. 4, 3. Auflage, 1969; Adler, R., Fenchel, W., Pilger, A.: **Statistische Methoden in der Tektonik II. Das Schmidtsche Netz und seine Anwendung im Bereich des makroskopischen Gefüges**. 111 S., 79 Abb., brosch. fPr: DM 10,30

Heft Nr. 5, 1964; Karl, F.: **Anwendung der Gefügekunde in der Petrotektonik, Teil I Grundbegriffe**. 142 S., 73 Abb., brosch. fPr: DM 16,20

Heft Nr. 6, 1967; Kronberg, P.: **Photogeologie**. Eine Einführung in die geologische Luftbildauswertung. 235 S., 126 Abb., davon 46 Luftbilder und 28 Luftbildstereogramme, brosch. fPr: DM 23,—

Heft Nr. 7, 1968; Bottke, H.: **Schürfbohren. Teil 1: Die Durchführung von Kernbohrungen**. 140 S., 46 Abb., 60 Tab., 4 Taf., brosch. fPr: DM 21,50

Heft Nr. 8, 1968; Adler, R. E., Krückeberg, F., Pfisterer, W., Pilger, A., Schmidt, M. W.: **Elektronische Datenverarbeitung in der Tektonik**. 157 S., 23 Taf., 39 Abb., 24 Tab., brosch. fPr: DM 22,50

Heft Nr. 9, 1969; Fuchs, W., Günther, R., Krausse, H.-F., Meyer, W., Mohr, K., Pertold, Z., Pilger, A.: **Lineamentektonik und Magmatismus im Westharz**. 260 S., 6 Tab., 32 Abb., 16 Bilder, brosch. fPr: DM 28,—

Heft Nr. 10, 1970; 28 Titel, 27 Autoren, **Computer-Einsatz in der Geologie**. 400 S., 126 Abb., 13 Tab., brosch. fPr: DM 54,—

Heft Nr. 11, 1971; Geyh, Mebus, A.: **Die Anwendung der ¹⁴C-Methode**. Die Entnahme, Auswahl und Behandlung von ¹⁴C-Proben sowie Auswertung und Verwendung von ¹⁴C-Ergebnissen, 118 S., 12 Abb., brosch. fPr: DM 14,50

Clausthaler Geologische Abhandlungen

Heft Nr. 1, 1965; Adler, R. E., Krausse, H.-F., Lautsch, H., Pilger, A.: **Beiträge zur Tektonik des nördlichen Ruhrkarbons.** 167 S., 62 Abb., 1 Tab., brosch. fPr: DM 10,—

Heft Nr. 2, 1965; Krausse, H.-F.: **Gefügeachsen im westlichen Teil des Vestischen Hauptsattels (nördliches Ruhrgebiet) und ihre Beziehung zu den übrigen tektonischen Elementen.** 114 S., 191 Abb., 7 Tab., 2 Taf., brosch. fPr: DM 10,—

Heft Nr. 3, 1970; Wellmer, F.-W.: **Verwendung piezoelektrischer Messungen an quarzhaltigen Gesteinen in der Gefügekunde.** 190 S., 60 Abb., 63 Tab., brosch. fPr: DM 15,—

Heft Nr. 4, 1970; Schade, H.: **Der Kulm in dem nordöstlich der Lahn gelegenen Teil der Dillmulde.** 178 S., 33 Abb., 2 Taf., 29 Tab., brosch. fPr: DM 15,—

Heft Nr. 5, 1970; Pilger, A., Weissenbach, N.: **Stand und Aussichten der Forschung über Stratigraphie, Tektonik und Metamorphose in der Saualpe in Kärnten.** 39 S., 16 Abb., brosch. fPr: DM 15,—

Heft Nr. 6, 1970; Behain, C.: **Die Tektonik des Tschogart-Eisenerz-Massivs und seiner Umgebung bei Bafq im zentralen Iran.** 51 S., 21 Abb., 6 Fig., 4 Tab., brosch. fPr.: DM 15,—

Heft Nr. 7, 1971; Ahmadzadeh Heravi, M.: **Stratigraphische und paläontologische Untersuchungen im Unterkarbon des zentralen Elburs (Iran).** 114 S., 5 Abb., 4 Taf., 4 Tab., brosch. fPr: DM 15,—

Heft Nr. 8, 1971; Pilger, A.: **Die zeitlich-tektonische Entwicklung der iranischen Gebirge.** 27 S., 4 Abb., 5 Taf., brosch. fPr: DM 15,—

Heft Nr. 9, 1971; Weissenbach, N.: **Geologie und Petrographie der eklogitführenden hochkristallinen Serien im zentralen Teil der Saualpe, Kärnten.** In Vorbereitung.

Heft Nr. 10, 1971; Podufal, P.: **Zur Geologie und Lagerstättenkunde der Manganvorkommen bei Drama (Griechisch-Mazedonien).** In Vorbereitung.

Heft Nr. 11, 1971; Klarr, K.: **Der geologische Bau des südöstlichen Teiles vom Aldudes-Quinto Real-Massiv (spanische Westpyrenäen).** 148 S., 42 Abb., 1 Tab., 16 Beil., brosch. fPr: DM 15,—

Eine neue Schriftenreihe

Series on Rock and Soil Mechanics

Herausgeber:

Professor Dr.-Ing. habil. H. Wöhlbier

Institut für Bergbau der Technischen Universität Clausthal.

Die ständige Zunahme der wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Gebirgs- und Bodenmechanik führt dazu, daß sich der Ingenieur und Wissenschaftler nur mit großem Zeitaufwand über ein besonderes Problem informieren kann.

Publikationen in »Series on Rock and Soil Mechanics« erfüllen die Aufgabe, schnell und umfassend Auskunft über die jeweils neuesten Erkenntnisse auf einem speziellen Gebiet zu geben.

Volume 1 dieser Schriftenreihe umfaßt fünf Bücher, die 1971 erscheinen:

W. Reisner, M. v. Eisenhart Rothe:

Bins and Bunkers for Handling Bulk Materials

— Practical Design and Techniques —

W. E. Dreyer:

The Strength Properties of Rocks

H. Bottke, M. W. Schmidt:

Engineering Geology and its Application in Civil Engineering Projects

O. P. Natau:

State-of-Stress Measurements in Rock Masses

Ch. Herbst:

Slope Stability in Soil and Loose Rock

— State of the Art and future trends —

Besonderer Hinweis:

Das zuerst genannte Buch liegt auch in deutsch vor

W. Reisner, M. v. Eisenhart Rothe:

Bunker und Silos für die Schüttgutspeicherung

— Konstruktion und Verfahrensablauf —

Bitte fordern Sie ausführliche Prospekte an

Trans Tech Publications

P. O. Box 2981

Rocky River, Ohio 44116, USA

D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Adolf-Ey-Straße 5