

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät

der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Dirk Hoffmann
aus Wilhelmshaven

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Januar 2002

Kombinierte Elektronen-Spin-Resonanz- und Uranreihen-Datierung von Zahnschmelz

Gutachter: Prof. Dr. Augusto Mangini

Prof. Dr. Kurt Roth

Zusammenfassung

Kombinierte Elektronen-Spin-Resonanz- und Uranreihen-Datierung von Zahnschmelz

Eine kombinierte Methode von ESR- und Uranreihen-Datierung zur Altersbestimmung von Zahnschmelz wird in dieser Arbeit entwickelt. Hierzu werden systematische Untersuchungen des ESR-Spektrums von Zahnschmelz durchgeführt und darauf basierend eine Auswertung von ESR-Spektren mittels digitaler Anpassung von Referenzspektren vorgeschlagen. Untersuchungen zum thermischen Verhalten des dem CO_2^- -Radikal zugeordneten Datierungssignals zeigen eine vorübergehende Intensitätszunahme durch Erhitzen. Zur Erklärung dieses Signalverhaltens wird ein Modell entwickelt. Weiterhin zeigt sich, daß kurzlebige Signale drei Tage nach einer künstlichen Bestrahlung keinen Einfluß mehr auf die Intensität des Datierungssignals haben. Ein Meßprotokoll für die präzise Bestimmung einer Äquivalenzdosis in Zahnschmelz wird aus den Ergebnissen entwickelt. Mittels Spaltspurenanalysen wird die lokale Urankonzentrationsverteilung in Zähnen bestimmt. Dies ermöglicht eine gezielte Beprobung für ESR- und U/Th-Messungen. Die Uran- und Thoriumkonzentrationen in den für die Dosisleistung relevanten Bereichen werden durch Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) mit großer Präzision bestimmt. U/Th-Analysen zeigen, daß ein Zahn als offenes System betrachtet werden muß und Uran nachträglich in großen Mengen aufgenommen wird. Ausgehend von einer exponentiellen Sättigungsfunktion zur Beschreibung der Uranaufnahme wird ein Modell zur kombinierten Anwendung der ESR- und U/Th-Datierung präsentiert, das die Datierung von Zähnen ermöglicht, die bislang nicht datiert werden konnten. Es werden in dieser Arbeit Zähne aus archäologisch relevanten Fundstellen in Frankreich und Deutschland zeitlich eingeordnet.

Abstract

Coupled Electron-Spin-Resonance- and Uranium-series-dating of tooth enamel

A coupled method of Electron-Spin-Resonance- and Uranium-series-dating of tooth enamel is developed. Based on systematical analyses of the ESR spectrum of tooth enamel a digital evaluation by spectral deconvolution is suggested. Investigations on thermal behaviour of the CO_2^- -dating-signal show a transient increase of the signal intensity, which is explained by a model presented in this work. Moreover, it is observed that three days after artificial irradiation overlapping transient signals have no further influence on the CO_2^- -signal intensity. A suitable protocol for ESR signal growth curves is developed. Local uranium concentrations in teeth are shown by fission track analyses, which enables a selective sampling for ESR- and U/Th-measurements. Uranium and thorium concentrations are determined with high precision using thermal ionization mass spectrometry (TIMS). It is shown by U/Th-analyses that a tooth is an open system and a large amount of uranium uptake occurs after burial. Based on uranium uptake, described by an exponential saturation function, a model for coupled ESR- and uranium-series-dating is presented. Teeth, found in archeological sites in France and Germany, are dated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	8
2.1	Grundlagen der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)	8
2.1.1	Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Spektroskopie	8
2.1.2	Spin-Hamilton-Operator	10
2.1.3	Spin-Konzentrationen	11
2.1.4	Pulverspektren	12
2.1.5	Hyperfeinstruktur	14
2.1.6	ESR-Messungen	16
2.2	Dosimetrie und dosimetrische Datierung	16
2.2.1	Dosimetrische Größen	16
2.2.2	Absorptionsmechanismen	17
2.2.3	Natürliche Strahlungsexposition	18
2.2.4	Dosimetrische Datierung	19
2.3	Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)	21
2.4	Uranreihen-Datierung	21
2.5	Urangehaltsbestimmungen mittels Spaltspuren	23
2.6	Zahnschmelz	24
2.7	Datierung archäologischer Fundstellen	26
3	ESR-Untersuchungen an Zahnschmelz	28
3.1	Probenvorbereitung und Meßparameter	29
3.1.1	Probenpräparation	29

3.1.2	Meßparameter	31
3.2	ESR-Spektrum von Zahnschmelz	32
3.2.1	Grundlagen.....	33
3.2.2	Untersuchungen am Zahnschmelzspektrum	35
3.2.3	Bewertung.....	50
3.3	Auswertung mit digitaler Spektrenzerlegung und Peak-zu-Peak.....	51
3.3.1	Grundlagen.....	51
3.3.2	Auswertung Peak-zu-Peak	52
3.3.3	Referenzspektren für digitale Zerlegung.....	53
3.3.4	Qualität der digitalen Anpassungen	55
3.3.5	Vergleich der Ergebnisse	59
3.3.6	Bewertung der Auswertung mit digitaler Anpassung.....	63
3.4	Untersuchungen zur CO ₂ ⁻ -Signalintensität	64
3.4.1	Grundlagen.....	64
3.4.2	Untersuchungen zum thermischen Verhalten der CO ₂ ⁻ -Signalintensität	65
3.4.3	Verhalten der CO ₂ ⁻ -Signalintensität nach künstlicher Bestrahlung	73
3.4.4	Bewertung.....	74
3.5	Meßprotokoll	75
3.5.1	Vergleich von Signalwachstumskurven.....	75
3.5.2	Vorschlag für Single-Aliquot Meßprotokoll.....	76
3.6	Signalwachstumsbeschreibung des CO ₂ ⁻ -Signals.....	77
3.6.1	Grundlagen.....	77
3.6.2	Funktionen zur Signalwachstumsbeschreibung.....	77
3.6.3	CO ₂ ⁻ -Signalwachstum in Zahnschmelz	78
3.6.4	CO ₂ ⁻ -Signalwachstum in Foraminiferen	79
4	U/Th-Untersuchungen	84
4.1	Spaltspurenuntersuchungen.....	84
4.1.1	Grundlagen.....	84
4.1.2	Spaltspurenuntersuchungen an Zahnproben	86
4.1.3	Ergebnisse	86
4.1.4	Bewertung der Spaltspurenergebnisse	96
4.2	U/Th-Analysen an Zähnen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) ...	97

4.2.1	Uranaufnahme-Modelle	98
4.2.2	Uran- und Thorium-Gehaltsmessungen	102
4.2.3	U/Th-Alter	108
4.2.4	Bewertung der U/Th-Untersuchungen	110
5	Kombinierte ESR- und U/Th-Datierung	112
5.1	Dosimetrie an Equidenzähnen	112
5.1.1	Strahlungsquellen	112
5.1.2	Geometrische Betrachtungen	114
5.1.3	Alpha-Strahlung	115
5.1.4	Beta-Strahlung	115
5.1.5	Gamma-Strahlung	119
5.2	Datierung von Equidenzähnen	120
5.2.1	Kombinierte ESR-U/Th Altersbestimmung	120
5.2.2	Closed System Uranium Series (CSUS)-ESR-Datierung	128
5.3	Ergebnisse der verschiedenen Fundstellen	130
5.3.1	Achenheim	130
5.3.2	Salzgitter-Lebenstedt	131
5.3.3	Gramat	132
5.3.4	Bramefond	133
5.3.5	Wannen	134
5.3.6	Mosbach	135
5.3.7	Villa Seckendorff	136
5.3.8	Vogelherd	137
5.3.9	Bockstein	137
5.3.10	Steinheim-Murr	138
5.3.11	Cueva de la Carigüela	139
5.3.12	Zusammenfassung der Datierungsergebnisse	139
6	Zusammenfassung und Ausblick	141
6.1	Zusammenfassung	141
6.2	Ausblick	143

A Experimentelles	145
A1 Geräte	145
A2 ESR-Proben-Präparation	146
A3 TIMS-Proben-Präparation	146
A4 Spaltspuren-Proben-Präparation.....	147
A5 Bestrahlungen	148
 B Fehlerbetrachtung	 149
B1 ESR	149
B2 TIMS	150
B3 Altersfehler	150
B4 Spaltspuren	150
 C ESR-Altersberechnung (ESRA)	 151
C1 Parameter	151
C2 Dosisleistungen der Radionuklide.....	152
C3 Tiefseesedimente	153
 D Datengrundlagen	 155
D1 ESR	155
D2 TIMS	166
D3 ESR-U/Th-Datierung.....	167
D4 Spaltspuren	169
 Literaturverzeichnis	 172

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der kombinierten Anwendung von Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)- und Uranreihen-Datierung an Zahnschmelz. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit der zeitlichen Einordnung von Zähnen, die zum Beispiel bei archäologischen Ausgrabungen gefunden werden. Dadurch läßt sich auch den Fundstellen ein Alter zuordnen.

Es sollen zwei Altersbestimmungsmethoden miteinander verknüpft werden, denen unterschiedliche Prinzipien zugrunde liegen. Bei der ESR-Datierung handelt es sich um eine sogenannte dosimetrische Methode, die die Strahlungswirkung auf Festkörper nutzt, während die Uranreihen-Datierung direkt auf zeitabhängigen Aktivitätsungleichgewichten von Isotopen der natürlichen ^{238}U -Zerfallsreihe beruht. Für beide Methoden wird gemäß eines Vorschlags von Wagner (1995) die Bezeichnung der chronometrischen Altersbestimmung gewählt, da jeweils ein chronometrisches Prinzip, wie zum Beispiel radioaktiver Zerfall mit spezifischen Halbwertszeiten, zugrunde liegt. Bei relativen Methoden wird dagegen eine zeitliche Einordnung auf Stratigraphien basierend vorgenommen. Beispiele für direkte chronometrische Methoden sind U/Th-, ^{14}C -, U/Pb- oder K/Ar-Datierung. Dosimetrische Methoden sind neben der ESR die Optisch Stimulierte-, Thermo- oder Radio-Lumineszenz-Datierung. Zu den relativen Altersbestimmungen zählen $\delta^{18}\text{O}$ - oder Pollen-Stratigraphie.

Erstmals wurde von Zeller et al. (1967) der Vorschlag unterbreitet, die Elektronen-Spin-Resonanz als Datierungsmethode zu nutzen. Das Prinzip hierbei beruht auf dem dosisabhängigen Aufbau paramagnetischer Zentren in Mineralen. Durch ionisierende Strahlung können Gitterdefekte, sogenannte Elektronen- bzw. Lochfallen, mit Ladungsträgern besetzt werden. Dadurch wird ein Teil der Strahlungsenergie - gegebenenfalls über lange Zeiträume - gespeichert. Entstehen durch die gefangenen Ladungsträger ungepaarte Spins, so können diese mittels ESR gemessen werden. Die Intensität des ESR-Signals ist dabei ein Maß für die relative Anzahl ungepaarter Spins im Kristall. Die von einem Mineral akkumulierte Energiedosis (Äquivalenzdosis) wird aus der ESR-Signalintensität rekonstruiert. Mit Hilfe der natürlichen radioaktiven Strahlung (Dosisleistung) kann daraus ein Alter bestimmt werden. Geeignete Materialien für eine mögliche Anwendung der Methode sind neben Zahnschmelz zum Beispiel Karbonate und Quarze. Voraussetzung für eine Altersbestimmung ist, daß zu einem Zeitpunkt T_0 , der das Alter festlegt, keine

Fehlstellen mit Ladungsträgern besetzt waren. Bei Karbonaten und Zahnschmelz entspricht dies dem Zeitpunkt der Mineralbildung, ESR-Signale in Quarzen können unter anderem durch hohe Temperaturen gelöscht werden (thermische „Nullsetzung“).

Durch die erfolgreiche Datierung von Höhlensintern durch Ikeya (1975) fand die Methode in der Folgezeit zunehmendes Interesse für Anwendungen in Bereichen wie Geologie, Geomorphologie und Archäologie. Karbonate ermöglichen die Datierung von kontinentalen Quartärablagerungen wie Höhlensinter oder Travertine. Ebenso können marine Karbonate wie Foraminiferen oder Mollusken zeitlich eingeordnet werden. Mittels Quarzeinschlüssen in vulkanischen Gesteinen ist zum Beispiel die Datierung von Vulkanausbrüchen möglich.

Die ESR-Altersbestimmung von Zahnschmelz birgt ein großes Potential für archäologische, geologische und klimatische Fragestellungen. In vielen Fundstellen werden neben Artefakten auch Überreste tierischer Skelette gefunden, wobei sich Zähne durch eine besonders große Haltbarkeit auszeichnen. Der datierbare Zeitraum umfaßt eine Spanne von einigen tausend bis hin zu 10^6 Jahren. Eine zunehmende Anzahl von Arbeiten zur ESR-Datierung von Zahnschmelz in den vergangenen fünfzehn Jahren zeugt vom Stellenwert der Methode. So konnten zum Beispiel Fundstellen menschlicher Besiedelung in Israel (Stringer et al., 1989), Südafrika (Grün et al., 1990) und Europa (Stringer & Grün, 1991; Rink et al., 1995) zeitlich eingeordnet werden.

Trotz aller Fortschritte handelt es sich bei der ESR-Datierung um eine Methode, die noch im Entwicklungsstadium ist. Sowohl bezüglich des ESR-Signals, mit dem die Bestimmung einer Äquivalenzdosis erfolgt, als auch im Hinblick auf die zeitabhängige Dosisleistung sind weiterhin Grundlagenuntersuchungen nötig. Zahnschmelz zeigt ein äußerst stabiles, zur Datierung geeignetes ESR-Signal. Von diesem muß das Signalwachstum durch Bestrahlung bekannt sein, damit auf eine Äquivalenzdosis geschlossen werden kann. Da dies mittels künstlicher Bestrahlungen bestimmt wird, sind Untersuchungen auf Laboreffekte, wie zum Beispiel Überlagerungen durch kurzlebige Signale, nötig. Die größte Unsicherheit bei der Datierung liegt derzeit in der Bestimmung der zeitabhängigen Dosisleistung, da ein Zahn, wie sich in dieser Arbeit zeigt, in Bezug auf Uran als offenes System betrachtet werden muß. Deshalb ist auch die Uranreihen-Datierung als eigenständige Methode bei Zähnen problematisch. Die Dosisleistung ist stark von der zeitlichen Entwicklung der Uran- und Thorium-Aktivitäten im Zahn abhängig. Grün et al. (1988) haben erstmals den Vorschlag unterbreitet, das Problem durch eine Kombination von U/Th- und ESR-Datierung zu lösen.

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Präzisierung der Altersbestimmung von Zahnschmelz zu leisten. Dabei soll der Tatsache Rechnung getragen werden, daß die größten Probleme im Bereich der zeitabhängigen Dosisleistung liegen. Deshalb soll mit Hilfe von Spaltspuren-Analysen die lokale Uranverteilung in den verschiedenen Bereichen eines Zahnes bestimmt werden. Dies ist Voraussetzung für die Auswahl zur Datierung geeigneter Zahnbereiche. Um die lokale Dosisleistung bestimmen zu können, müssen die Uran- und Thorium-Gehalte von kleinen Probenmengen gemessen werden. Es bietet sich an, Uran- und Thorium-Messungen an Zähnen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) durchzuführen, die an der Forschungsstelle Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten der Heidelberger Akademie der

Wissenschaften seit etwa zehn Jahren erfolgreich zum Beispiel an Karbonaten angewendet wird. Mit TIMS können Uran- und Thorium-Gehalte kleiner Probenmengen von etwa 100 mg mit hoher Präzision gemessen werden. Es soll schließlich eine kombinierte ESR-U/Th-Datierungsmethode entwickelt werden.

Aber auch grundlegende Fragestellungen zum ESR-Signalverhalten bei künstlicher Bestrahlung müssen Gegenstand der Untersuchungen sein. Nur so läßt sich eine gesicherte Äquivalenzdosis als Ausgangspunkt zur Altersbestimmung ermitteln. Da das Datierungssignal in Zahnschmelz dem gleichen paramagnetischen Zentrum zugeordnet wird, das auch in Karbonaten genutzt wird, liegen Vergleiche des Signalverhaltens beider Materialien nahe.

Die vorliegende Arbeit hat zudem das konkrete Ziel, archäologische Fundstellen, die im Rahmen der Teilprojekte C4 „Morphologische und isotopenchemische Reaktion von Großsäugetieren auf die Klimaveränderungen im Quartär“ und C8 „Die paläolithische Besiedlungsgeschichte Süddeutschlands als klimagekoppelter Prozeß“ des Sonderforschungsbereiches 275 an der Universität Tübingen von Bedeutung sind, zu datieren.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die für das Verständnis dieser Arbeit wichtigsten Grundlagen der Elektronen-Spin-Resonanz sowie deren Anwendung als dosimetrische Datierungsmethode vorgestellt werden. Im Hinblick auf die kombinierte Anwendung von Uranreihen- und ESR-Datierung werden weiterhin die Grundlagen der Thermionen-Massenspektrometrie zur Bestimmung von Uran- und Thoriumkonzentrationen in Zahnschmelz sowie der U/Th-Datierung dargelegt. Als zusätzliche Methode zur Bestimmung von Urankonzentrationen wird die Spaltspurenanalyse vorgestellt.

Weitergehende detaillierte Grundlagen werden stets den entsprechenden Kapiteln vorangestellt. Gute allgemeine Darstellungen von Datierungsmethoden können in Aitken (1990), Geyh & Schleicher (1990) oder Wagner (1995) gefunden werden. Einen Überblick über verschiedene Anwendungsbereiche der ESR-Altersbestimmungsmethode gibt Rink (1997).

2.1 Grundlagen der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)

An der Forschungsstelle Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften wird seit über fünfzehn Jahren an der Weiterentwicklung der ESR-Altersbestimmungsmethode gearbeitet. Zu den zahlreichen Anwendungsbereichen zählen zum Beispiel marine Karbonate (Barabas, 1989; Hoffmann, 1998) und Quarze (Walther, 1995; Woda, 2000). Erste Untersuchungen zur ESR-Datierung von Zahnschmelz wurden in Heidelberg von Alt (1991) an einem Elefantenzahn aus Mauer durchgeführt. Neben diesen Arbeiten gibt Grün (1989) einen Überblick über die ESR-Altersbestimmungsmethode, grundlegende Informationen zur ESR finden sich in Weil et al. (1993) oder Marfunin (1979).

2.1.1 Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Spektroskopie

Mittels Elektronen-Spin-Resonanz werden Übergänge zwischen Elektronenzuständen mit verschiedenen Energien gemessen. Die Energiedifferenzen der Spinzustände betragen

etwa 10^{-4} eV, entsprechend der Energie von elektromagnetischen Wellen im Mikrowellenbereich. Die Spinzustände sind normalerweise entartet, eine Aufspaltung wird bei paramagnetischen Zuständen mit einem resultierenden magnetischen Moment (ungepaarte Elektronen) erst durch ein externes Magnetfeld¹ $\mathbf{B}$ induziert (Zeemann-Aufspaltung).

Da die Energiedifferenz der Aufspaltung mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Energiedifferenzen zwischen atomaren Zuständen, wird nur der Anteil der Energie betrachtet, der vom Magnetfeld beeinflusst wird (Konzept des Spin-Hamilton-Operators). Die entsprechenden Energieniveaus werden dabei als isoliert betrachtet, so daß nur das magnetische Moment des Elektrons und die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld sowie mit magnetischen Momenten in der Kristallumgebung berücksichtigt werden muß.

Die Grundzüge der ESR-Spektroskopie werden zunächst bezogen auf ein freies Elektron dargestellt. Ein Elektron mit dem Spin S hat das magnetische Moment μ_S :

$$\mu_S = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} S \quad (2.1)$$

mit

μ_B : Bohr'sches Magneton

g_e : Landé-Faktor für ein freies Elektron

$\hbar$: Planck'sches Wirkungsquantum.

Es hat in einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}$, welches die z-Richtung festlegt, zwei mögliche Orientierungen der z-Komponente und zwar parallel oder antiparallel zu den Feldlinien, der entartete Zustand spaltet in zwei Energien auf (Zeeman-Aufspaltung).

Es gilt für die z-Komponente des magnetischen Momentes:

$$\mu_z = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} s_z = -g_e \mu_B m_s \quad (2.2)$$

mit

$$s_z = m_s \hbar \quad \text{und} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

¹ $\mathbf{B}$ bezeichnet eigentlich die magnetische Induktion [T]. Für die magnetische Feldstärke $\mathbf{H}$ [A/m] gilt der Zusammenhang mit der magnetischen Induktion $\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H}$ (μ : Permeabilität, μ_0 : magnetische Feldkonstante). In dieser Arbeit wird - physikalisch nicht ganz korrekt - für $\mathbf{B}$ der Begriff des Magnetfeldes benutzt.

Die Energie eines magnetischen Momentes wird entsprechend durch ein externes Magnetfeld aufgespalten zu:

$$E_z = -\mu_z B = \mp \frac{1}{2} g_e \mu_B B . \quad (2.3)$$

Der Energieunterschied der beiden Orientierungen des magnetischen Momentes in z-Richtung beträgt:

$$\Delta E_z = g_e \mu_B B . \quad (2.4)$$

Wird nun senkrecht zur Richtung von **B** elektromagnetische Strahlung geeigneter Frequenz ν (hier Mikrowellen) eingestrahlt, so ist für ein Elektron die Resonanzbedingung erfüllt, und es erfolgt induzierte Absorption bzw. Emission. Es ergibt sich die „Grundgleichung“ der Elektronen-Spin-Resonanz zu:

$$h\nu = \Delta E = g_e \mu_B B . \quad (2.5)$$

Das heißt, man kann Übergänge zwischen den beiden Einstellungen des Elektronen-Spins beobachten, wobei jeweils Energie vom Betrag ΔE absorbiert bzw. emittiert wird.

2.1.2 Spin-Hamilton-Operator

Der einfache Zusammenhang der Energie-Aufspaltung gemäß Gl. 2.3 hat nur Gültigkeit für einen isotropen g-Wert. In diesem Fall kann g als skalare Größe betrachtet werden. In kristallinen Systemen ist jedoch der g-Faktor in der Regel eine anisotrope Größe. In der quantenmechanischen Schreibweise ergibt sich der Hamilton-Operator für die Energie ungepaarter Spins im Kristallfeld unter Einbeziehung wesentlicher Wechselwirkungen:

$$\hat{H}_S = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \sum_i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i + \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{I}_i - \mu_K \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B}_i) + \dots \quad (2.6)$$

mit

μ_B : Bohr'sches Magneton

S : Spin-Operator des Elektrons

g : Operator für den g-Faktor des Elektrons

B : Magnetfeld

D : Operator für Spin-Spin-Wechselwirkung (Elektronen-Quadrupol-Matrix)

- $\mathbf{A}_i$: Operator für die Hyperfein-Kopplung des i-ten Kerns mit dem Spin $\mathbf{S}$
 $\mathbf{I}_i$: Spin-Operator des i-ten Kerns
 $\mathbf{P}_i$: Operator für die Quadrupol-Wechselwirkung des i-ten Kerns bei $I_i > 1/2$
 μ_K : Kern-Magneton
 g_i : Operator für die Kern-Zeeman-Wechselwirkung des i-ten Kerns mit dem Feld $\mathbf{B}$.

Es ergeben sich durch die Wechselwirkung des Elektronen-Spins mit den umgebenden Atomen Abweichungen des g-Faktors von dem des freien Elektrons und eine Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld. Mittels Einkristallmessungen können die Diagonalelemente (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) der g-Matrix in Hauptachsenrichtung bestimmt werden. In dieser Arbeit werden vereinfachend die Bezeichnungen g_x , g_y , g_z benutzt.

Unter Vernachlässigung der weiteren Wechselwirkungen in Gl. 2.6 kann der Spin-Hamilton-Operator vereinfacht dargestellt werden:

$$\hat{H}_S = \mu_B (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) . \quad (2.7)$$

Für den Fall, daß die drei g-Werte gleich sind, liegt eine kubische Symmetrie vor, die g-Matrix ist isotrop. Stimmen zwei der drei g-Werte überein, zum Beispiel $g_x = g_y = g_s$ (g_s senkrecht zum Magnetfeld) und $g_z = g_p$ (g_p parallel zum Magnetfeld), so spricht man von axialer Symmetrie. Rhombische Symmetrie liegt vor, wenn alle drei g-Werte unterschiedlich sind.

2.1.3 Spin-Konzentrationen

Bei einem Vielteilchensystem ist die induzierte Absorption bzw. Emission proportional zu der Anzahl der jeweils besetzten Energieniveaus. Die Besetzung der Energieniveaus im Grundzustand wird durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt:

$$N_{\uparrow} = N_{\downarrow} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

mit

- $N_{\downarrow}, N_{\uparrow}$: Besetzungszahl des unteren ($N_{\downarrow}$) bzw. oberen ($N_{\uparrow}$) Energieniveaus
 ΔE : Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus
 k : Boltzmann-Konstante
 T : absolute Temperatur.

Werden Sättigungseffekte vermieden, ist eine Netto-Absorption und somit die Intensität des ESR-Signals proportional zu dem temperaturabhängigen Besetzungsunterschied zwischen den Einstellungen parallel und antiparallel zum Feld **B**.

Die Mikrowellen würden prinzipiell nach einer initialen Absorption zu einer Gleichbesetzung der beiden Zustände führen, so daß Emission und Absorption gleich groß wären. In einem Festkörper wird jedoch durch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse absorbierte Mikrowellenenergie eines Elektrons strahlungslos an das Kristallgitter mittels Phononen abgegeben. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_R charakterisiert die Zeit, welche benötigt wird, eine gegebene Abweichung von der Boltzmann-Verteilung auf den $1/e$ -ten Teil abklingen zu lassen. Ist die mittlere Zeit, die für Übergänge zwischen den Energiezuständen benötigt wird, groß gegen T_R , bleibt die Besetzungsverteilung (Gl. 2.8) im thermischen Gleichgewicht. Deshalb wird permanent Energie aus der Mikrowellenstrahlung absorbiert, das ESR-Signal ist also stetig meßbar.

Ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit kurz genug, dann nimmt die absorbierte Mikrowellenenergie mit der angelegten Leistung zu, bis ein maximaler Transfer erreicht wird. Bei zu hohen Leistungen treten Sättigungseffekte auf. Je kürzer die Relaxationszeit, desto höher ist die Sättigungsleistung. Mit abnehmender Temperatur steigen die Relaxationszeiten. Daraus folgt, daß bei Tieftemperaturmessungen Sättigungseffekte schon bei geringen Mikrowellenleistungen auftreten. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von ESR-Signalen sollten Messungen bei einer konstanten Temperatur durchgeführt werden.

2.1.4 Pulverspektren

Bei der ESR-Spektroskopie werden keine reinen Absorptionslinien gemessen, sondern aufgrund der Energieunschärfe Absorptionskurven (Abb. 2.1). Im Idealfall (homogene Verbreiterung) handelt es sich hierbei um Lorentzkurven. Inhomogene Linienverbreiterung durch thermische Effekte führen bei Raumtemperatur-Messungen meist zu Mischformen von Lorentz- und Gaußkurven.

Aus meßtechnischen Gründen wird in der Praxis nicht direkt die Absorptionskurve, sondern deren erste Ableitung gemessen (Abb. 2.1). Dies wird dadurch erreicht, daß bei fester Frequenz ν dem Magnetfeld **B**, das linear verändert werden kann, ein sinusförmiges Wechselfeld mit der Amplitude B_m aufmoduliert wird. Das gemessene Signal ist dann ebenfalls sinusförmig, die Amplitude entspricht der Steigung der Absorptionskurve im Bereich der Modulationsamplitude. In dieser Arbeit bezeichnet der Begriff ESR-Spektrum stets die gemessene erste Ableitung der Absorptionskurve, wobei letztere als integriertes Spektrum bezeichnet wird.

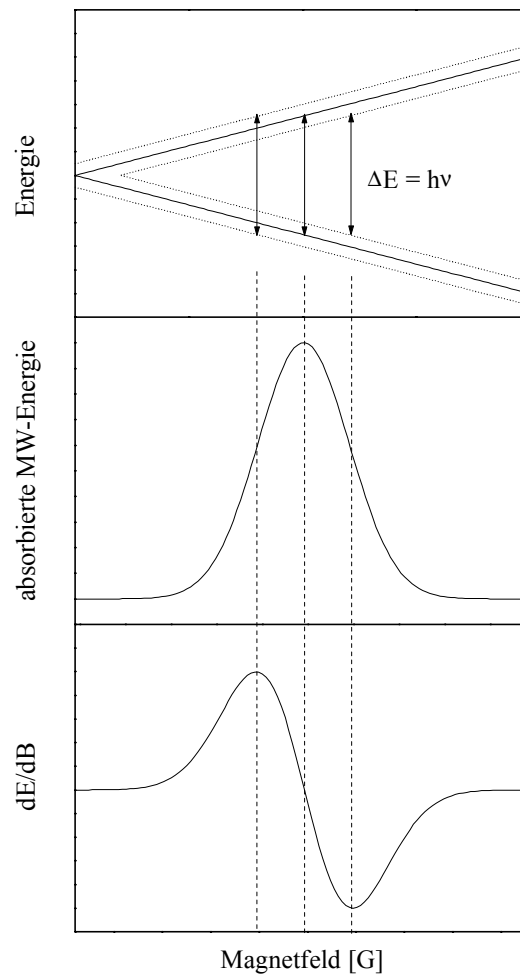


Abb. 2.1: Zeeman-Aufspaltung der Energie eines Elektrons (oben). Das Magnetfeld wird linear variiert, wodurch die Energiedifferenz ΔE zunimmt. Wird Mikrowellenstrahlung der Energie $h\nu$ eingestrahlt, so findet im Bereich der Resonanz ($\Delta E = h\nu$) Absorption statt. Aufgrund der Energieunschärfe hat die Absorptionskurve die Form einer Lorentzkurve (mitte, MW bedeutet Mikrowellen). Aus meßtechnischen Gründen wird die erste Ableitung der Absorptionskurve gemessen (unten). Die Intensität des ESR-Signals wird in der Regel in beliebigen Einheiten [a.u.] angegeben.

Die Fläche unter der Absorptionskurve, die ein Maß für die Anzahl der absorbierenden Radikale ist, ist bei konstanter Linienbreite dem Peak-zu-Peak Abstand der ersten Ableitung proportional. Standardmäßig werden die Signalintensitäten in ESR-Spektren durch Ausmessen des Peak-zu-Peak Abstandes bestimmt. Hierfür werden in der Regel beliebige Einheiten (engl.: arbitrary units, a.u.) angegeben.

Abb. 2.1 zeigt ein typisches ESR-Signal mit einem isotropen g-Faktor. Bei Pulverspektren treten alle Orientierungen zum äußeren Magnetfeld gleichzeitig auf. Im Spektrum sind deshalb die Diagonalelemente der g-Matrix enthalten. In Abb. 2.2 sind die

Absorptionskurven und die entsprechenden ESR-Spektren, wie sie sich bei axialer bzw. rhombischer Symmetrie ergeben, zu sehen.

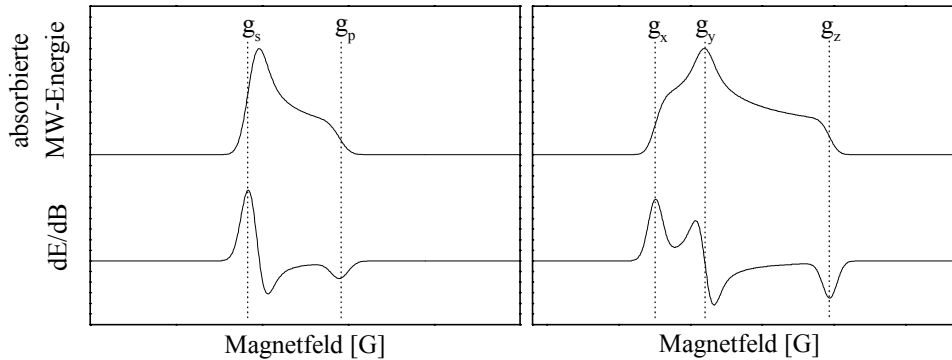


Abb. 2.2: Form der Absorptionskurven und der jeweiligen ersten Ableitung für axiale Symmetrie (links) und rhombische Symmetrie (rechts).

2.1.5 Hyperfeinstruktur

In der ESR-Spektroskopie wird auch die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des paramagnetischen Elektrons und den Momenten der Kerne mit nicht verschwindendem Spin I gemessen. Durch die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Spin I eines Atomkerns werden die Energieterme und die Resonanzlinie des Elektrons in ein Multiplett von $2I+1$ Hyperfeintermen bzw. eine dementsprechende Anzahl von Linien aufgespalten. Der vereinfachte Spin-Hamilton-Operator unter Berücksichtigung der Hyperfein-Kopplung des Elektronen-Spins mit dem Spin eines benachbarten Kerns I lautet:

$$\hat{H}_S = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} . \quad (2.9)$$

Anschaulich betrachtet führt der Spin des Kerns zu einem Magnetfeld $\mathbf{B}_{\text{Kern}}$, das zu dem angelegten Feld $\mathbf{B}_0$ je nach Orientierung zu addieren oder von ihm zu subtrahieren ist. Das Feld $\mathbf{B}_{\text{lok}}$ am Ort des Elektrons lautet dann:

$$\mathbf{B}_{\text{lok}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{Kern}} . \quad (2.10)$$

Das durch den Kernspin I erzeugte Feld ist:

$$B_{\text{Kern}} = \frac{a m_I}{g \mu_B} \quad (2.11)$$

mit

a : Hyperfein-Kopplungskonstante

m_I : magnetische Spinquantenzahl des Kerns.

Daraus ergibt sich für die Energie der Resonanzbedingung:

$$E = g \mu_B B = g \mu_B B_0 + a m_I \quad (2.12)$$

Ist zum Beispiel die Spinquantenzahl $m_I = \pm 1/2$, so spaltet die Energie in zwei Terme mit der Differenz $\Delta E = a$ auf. Der g-Wert der beiden Linien unterscheidet sich um

$$\Delta g = \frac{a}{\mu_B B} \quad (2.13)$$

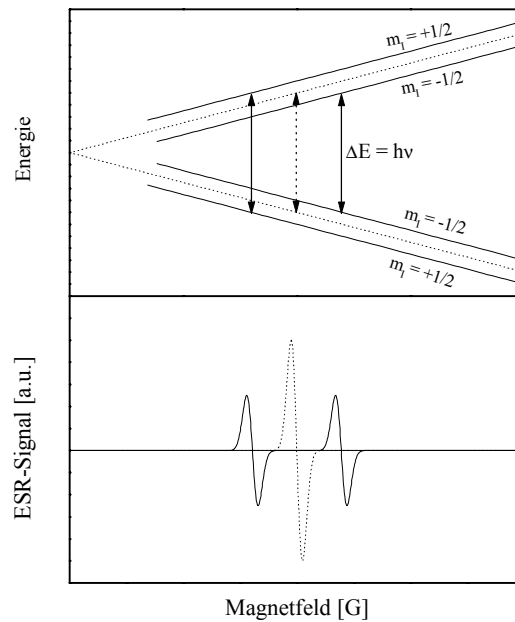


Abb. 2.3: Hyperfeinwechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Kern mit dem Spin $I = 1/2$. Die Hyperfeinaufspaltung führt zu zwei ESR-Linien mit der halben Intensität im Abstand a .

2.1.6 ESR-Messungen

Durch Einstrahlung von Mikrowellen der Energie $\Delta E = h\nu$ gemäß Gl. 2.5 werden Übergänge zwischen den Spin-Zuständen induziert. Dies geschieht in einem Hohlraumresonator, der sich im Feld eines Magneten befindet. Es wird die Leistungsauskopplung aus dem Mikrowellen-Feld gemessen, wobei in der Regel die Frequenz konstant gehalten und das Magnetfeld variiert wird. Für ESR-Messungen werden typischerweise Mikrowellen im X-Band (9 - 10 GHz) oder Q-Band (30 GHz) benutzt. Eine höhere Frequenz führt im allgemeinen zu einer besseren spektralen Auflösung. Die Abmessungen des Resonators und damit die möglichen Probenmengen sind jedoch kleiner, wodurch die Reproduzierbarkeit abnimmt. Für dosimetrische Untersuchungen wird deshalb in der Regel das X-Band gewählt. Die Stärke des Magnetfeldes ist abhängig vom gewählten Mikrowellenband. Bei X-Band-Messungen beträgt die Feldstärke² etwa 3400 G. Als Sweepweite wird der Bereich bezeichnet, über den das Magnetfeld bei einer Messung variiert wird. ESR-Signalintensitäten werden stets auf die Probenmasse sowie die Signalintensität einer Standardprobe normiert.

2.2 Dosimetrie und dosimetrische Datierung

2.2.1 Dosimetrische Größen

Es gibt verschiedene massenspezifische Dosisgrößen. Die Ionendosis bezeichnet die erzeugte elektrische Ladung pro Masse, unter Kerma (engl.: **k**inetic **e**nergy **r**eleased per unit **m**ass) versteht man die (auf geladene Sekundärteilchen der ersten Generation) übertragene Bewegungsenergie pro Masse. Die für diese Arbeit relevante Größe ist die Energiedosis D:

$$D = \frac{dE_{\text{abs}}}{dm} \quad (2.14)$$

mit

dE_{abs} : bei einer Bestrahlung von einem Absorbermaterial lokal absorbierte Energie

dm : Masse des bestrahlten Volumens.

Die SI-Einheit der Energiedosis ist $[D] = \text{J/kg} = \text{Gy}$ (Gray).

² Die SI-Einheit der magnetischen Induktion B ist Tesla (T). Bei Arbeiten zur ESR-Datierung ist es gebräuchlich, stattdessen die Einheit Gauß (G) zu verwenden ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$).

Bei Energieabsorption entstehen aus den Energiebändern freigesetzte Elektronen. Die hierfür nötige Energie hängt vom Absorbermaterial ab, deshalb sind Energiedosen von der atomaren Zusammensetzung des Absorbermaterials abhängig. Neben der Energiedosis muß daher stets das Absorbermaterial genannt werden. Die absorbierte Energie ergibt sich aus dem Massenintegral der Energiedosis über das Volumen.

Als Dosisleistung wird der Differentialquotient der Dosis nach der Zeit bezeichnet:

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (2.15)$$

mit der Einheit [Gy/s].

2.2.2 Absorptionsmechanismen

Schnelle geladene Teilchen, wie sie für α - und β -Strahlung typisch sind, geben beim Durchdringen von Materie ihre Energie hauptsächlich durch zahlreiche Stöße mit Elektronen des Absorbermaterials ab. Bei einem einzelnen Stoß wird dabei nur wenig Energie übertragen, pro Stoß in der Größenordnung von etwa 30 eV. Die bei einem Stoß stattfindende unelastische Streuung führt zu einer Anregung oder Ionisation der Atome des Absorbermaterials und ist mit einer Abbremsung der Teilchen verbunden. Der auftretende Energieverlust heißt Ionisationsverlust und wird in erster Linie durch Ladung und Geschwindigkeit der Teilchen bestimmt. Der Energieverlust pro Wegeinheit ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit, deshalb haben Elektronen, die sehr viel schneller als α -Teilchen der gleichen Energie sind, eine viel größere Reichweite. Die Absorption von α - und β -Strahlung zeigt qualitative Unterschiede. Bei α -Strahlung erfolgt die Übertragung der Energie durch Stöße auf Elektronen im Absorbermaterial nahezu geradlinig. Längs des Weges des Teilchens tritt lokal eine sehr hohe Ionisation auf. Die Elektronen der β -Strahlung werden wegen ihrer kleinen Masse und großen Reichweite durch Streuung im Absorber vielfach abgelenkt. Dadurch kann die Bahnlänge im Absorber bis zu doppelt so groß sein wie die Eindringtiefe. Es läßt sich für die Abschwächung (von α - und β -Strahlung) eine exponentielle Absorptionsgleichung formulieren:

$$\varphi(d) = \varphi_0 e^{-\mu d} \quad (2.16)$$

mit

φ : Teilchen-Flußdichte

μ : Absorptionskoeffizient

d : Schichtdicke

Die Absorptionsprozesse für γ -Quanten in Materie sind Comptoneffekt, Photoeffekt und Paarbildung. Der jeweilige Anteil eines Prozesses an der Absorption ist abhängig von der Energie der γ -Quanten. Die Paarbildung ist zum Beispiel erst möglich bei Energien, die über der doppelten Ruheenergie von Elektronen liegen. Für jeden Absorptionsprozeß läßt sich ein Absorptionskoeffizient angeben. Der Gesamtabsorptionskoeffizient μ_γ ergibt sich aus der Summe der drei Teilkoeffizienten:

$$\mu_\gamma = \tau + \sigma + \chi \quad (2.17)$$

mit

τ : Photoabsorptionskoeffizient

σ : Schwächungskoeffizient des Comptoneffektes

χ : Paarbildungskoeffizient.

Für die Absorption von γ -Strahlung in Materie gilt entsprechend die Gl. 2.16 mit μ_γ .

2.2.3 Natürliche Strahlungsexposition

Es existieren zwei prinzipielle Quellen für eine natürliche Strahlungsexposition, die natürliche Radioaktivität und die Höhenstrahlung. Natürliche Radioaktivität entsteht durch sogenannte primordiale und kosmogene Radionuklide. Die primordialen Radionuklide wurden bei der Erdentstehung gebildet und haben so große Lebensdauern, daß heute noch ein Teil davon existiert. Hierzu zählen unter anderen das ^{40}K - oder das ^{87}Rb -Isotop. Auch ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th sind primordiale Radionuklide und zudem Anfangsglieder der natürlichen Zerfallsreihen, in denen weitere Radionuklide mit wesentlich kleineren Lebensdauern auftreten. Kosmogene Radionuklide entstehen dagegen durch Wechselwirkungen kosmischer Strahlungsquanten mit Luftatomen. Beispiele hierfür sind ^{14}C oder ^{10}Be .

Die Höhenstrahlung besteht aus zwei Komponenten, der primären Strahlung aus dem Weltraum und der daraus in der Erdatmosphäre entstehenden sekundären kosmischen Strahlung. Beim Auftreffen der primären kosmischen Strahlungsquanten auf Luftmoleküle der Atmosphäre entstehen bei Elementarteilchenreaktionen sekundäre Teilchen. Für die Strahlungsexposition auf der Erdoberfläche ist hauptsächlich die sekundäre kosmische Strahlung verantwortlich, wobei die Stärke von der geographischen Lage und der Höhe über dem Meeresspiegel abhängig ist.

Relevant für die dosimetrische Altersbestimmung ist die Strahlung durch die natürlichen Zerfallsreihen (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th), die Isotope ^{40}K und ^{87}Rb sowie die Höhenstrahlung. Die Berechnung einer jeweils entsprechenden Dosisleistung kann gemäß Adamiec & Aitken (1998) erfolgen. Messungen der Dosisleistung der Höhenstrahlung wurden von Prescott & Stephan (1982) durchgeführt.

2.2.4 Dosimetrische Datierung

Die dosimetrische ESR-Datierung nutzt die Entstehung von paramagnetischen Zentren (Radikale) durch Bestrahlung. Bei der Ionisation der Atome des Absorbermaterials werden Elektronen freigesetzt und vom Valenzband ins Leitungsband angehoben, wobei ein Defektelektron (Loch) im Valenzband zurückbleibt. Im Normalfall werden die Elektronen mit den Löchern wieder rekombinieren. Durch Kristalldefekte, die zum Beispiel durch Fremdmoleküle im Kristallgitter entstehen, können in der (energetisch) verbotenen Zone zwischen Valenzband und Leitungsband metastabile Elektronenzustände existieren, sogenannte Elektronen- oder Lochfallen (Traps). Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit werden die Elektronen (bzw. Löcher) statt zu rekombinieren in solchen Fallen eingefangen. Die Anzahl der gefüllten Fallen hängt von der Dosis ab, wobei für α -Strahlung zu beachten ist, daß aufgrund der hohen Dichte von ionisierten Atomen längs des Weges eine lokale Sättigung der Fallen auftritt. Verglichen mit γ - oder β -Strahlung wird bei gleicher Dosis nur ein kleinerer Teil der Elektronen gefangen, hierfür wird ein Korrekturfaktor der α -Strahlungseffektivität (k_α -Faktor) benötigt.

Materialien wie Karbonate oder Zahnschmelz erfüllen die Bedingungen eines natürlichen Dosimeters. Fehlstellen, die zum Beispiel durch CO_2 -Moleküle im Kristallgitter entstehen, können mit einem zusätzlichen ungepaarten Elektron besetzt werden. Wichtig ist die Voraussetzung, daß bei der Entstehung des Kristalls keine Fehlstellen besetzt waren. Die Stabilität der entstehenden Radikale ist so groß, daß bei Zahnschmelz eine Datierung bis zu einer Million Jahre möglich ist.

Um natürliche Materialien als Dosimeter nutzen zu können, muß das ESR-Signalwachstum in Abhängigkeit von der Dosis bekannt sein. Die einfachste Beschreibung basiert auf der Annahme, daß eine konstante Gesamtzahl an Fehlstellen existiert. Die Änderung der ESR-Signalthöhe ist proportional der Anzahl noch unbesetzter Fehlstellen. Dies führt (mit der Anfangsbedingung $S(-D_E) = 0$) auf eine exponentielle Sättigung gemäß:

$$S(D) = K_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{D + D_E}{D_0} \right) \right] \quad (2.18)$$

mit

S : ESR-Signalintensität

K_0 : Sättigungshöhe

D : künstliche Bestrahlungsdosis

D_E : Äquivalenzdosis

D_0 : Sättigungsdosis.

Für Zahnschmelz ist die Annahme erfüllt, während sich bei Karbonaten Abweichungen von dieser einfachen Beschreibung zeigen. Die Äquivalenzdosis³ (engl.: equivalent dose) D_E ist die Labordosis, die der natürlichen Signalhöhe entspricht. Diese sollte im Idealfall identisch mit der vom Kristall im Laufe der Zeit absorbierten natürlichen Dosis sein.

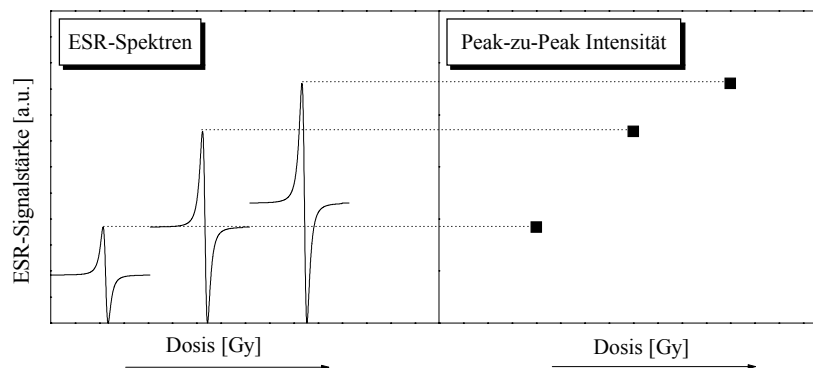


Abb. 2.4: Entstehung einer Signalwachstumskurve aus den Peak-zu-Peak Abständen eines ESR-Signals.

Für eine nachträgliche Kalibration von natürlichen Dosimetern wird das ESR-Signalwachstum in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis gemessen (Abb. 2.4). Bei dem sogenannten Multi-Aliquot Verfahren wird eine Probe in mehrere Teilmengen (Aliquots) aufgeteilt, welche dann mit unterschiedlichen Dosen bestrahlt werden. Beim Single-Aliquot Verfahren wird ein Aliquot sukzessive bestrahlt und danach jeweils gemessen. Hieraus ergibt sich eine Signalwachstumskurve, an die die Gl. 2.18 angepaßt und somit die Äquivalenzdosis bestimmt werden kann.

Bei bekannter natürlicher Dosisleistung in der Vergangenheit kann ein Alter T iterativ bestimmt werden gemäß:

$$D_E = \int_0^T \dot{D}(t) dt . \quad (2.19)$$

³ Der im Bereich der dosimetrischen Datierung gebräuchliche Begriff der Äquivalenzdosis ist nicht zu verwechseln mit der als Äquivalentdosis H bezeichneten Kenngröße für das Strahlenrisiko im Strahlenschutz mit der Einheit Sievert (Sv).

2.3 Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)

Uran- und Thoriumgehalte können mit großer Präzision mittels Thermionen-Massenspektrometrie bestimmt werden. Dabei handelt es sich um ein Feststoffmassenspektrometer mit einer thermischen Ionisierungseinheit. Nach einem chemischen Separationsverfahren (Anhang A3) wird die zu messende Probe auf einen Rheniumdraht (Filament) aufgebracht. Durch elektrischen Strom wird dieser erhitzt und so die darauf vorhandene Probe abgedampft. Bei der hier verwendeten Doppelfilament-Technik dient ein zweiter Rheniumdraht zur Ionisation der abgedampften Atome bzw. Moleküle, wodurch eine präzise Kontrolle der Ionisation erzielt wird. Uran und Thorium haben hierbei verschiedene spezifische Verdampfungs- und Ionisationstemperaturen. Im Hochvakuum werden die freigesetzten Ionen durch eine Hochspannung beschleunigt und durch ein elektromagnetisches Linsensystem fokussiert. Die Trennung nach spezifischer Ladung erfolgt in einem Magnetfeld, der Nachweis der Ionen entweder, bei kleinen Ionenströmen mit einem resultierenden Spannungsabfall von etwa 10 mV, in einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder bei hohen Ionenströmen in Faradaycups. Ein weiterer SEV mit vorgeschaltetem Retarding Potential Quadrupol (RPQ) erhöht das Massentrennvermögen auf $2 \cdot 10^{-8}$. Die Forschungsstelle Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften verfügt über ein Thermionen-Massenspektrometer MAT 262 RPQ der Firma Finnigan. Nähere Angaben zu dem Gerät und Uran- bzw. Thoriummessungen finden sich zum Beispiel in Bollhöfer (1996) oder Frank (1997).

An dem Massenspektrometer werden regelmäßig Uran- und Thorium-Standardmessungen durchgeführt. Die ^{238}U -Konzentration des Uranstandards (112A) von $4,408 \pm 0,018 \mu\text{g/g}$ ist mit einer Präzision von 0,25 % reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit der ^{230}Th -Konzentration des Thorium-Standards (HDAKT1) von 7,34 pg/g beträgt 0,6 % (Neff, 2001). Die Reproduzierbarkeit limitiert die maximal erreichbare Genauigkeit der Uran- und Thorium-Konzentrationsmessungen.

2.4 Uranreihen-Datierung

Die Uranreihen-Datierung beruht auf der zeitabhängigen Entwicklung von Aktivitätsungleichgewichten zwischen ^{238}U und seinen Tochternukliden ^{234}U und ^{230}Th . N Teilchen eines radioaktiven Isotops haben die Aktivität:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (2.20)$$

mit

λ : Zerfallskonstante.

Die SI-Einheit der Aktivität (Zerfälle pro Sekunde) ist Becquerel (Bq), in dieser Arbeit werden in der Regel Zerfälle pro Minute (dpm) angegeben. Die spezifische Aktivität gibt die Aktivität pro Masse an (z.B. dpm/g). Ausgehend von N_0 Teilchen ergibt sich die Teilchenzahl zum Zeitpunkt t :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.21)$$

Wird eine radioaktive Zerfallsreihe betrachtet, so ergibt sich für ein Tochternuklid die Aktivität aus Produktion (aus dem Mutternuklid) und Zerfall:

$$-\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 \quad (2.22)$$

Die radioaktiven Isotope der ^{238}U -Zerfallsreihe befinden sich nach geologischen Zeiträumen ($t > 10^6$ a) im Aktivitätsgleichgewicht, das heißt, alle Isotope zeigen die Aktivität des langlebigen Mutternuklides. Nach einer Störung des Gleichgewichtes stellt sich innerhalb eines Zeitraumes, der von den Zerfallskonstanten abhängig ist, das Aktivitätsgleichgewicht wieder ein.

Es können mit der Uranreihen-Methode solche Materialien datiert werden, die ein bekanntes anfängliches Aktivitätsungleichgewicht zwischen Uran und Thorium hatten. Hierbei wird die Tatsache benutzt, daß Uran wasserlöslich und somit im (Grund-)Wasser vorhanden ist. Thorium ist dagegen äußerst partikelreaktiv und tritt nicht im Wasser gelöst auf. Bei der Mineralbildung (zum Beispiel von Höhlensintern) wird aus dem Grundwasser nur Uran, aber kein Folgenuklid eingebaut. Im Mineral zeigt sich eine Anfangsaktivität von ^{238}U und ^{234}U . ^{230}Th entsteht ausschließlich aus dem Zerfall von ^{234}U . Liegt ein geschlossenes System vor, das heißt, es findet kein Uranaustausch mit der Umgebung statt, entwickeln sich die Aktivitäten von ^{234}U bzw. ^{230}Th (mit der Vereinfachung $\lambda_{234} \gg \lambda_{238}$, $\lambda_{230} \gg \lambda_{238}$) gemäß Ivanovich & Harmon (1992) folgendermaßen:

$$\left[\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_t - 1 \right] = \left[\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_0 - 1 \right] e^{-\lambda_{234}t} \quad (2.23)$$

bzw.

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} = \left(1 - e^{-\lambda_{230}t} \right) + \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} - 1 \right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right) \quad (2.24)$$

mit

- ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th : Aktivität von ^{238}U , ^{234}U bzw. ^{230}Th
 λ_{238} , λ_{234} , λ_{230} : Zerfallskonstante von ^{238}U , ^{234}U bzw. ^{230}Th
 Index t , 0 : (Aktivitätsverhältnis) zum Zeitpunkt t bzw. $t = 0$.

Aus Messungen von Uran- und Thoriumkonzentrationen lassen sich die entsprechenden Aktivitäten bestimmen. Hiermit kann für geschlossene Systeme gemäß Gl. 2.23 und 2.24 iterativ das Alter einer Probe bestimmt werden, solange sich die Aktivitäten noch nicht im Gleichgewicht befinden.

2.5 Urangelhaltsbestimmungen mittels Spaltspuren

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Urangelhalten in Festkörpern bietet die Spaltspurenmethode. Sie hat den Vorteil, daß die Verteilung der Urankonzentrationen in einer Probe bestimmt werden kann, mittels Spaltspuren kann sozusagen eine Uranverteilungskarte der untersuchten Probe angefertigt werden.

Die Spaltspurenanalyse basiert auf der induzierten Kernspaltung des natürlichen Uranisotops ^{235}U , welches im Gegensatz zu ^{238}U eine ungerade Anzahl von Neutronen im Kern hat. Beim Einfang eines (thermischen) Neutrons gewinnt der ^{235}U -Kern deshalb zusätzlich zu der kinetischen Energie des Neutrons die Paarbildungsenergie dazu. Dies führt zu einem energetisch stark angeregten Zustand des entstandenen ^{236}U -Kerns, der mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 80 % in zwei ungleiche Spaltprodukte sowie zwei bis drei Neutronen zerplatzt. Die Spaltprodukte hinterlassen in dem sie umgebenden Kristallgitter Spuren strahlengeschädigter Materie, sogenannte Spaltspuren.

Bei einem Spaltprozeß werden typischerweise Energien um die 200 MeV frei, die die Spaltprodukte in Form von kinetischer Energie tragen. Diese Energie wird beim Bremsprozeß an das Kristallgitter abgegeben und führt zu den Spaltspuren. Die Gesamtlänge der Spaltspuren, das heißt die Länge der Bahnen beider Spalthälften zusammen, hat eine Größenordnung von 10 - 20 μm . Der Durchmesser einer solchen Spur beträgt etwa 0,001 μm .

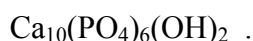
Spaltspuren sind auch in natürlich vorkommenden Kristallen enthalten, da ^{238}U eine geringe Wahrscheinlichkeit hat, statt über einen α -Zerfall durch Kernspaltung zu zerfallen. Über die Höhe der Wahrscheinlichkeit gibt es um bis zu 20 % abweichende Angaben, auf ungefähr zwei Millionen α -Zerfälle kommt statistisch eine spontane Spaltung (Wagner, 1995). Diese Tatsache kann unter anderem auch für eine Altersbestimmung des Materials genutzt werden. Näheres zur Methode der Spaltspurenuntersuchungen kann zum Beispiel Wagner & Van den Haute (1992) entnommen werden.

Für Urangelhaltsbestimmungen mit der Spaltspurenmethode wird das Material einem Fluß thermischer Neutronen ausgesetzt, so daß das darin enthaltene ^{235}U zur Spaltung angeregt wird. Je größer die Urankonzentration ist, desto mehr Spaltspuren werden bei gleichem Neutronenfluß im Kristallgitter entstehen. Die (Flächen-) Dichte der Spaltspuren ist somit ein Maß für die ^{235}U -Konzentration im Material. Urankonzentrationsgradienten in

einer Probe sind durch unterschiedliche Spaltspurendichten zu erkennen. Die zwei Uranisotope ^{238}U und ^{235}U kommen derzeit in der Natur in einem Konzentrationsverhältnis von etwa 0,00725 vor. Aus einer mittels Spaltspuren gemessenen Konzentration von ^{235}U in natürlichen Proben läßt sich somit direkt auf die ^{238}U -Konzentration schließen.

2.6 Zahnschmelz

Es soll hier ein kurzer Überblick über die Bestandteile und Eigenschaften eines Zahnes gegeben werden. Ein Zahn besteht aus den drei Komponenten Zahnschmelz, Dentin und Zahnzement. Bei Zahnschmelz handelt es sich um eines der härtesten biogen gebildeten Materialien, er besteht in erster Linie aus Calcium-Hydroxylapatit (OHA) (im folgenden Hydroxylapatit genannt) mit der Strukturformel:



Die Zahnkomponenten Dentin und Zahnzement bestehen ebenfalls aus Hydroxylapatit, haben aber höhere organische Anteile. In Tab. 2.1 ist die Zusammensetzung von Zahnschmelz und Dentin eines typischen menschlichen Zahnes gemäß Driessens & Verbeeck (1990) zu sehen. Die Zusammensetzung von Zement ist der von Dentin ähnlich.

	Schmelz [Gewichts-%]	Dentin [Gewichts-%]
Wasser	3	10
Organische Anteile	1	20
Mineralanteil	96	70

Tab. 2.1: Zusammensetzung von Zahnschmelz und Dentin gemäß Driessens & Verbeeck (1990).

Bei Wasser wird zwischen leicht und fest gebundenem Wasser unterschieden. Leicht gebundenes Wasser wird bei Temperaturen von 100 - 140°C, fest gebundenes erst bei Temperaturen von 150 - 400°C aus dem Kristall entfernt.

Die drei verschiedenen Komponenten Schmelz, Dentin und Zement haben gemäß Rink & Hunter (1997) in rezenten Zähnen typischerweise Dichten von 2,9 - 3 g/cm³ (Schmelz) bzw. 2,1 - 2,2 g/cm³ (Dentin und Zement). Bei fossilen Zahnproben zeigt sich, daß die Dichte von Zahnschmelz nahezu unverändert bleibt, während die von Dentin und Zement zunimmt auf 2,82 ± 0,07 g/cm³ (Dentin, fossil) bzw. 2,54 ± 0,22 g/cm³ (Zement, fossil). Diese Tatsache findet zum Beispiel auch in der Bestimmung der Abschwächung von β -Strahlung ihren Niederschlag.

Die Hauptelemente eines Zahnes sind Calcium und Phosphor, wichtige Nebenelemente stellen Karbonat, Natrium, Magnesium und Chlor dar. Tab. 2.2 listet die Anteile der

Elemente an menschlichem Zahnschmelz gemäß Driessens & Verbeeck (1990) auf. Der Cl-Gehalt nimmt von der Oberfläche in den Schmelz hinein ab, der von Na, Mg und CO₃ nimmt dagegen zu. An der Schmelzoberfläche ist somit weniger Karbonat vorhanden. Insgesamt korreliert der Karbonatgehalt mit dem Na- und Mg-Gehalt.

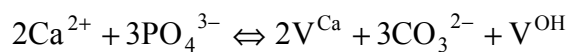
Bestandteil	Anteil [Gewichts-%]
Ca	36,6
P	17,7
CO ₃	3,2
Na	0,67
Mg	0,35
Cl	0,35
K	0,04

Tab. 2.2: Bestandteile von Zahnschmelz gemäß Driessens & Verbeeck (1990).

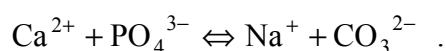
Hydroxylapatit mit einem großen Karbonatanteil wird Karbonat-Apatit genannt. Es wird zwischen zwei Typen von Karbonat-Apatit unterschieden, bei denen das Karbonat jeweils einen anderen Gitterplatz besetzt. Bei sogenanntem „A-type“-Karbonat werden Hydroxyl-Ionen substituiert, gemäß



In dieser Form sind etwa 10 % des Karbonates in Schmelz gebunden. Der hauptsächliche Teil ist sogenanntes „B-type“-Karbonat, das PO₄³⁻-Ionen ersetzt. Der Mechanismus, mit dem dies geschieht, ist allerdings nicht sicher geklärt. Zwei mögliche Mechanismen wären:



wobei V^{Ca} und V^{OH} jeweils einen vakanten Ca- bzw. OH-Gitterplatz bezeichnen, oder



Der Karbonatanteil im Schmelz ist Voraussetzung für ein strahlungsempfindliches ESR-Signal, das dem CO₂⁻-Radikal zugeordnet wird (Kapitel 3).

2.7 Datierung archäologischer Fundstellen

Die Datierung von Zahnschmelz hat eine große Bedeutung für archäologische Fundstellen, für die dadurch eine zeitliche Einordnung möglich wird. Häufig sind Überreste von tierischen Skeletten unter den Funden, die bei Ausgrabungen gemacht werden. Darunter zeichnet sich Zahnschmelz durch seine besonders große Haltbarkeit aus. Auch Klimainformationen, die durch stabile Isotope in den Zähnen gespeichert sind, können zeitlich eingeordnet werden. Tab. 2.3 und 2.4 zeigen eine grobe Gliederung des Pleistozäns nach klimatischen und archäologischen Kriterien.

$\delta^{18}\text{O}$ -Stadium	20	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Zeit vor heute [ka]	800		700		600		500		400		300		200		100				
Quartär-Abteilung	Pleistozän																		H
	Altpleistozän		Mittelpleistozän											Jungpleistozän					
Glaziale		Mindel									Riß				Würm				
Florenstufe	Cromer						Holstein								Eem				
Archäol. Stufe	Paläolithikum																		N
	Früh		Alt											Mittel			Jung		

Tab. 2.3: Ungefähre Gliederung des Pleistozäns nach Müller-Beck (1983), Wagner (1995) und Imbrie et al. (1984) (H: Holozän, N: Neolithikum). Das gesamte Quartär umfaßt etwa den Zeitabschnitt der letzten zwei Millionen Jahre.

Zeit vor heute [ka]		130	115	70		12		
Archäol. Stufe	Paläolithikum					N		
	Alt	Mittel			Jung			
Kulturgruppe	Acheuléen	Micoquien	Moustérien	Blattspitzen	a	b	c	d

Tab. 2.4: Ungefähre Gliederung der letzten 150 ka (a: Aurignacien, b: Gravettien, c: Solutréen, d: Magdalénien).

Im Rahmen dieser Arbeit soll unter anderem eine chronologische Einordnung von Zahnproben aus Fundstellen, die im Rahmen der Teilprojekte C4 „Morphologische und isopenchemische Reaktion von Großsäugetieren auf die Klimaveränderungen im Quartär“ und C8 „Die paläolithische Besiedlungsgeschichte Süddeutschlands als klimagekoppelter Prozeß“ des SFB 275 (Universität Tübingen) relevant sind, erfolgen. Im Projekt C4 wird der Einfluß der jung- und mittelquartären Klimaentwicklung (in etwa $\delta^{18}\text{O}$ -

Stadien 2 - 15) auf morphologische und isotonenchemische Parameter der Knochenreste von Säugetieren untersucht. Dazu werden Knochenfunde von Großtieren osteometrisch aufgenommen und für chemische Analysen beprobt. Insbesondere in hochkronigen Zähnen (u.a. Equidenzähne) sind Informationen über saisonale Klimaabläufe gespeichert (Sauerstoff-Isotope). Das Projekt C8 untersucht menschliches Siedlungsverhalten in Abhängigkeit von der Klimaentwicklung des späten Mittelpleistozäns und des Jungpleistozäns in Süddeutschland anhand von Höhlen- und Freilandfundstellen. Hier werden bestimmte Aspekte urgeschichtlicher Fundstellen des Mittel- und Jungquartärs ausgewertet, um Hinweise auf die klimatischen Verhältnisse zu erlangen und um das jeweilige Verhalten der Bewohner mit der Klimageschichte zu korrelieren. Beide Projekte sind auf eine Datierung der Fundstellen angewiesen.

Bezeichnung	Fundstelle	Probeninformation
AC	Achenheim (Elsaß)	<i>Equus ferus</i> ; eventuell erste Hälfte des letzten Glazials
BR1	Bramefond (Frankreich)	gemäß Fauna Stadium 5
BR2	Bramefond (Frankreich)	gemäß Fauna Stadium 5
BS	Bockstein (Lonetal)	über Roter Schicht (III) am Bockstein-Abhang; älter als 40 ka
CC1	Cueva de la Carigüela (Spanien)	Probe M1, Schicht 5, Grabung J. Pellicer; <i>Equus hydruntinus</i> ; Alter vermutlich 5 - 6 ka
G08	Gramat (Frankreich)	gemäß Fauna Stadium 5
G28	Gramat (Frankreich)	gemäß Fauna Stadium 5
MB2	Mosbach	nicht stratifiziert
RZ		rezenter Zahn eines 16 a alten Hengstes
SL1	Salzgitter-Lebenstedt	Grabung K. Grote 1977
SL2	Salzgitter-Lebenstedt	<i>Equus ferus</i> ; Sammelfund (E31) Grabung 1952
SM1	Steinheim-Murr	„Steinheimer Thermal“, eventuell Holstein Interglazial
SM2	Steinheim-Murr	eventuell Frühphase des Riss
VH	Vogelherd (Lonetal)	Schicht VII der Grabung Riek; älter als 40 ka
VS1	Villa Seckendorff (Cannstatt)	<i>Equus ferus</i> ; eventuell erste Hälfte des letzten Glazials
VS2	Villa Seckendorff (Cannstatt)	<i>Equus hydruntinus</i> ; eventuell erste Hälfte des letzten Glazials
WA1	Wannen-Vulkan (Eifel)	Alter eventuell 200 ka
WA2	Wannen-Vulkan (Eifel)	eventuell letztes Drittel des letzten Glazials

Tab. 2.5: Probeninformationen.

Kapitel 3

ESR-Untersuchungen an Zahnschmelz

Die Anwendung der ESR-Datierungsmethode an Zahnschmelz hat in den vergangenen zehn bis fünfzehn Jahren große Fortschritte gemacht. Seit den ersten Arbeiten an Zahnschmelz von Ikeya (1982), Hennig & Grün (1983) und Grün & Invernati (1985) hat sich das Verständnis des ESR-Spektrums zunehmend verbessert. Durch erfolgreiche Datierungen zahlreicher archäologisch relevanter Fundstellen ist seit Ende der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts ein zunehmendes Interesse an der Anwendung der ESR-Methode an Zähnen feststellbar. Eine Übersicht über die verschiedenen Arbeiten bietet zum Beispiel Rink (1997).

Trotz aller Fortschritte ist jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch kein einheitliches Vorgehen für die ESR-Datierung von Zahnschmelz etabliert. Es handelt sich noch immer um ein Datierungsverfahren im Entwicklungsstadium, sowohl bezüglich der ESR-Messungen und Spektrenauswertungen als auch bezüglich der Berechnung einer Dosisleistung zur Altersbestimmung. Es existiert zum Beispiel eine Fülle verschiedener Methoden der Probenpräparation, was angesichts großer Unterschiede der bearbeiteten Zähne kaum vermeidbar ist. Auch bei der Probenbehandlung nach künstlicher Bestrahlung gibt es unterschiedliche Verfahren. So wird von einigen Autoren eine zusätzliche thermische Behandlung der Proben nach einer Bestrahlung vorgeschlagen (Blackwell et al., 1992; Hayes & Haskell, 2000), um Überlagerungen durch kurzlebige Signale zu vermeiden. Andere Autoren führen keine thermische Behandlung durch. Ferner sind für die Auswertung von ESR-Spektren verschiedene Verfahren anzutreffen. Lee et al. (1997) schlagen eine konventionelle Auswertung der Peak-zu-Peak Intensität vor, wobei die Peaks bei $g = 2,0034$ und $g = 1,9977$ genutzt werden. Jonas (1995) schlägt als Alternative eine spektrale Zerlegung von integrierten Spektren vor.

In diesem Kapitel werden Grundlagenuntersuchungen zur ESR-Datierung an Zahnschmelz vorgestellt. Es wird eine Analyse der im Zahnschmelzspektrum enthaltenen Signale, die von unterschiedlichen Radikalen herrühren, durchgeführt. Hierbei ist von besonderem Interesse, inwieweit die Bestimmung der Intensität des Datierungssignals durch andere Signale beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang wird versucht, eine spektrale Zerlegung des Gesamtspektrums vorzunehmen mit dem Ziel, eine Auswertungsmethode der digitalen Anpassung von Referenzspektren zu etablieren. Hiermit können die Intensitäten verschiedener, sich überlagernder Signale getrennt erfaßt werden.

Die Abhängigkeit der Intensität des Datierungssignals von der Behandlung der Aliquots nach Bestrahlung wird im Hinblick auf eine thermische Behandlung der Proben nach künstlicher Bestrahlung untersucht. Da bei Karbonaten, speziell Foraminiferen, ebenfalls eine thermische Behandlung nach Bestrahlung vorgeschlagen wird (Barabas et al., 1992; Hoffmann et al., 2001), werden die CO_2^- -Signale in Zahnschmelz und Foraminiferen auf analoges Verhalten untersucht.

3.1 Probenvorbereitung und Meßparameter

3.1.1 Probenpräparation

Für ESR-Analysen muß aus einem Zahn eine möglichst reine Zahnschmelzprobe isoliert werden. Zusätzlich ist es für eine spätere dosimetrische Betrachtung erforderlich, die Geometrie des Zahnschmelzstückes und seiner direkten Umgebung, also die Dicke der Lamelle und der angrenzenden Schichten, zu kennen. Um zum Beispiel die α -Strahlung aus den angrenzenden Dentin- bzw. Zementschichten vernachlässigen zu können, muß von der Grenzschicht eine 50 μm dicke Schmelzlage abgetrennt werden. Dies stellt einige Anforderungen an die Probenpräparation. Ein Laborvergleich zwischen achtzehn internationalen Instituten, die zumeist an retrospektiver Dosimetrie mit Zahnschmelz arbeiten (Wieser et al., 2000), zeigt die Fülle der verschiedenen Techniken auf, wobei sich drei prinzipielle Methoden der Probenpräparation unterscheiden lassen:

1. Mechanische Methode: Dentin wird mit einem Zahnarztbohrer vom Schmelz abgetrennt und dieser anschließend zu Pulver gemörsert. Das Pulver wird nicht weiter behandelt.
2. Teilweise chemische Methode (Fattibene et al., 1998): Dentin wird wie bei der rein mechanischen Methode mit einem Bohrer abgetrennt. Mittels durch UV-Licht stimulierte Fluoreszenz wird kontrolliert, ob das Dentin vollständig entfernt wurde. Nach dem Mörsern des Schmelzes wird das Pulver in Orthophosphorsäure geätzt.
3. Chemische Methode (Romanyukha et al., 1994): Dentin wird in einer NaOH- oder KOH-Lösung in einem Ultraschallbad abgetrennt. Anschließend wird auch hier der Schmelz gemörsert und gegebenenfalls kurz angeätzt.

Eine einheitliche Vorgehensweise ist nicht etabliert. Es ist allerdings auch von dem jeweils bearbeiteten Zahn abhängig, welche Methode am besten geeignet ist. Hierbei spielen die Größe bzw. Art des Zahnes (Mammut, Pferd, Mensch) und der Erhaltungszustand eine wichtige Rolle. Bei einem sehr spröden Zahn läßt sich zum Beispiel der Schmelz mechanisch kaum separieren, und es ist fast unmöglich, eine 50 μm dicke Schicht abzuschleifen. Ein Vorschlag von Onori et al. (2000) für ein einheitliches Protokoll der Probenpräparation mit der teilweise chemischen Methode ist mehr auf die Anwendung der retrospektiven Dosimetrie an rezenten menschlichen Zähnen zugeschnitten. Bei einer Altersbestimmung mit fossilen Zahnproben läßt sich das Protokoll nur begrenzt einsetzen. Es wurden deshalb Untersuchungen für eine geeignete Probenvorbereitung speziell für die Altersbestimmung von Equidenzähnen durchgeführt.

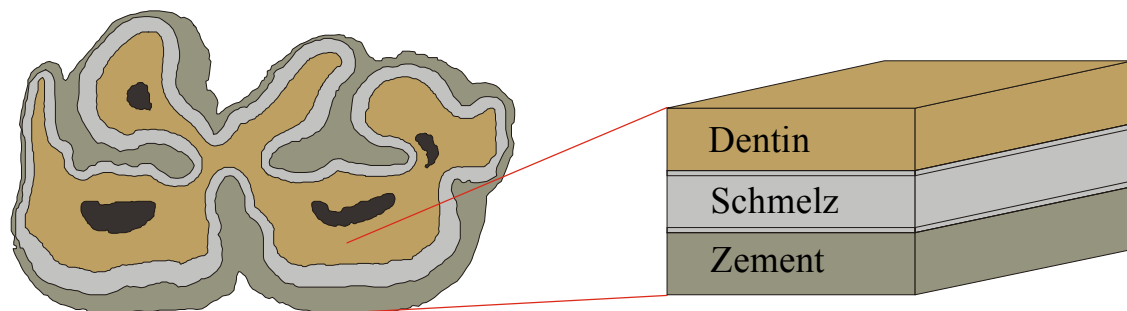


Abb. 3.1: Skizze eines Zahnquerschnittes; die etwa 1 - 1,5 mm dicke Schmelzlamelle befindet sich zwischen Zahnzement und Dentin. Der bevorzugt beprobte Bereich ist als Ausschnitt markiert. Vom Schmelz muß die an Zement und Dentin angrenzende äußere Schicht (ca. 50 µm) ebenfalls abgeschliffen werden.

Bei der Auswahl des zu beprobenden Bereiches spielt in erster Linie die Dicke der Schmelzlamelle und der Erhaltungszustand eine Rolle. In Abb. 3.1 ist der bevorzugte Bereich für eine Probenentnahme dargestellt. Hier ist neben der maximalen Lamellendicke auch die planare Geometrie, die für die Dosimetrie angenommen wird, am besten erfüllt. Ist der Zahn im gekennzeichneten Bereich offensichtlich kontaminiert oder zu spröde, muß nach Möglichkeit auf andere Bereiche zurückgegriffen werden. Von der Fundstelle Achenheim (AC) lag beispielsweise ein vollständig erhaltener Zahn vor, der zur Probenpräparation in drei Teile zersägt wurde. Bei diesem konnte der in Abb. 3.1 markierte Bereich problemlos beprobt werden. Von einem Zahn aus Steinheim-Murr (SM2) waren nur Bruchstücke verfügbar, wodurch die Auswahl des beprobten Bereiches eingeschränkt war (Abb. 3.2).

Bezüglich der Präparation mittels der chemischen Methoden wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz von H_2O_2 , das hauptsächlich organische Anteile lösen sollte, sowie von verdünnter HCl (0,5 N) getestet. Auch wurden Versuche zur Anwendung von NaOH und einem Ultraschallbad durchgeführt. Alle chemischen Hilfsmittel zeigten keinen oder einen nur geringen Vorteil gegenüber der rein mechanischen Probenpräparation. So wird Dentin bzw. Zement durch H_2O_2 bzw. NaOH zwar aufgeweicht, eine mechanische Trennung muß aber trotzdem erfolgen. Desweiteren wird auch der Zahnschmelz in geringem Umfang angegriffen, was bei einer späteren Berechnung der Dosisleistung aus der Geometrie für die Altersbestimmung kaum quantifizierbar ist. Im Hinblick auf die Tatsache, daß an allen Proben auch Uran- und Thorium-Messungen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) gemacht werden sollten, wurde auf eine chemische Behandlung verzichtet, da diese durch Remobilisationsprozesse einen Einfluß auf die Elementkonzentrationen haben könnte.

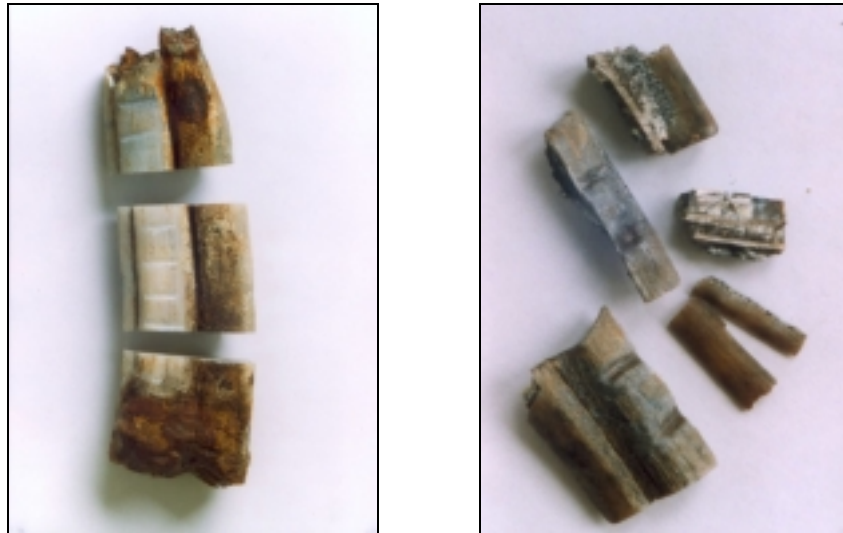


Abb. 3.2: Zwei der bearbeiteten Proben. Links: Aus Achenheim lag ein vollständig erhaltener Zahn vor, der in drei Teile zersägt wurde. An den Schnittstellen mit etwa 3 cm Abstand wurden Querschnittsproben für Spaltspurenuntersuchungen entnommen (AC1 an der oberen Schnittstelle nahe der Zahnwurzel, AC2 an der unteren Schnittstelle nahe der Zahnkrone). Rechts: Aus Steinheim-Murr lagen nur Bruchstücke eines Zahnes (SM2) vor, an denen kein Zahnzement mehr vorhanden war. Die Kerben sind bei Probennahme für $\delta^{18}\text{O}$ -Untersuchungen entstanden.

Bei der rein mechanischen Probenvorbereitung wird standardmäßig nach der Auswahl des zu isolierenden Schmelzbereiches unter Einsatz von Skalpell bzw. Labormesser, Zahnarztbohrer und Fräser ein Stück der Schmelzlamelle aus dem Zahn herausgetrennt. Dabei wird stets auch eine Probe angrenzenden Dentins bzw. Zements für TIMS-Messungen aufbewahrt. Das Separieren und die anschließende Probenpräparation, d.h. Entfernen einer äußeren 50 μm dicken Schicht, geschieht fast ausschließlich unter einem Binokular. Details hierzu sind in Anhang A2 beschrieben. Normalerweise kann auf diese Art von einem Zahn problemlos eine ESR-Probe von ca. 100 mg (entsprechend der Masse eines Aliquots) gewonnen werden. Nur in Ausnahmefällen ist es bei sehr gut erhaltenen Zähnen möglich, größere Mengen zu separieren und daraus mehrere Aliquots einer Probe anzufertigen. Selten war der Schmelz so spröde, daß Dentin zwar weitgehend abgetrennt werden konnte, ein Abschleifen der Grenzschicht des Schmelzes aber unmöglich war.

3.1.2 Meßparameter

Für ESR-Messungen von Zahnschmelzproben wurden im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig folgende Einstellungen gewählt:

- Mikrowellenleistung: 2 mW
- Modulationsamplitude: 2 G
- Sweepweite: 40 G
- Sweepzeit: 336 s

- Zeitkonstante: 655 ms
- Verstärkung: Probenabhängig, 30 bis 40 dB
- Anzahl der Scans: Signalintensitätsabhängig, 2 - 100.

Die Wahl der Modulationsamplitude ist ein Kompromiß zwischen einem mit größerer Amplitude zunehmenden Signal-Rausch-Verhältnis und der Beeinflussung der Spektriform. Gemäß Grün et al. (1987) sollte die Modulationsamplitude bei Zahnschmelzmessungen im Bereich zwischen zwei und fünf Gauß liegen.

3.2 ESR-Spektrum von Zahnschmelz

Bei dem ESR-Spektrum von Zahnschmelz (Abb. 3.3) handelt es sich nicht um das Resonanzsignal eines einzigen Radikals, es ist vielmehr aus mehreren sich teilweise überlagernden Komponenten zusammengesetzt. Der Peak-zu-Peak Abstand, der als Maß für die Anzahl der mit einem Elektron besetzten Fehlstellen genutzt wird, kann unter Umständen aufgrund der Überlagerungen verschiedener Komponenten nicht für jedes Signal unbeeinflusst bestimmt werden. Besitzen verschiedene, überlagernde Signale unterschiedliche Strahlungsempfindlichkeiten, ergibt sich gegebenenfalls bei einer Peak-zu-Peak Auswertung des Datierungssignals eine verfälschte Altersinformation aus dem Signalwachstum. Dies könnte mit einer Auswertungsmethode, bei der die gemessenen Spektren digital in die einzelnen Komponenten zerlegt werden (Kapitel 3.3), vermieden werden. Um eine solche spektrale Zerlegung vornehmen zu können, ist eine möglichst genaue Kenntnis der einzelnen Konstituenten erforderlich. Zudem ist es auch hilfreich für ein Verständnis des Verhaltens von Spektren bei Bestrahlung oder nach Erhitzen, alle Komponenten im Gesamtspektrum zu kennen. In diesem Kapitel sollen deshalb detaillierte Untersuchungen zur Zusammensetzung des ESR-Spektrums von Zahnschmelz vorgestellt werden.

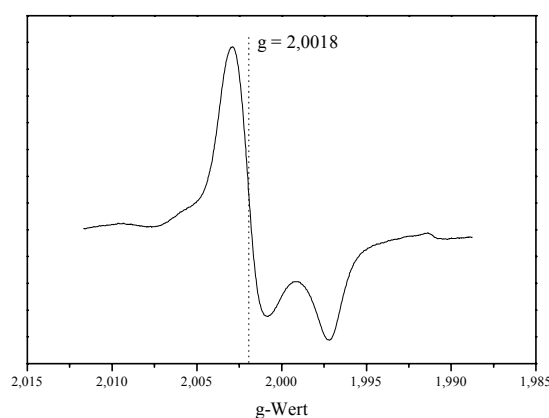


Abb. 3.3: ESR-Spektrum von Zahnschmelz über eine Sweepweite von 40 G, aufgetragen in Abhängigkeit vom g-Wert.

3.2.1 Grundlagen

In der Literatur finden sich verschiedene, zum Teil widersprüchliche Angaben zur Zusammensetzung des Zahnschmelzspektrums, es sollen hier die wichtigsten Aspekte dargestellt werden. Das dominante Datierungssignal im Zahnschmelzspektrum (Abb. 3.3), das mit einem mittleren g-Wert von $g = 2,0018$ angegeben wird, wurde zunächst von Cevec et al. (1972) und Doi et al. (1979) einem CO_3^{3-} -Radikal zugeschrieben, mittlerweile ist aber weitgehend akzeptiert, daß das Signal seine Ursache in einem CO_2^- -Radikal hat (Bacquet et al., 1981).

Callens et al. (1995) führten Untersuchungen an ganzen Zahnschmelzstücken sowie Pulver-Aliquots durch. Das CO_2^- -Signal besteht demnach aus zwei Komponenten, die jeweiligen CO_2^- -Radikale unterscheiden sich durch verschiedene Positionen im Kristallgitter. Die für eine isotrope Komponente ursächlichen CO_2^- -Radikale befinden sich auf der Kristalloberfläche. Durch Erhitzen auf 400°C verschwindet diese Komponente vollständig, was auch ein Hinweis auf einen Zusammenhang mit organischen Bestandteilen sein könnte, die bei diesen Temperaturen ebenfalls zerstört werden. Die zweite, hauptsächliche Komponente dominiert auch noch nach Erhitzen das Gesamtspektrum. Dieses anisotrope Signal wird durch ein CO_2^- -Radikal innerhalb des Kristallgitters erzeugt. Im Gegensatz zu Callens et al. (1995) sehen Kenner et al. (1998) keinen Hinweis auf eine isotrope Komponente des CO_2^- -Signals. Eine weitere Vermutung von Kenner et al. (1998) ist, daß die im Zahnschmelz vorhandenen Karbonatzentren von Aminosäuren stammen könnten.

Die Frage der Eigenschaften des dem CO_2^- -Radikal zugeschriebenen ESR-Signals wird demgemäß ebenso kontrovers diskutiert. Bislang ist nicht eindeutig geklärt, ob es aus einer oder zwei Komponenten besteht. Von nur einer Signalkomponente gehen unter anderen Bacquet et al. (1981), Grün et al. (1987) und Kenner et al. (1998) aus. Zwei Komponenten geben zum Beispiel Doi et al. (1979) an, eine axiale sowie eine isotrope. In Tab. 3.1 sind die Signaleigenschaften sowie die g-Werte, wie sie von den verschiedenen Autoren beschrieben werden, eingetragen.

Im Gesamtspektrum um $g = 2$ sind neben dem CO_2^- -Signal weitere Komponenten enthalten. Das ESR-Spektrum einer unbestrahlten rezenten Zahnschmelzprobe weist zum Beispiel ein breites isotropes Signal bei $g = 2,0045$ auf, das als „Native“-Signal bekannt ist. Dieses Signal, das auch in Knochen und Dentin zu beobachten ist, ist wahrscheinlich organischen Ursprungs, eventuell kommt hierfür Collagen in Frage (Marino & Becker, 1969). Diese Zuordnung ist allerdings bislang nicht experimentell nachgewiesen.

Im Zahnschmelzspektrum existieren weitere Signale organischen Ursprungs. Das Spektrum wird zum Beispiel durch ein Quintett (Ikeya, 1981) bzw. ein Septett (Bouchez et al., 1988) von Peaks, zentriert um $g = 2,0037$, überlagert. Der zentrale Peak wird durch das CO_2^- -Signal maskiert. Dieses sogenannte „Alanin“-Signal wird entweder einem Alanin- (Ikeya, 1981) oder einem Dimethyl-Radikal (Bouchez et al., 1988) zugeordnet und kommt nur in archäologischen Proben vor, die älter als 100 ka sind. Im folgenden wird es ebenfalls als Alanin-Signal bezeichnet. Die Intensität dieses Signals nimmt durch Erhitzen einer Probe bei Temperaturen um 100°C signifikant zu. Das Erhitzen ersetzt wahrscheinlich die Zeit, die bei Lagerung im Boden für den kinetischen Prozeß der Radikalproduktion nötig ist (Dennison et al., 1997). Die Intensität dieses Signals im

natürlichen Spektrum ist demgemäß ein zusätzlicher Indikator für das Alter einer Probe. Ein weiteres Signal ist bei $g = 2,0009$ im Spektrum enthalten, es wird von Grün et al. (1987) einem organischen Radikal zugeordnet. Q-Band Messungen von Jonas & Grün (1997) zeigen eine Strahlungsempfindlichkeit des Signals. Skinner et al. (2001) vermuten, daß es sich um eine Signalaufspaltung handeln könnte, da das CO_2^- -Signal und das Signal bei $g = 2,0009$ eine ähnliche Signalzunahme durch Bestrahlung zeigen. Bei $g = 2,0056$ findet sich ein Signal, das mit einem SO_2^- -Radikal in Verbindung gebracht wird (Ikeya, 1993), welches auch in Karbonaten vorkommt. Dieses Signal wird von nun an als g56-Signal bezeichnet. Callens et al. (1995) geben zusätzlich drei weitere Komponenten an, die zum Gesamtspektrum beitragen: Ein anisotropes Signal wird dem CO_3^{3-} -Radikal zugeordnet, die beiden anderen Signale, die nur eine geringe Intensität aufweisen, provisorisch einem CO^- - bzw. einem CO_3^- -Radikal.

Signal	Autor	Eigenschaften	g-Werte
CO_2^- -Signal	Bacquet et al. (1981)	rhombisch	$g_x = 2,0032$ $g_y = 2,0020$ $g_z = 1,9972$
	Callens et al. (1987)		$g_x = 2,0032$ $g_y = 2,0018$ $g_z = 1,9973$
	Grün et al. (1987)	axial	$g_s = 2,0018$ $g_p = 1,9977$
	Kenner et al. (1998)	axial	$g_s = 2,0018$ $g_p = 1,9989$
	Doi et al. (1979)	zwei Signale (axial und isotrop)	$g_{1,s} = 2,0029$ $g_{1,p} = 1,9972$ $g_{2,iso} = 2,0019$
Alanin-Signal	Ikeya (1981)	isotrop, Quintett	$g_{\text{zentral}} = 2,0037$
	Bouchez et al. (1988)	isotrop, Septett	$g_{\text{zentral}} = 2,0033$
Native-Signal	Marino & Becker (1969)	isotrop	$g = 2,0045$
g56-Signal „ SO_2^- -Signal“	Bouchez et al. (1988)	isotrop	$g = 2,0056$
organisches Signal (?)	Grün et al. (1987)	isotrop (?)	$g = 2,0009$
CO_3^{3-} -Signal	Callens et al. (1995)	rhombisch	$g_x = 2,0044$ $g_y = 2,0033$ $g_z = 2,0018$

Tab. 3.1: Im Zahnschmelzspektrum enthaltene Signale gemäß den Angaben verschiedener Autoren.

3.2.2 Untersuchungen am Zahnschmelzspektrum

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Zusammensetzung des Zahnschmelzspektrums von Equidenzähnen durchgeführt. Dabei stand die Frage im Vordergrund, ob das CO_2^- -Signal aus einer oder zwei Komponenten besteht. Für Analysen zur Spektrumzusammensetzung wird die Tatsache genutzt, daß Zahnschmelzspektren von Probe zu Probe leicht variieren können. Die Form der einzelnen Signale sollte gleich sein, die Intensitätsverhältnisse jedoch können variieren. Deshalb werden Spektrformen unterschiedlicher Proben miteinander verglichen, um eventuell einzelne Komponenten, die für Unterschiede verantwortlich sind, erkennen zu können.

Weiterhin besitzen verschiedene Radikale in der Regel unterschiedliche thermische Stabilitäten. Es wurden Messungen zum Signalverhalten bei verschiedenen Temperaturen (90°C, 120°C, 180°C und 220°C) durchgeführt. Die Spektren wurden stets nach verschiedenen Heizdauern gemessen und auf Änderungen der Form hin untersucht. Ziel hiervon ist zu klären, wie einzelne Komponenten auf das Erhitzen reagieren und ob bei den genannten Temperaturen thermische Signale erzeugt werden, wie sie zum Beispiel von Fattibene et al. (2000) bei Temperaturen über 350°C beschrieben werden. Mittels der Differenzspektren nach unterschiedlichen Heizdauern lassen sich im Spektrum enthaltene Komponenten unterscheiden. Es wird auch untersucht, welchen Einfluß ein Erhitzen nach künstlicher Bestrahlung insbesondere auf das CO_2^- -Signal hat. Hierzu werden zwei Aliquots der gleichen Proben, deren natürliches Signal übereinstimmt, untersucht. Einer davon wurde jeweils nach einer künstlichen Bestrahlung erhitzt, der andere nicht. Die Spektrformen und Signalintensitäten wurden nach verschiedenen Bestrahlungsdosen verglichen.

Unterschiede der Spektren werden durch Bildung von Differenzspektren deutlich gemacht. Mit Spektren verschiedener Proben können nur qualitative Vergleiche vorgenommen werden, für die die Signalintensitäten zuvor auf einen gleichen Wert normiert werden müssen. Für die Erstellung von Differenzspektren ist es zum Teil nötig, die Originalspektren bezüglich des Magnetfeldes zu verschieben, da die Mikrowellenfrequenz des Spektrometers in einem gewissen Bereich des X-Bandes zur Optimierung der Resonanz variiert werden kann. Es muß eine g-Wert-Normierung durchgeführt werden. Da bei dem benutzten ESR-Spektrometer keine unabhängigen Messungen des Magnetfeldes und der Frequenz gemacht werden können, wird das Magnetfeld über die Position des Peaks einer Kalibrationsprobe festgelegt. Für Spektrvergleiche müssen ebenso die Positionen bekannter Peaks genutzt werden. Als Anhaltspunkte im Spektrum dienen bei Zahnschmelz zwei Peaks: wenn vorhanden, wird stets der Peak des Alanin-Signals bei $g = 1,9910$ verwendet, um zwei Spektren gleich zu positionieren. Ansonsten wird der untere Peak des CO_2^- -Signals bei $g = 1,9972$ genutzt, dessen Form weitgehend gleichbleibend ist. Hayes et al. (1998) schlagen vor, für Intensitätsnormierung und Positionierung einen Mn^{2+} :CaO-Standard in den Resonator fest zu plazieren. Der Vorteil hiervon ist, daß alle Spektren eine gleichbleibende Mn^{2+} -Komponente haben. Von Nachteil ist allerdings, daß zum Beispiel Karbonatproben meist einen eigenen Anteil von Mangan beinhalten. Es ließe sich nicht zwischen dem Mn-Signal der Probe und des Standards unterscheiden. Bei dem ESR-Spektrometer, mit dem auch dosimetrische Untersuchungen an Karbonaten

durchgeführt werden, wird deshalb darauf verzichtet, einen solchen Permanent-Standard zu installieren.

3.2.2.1 Qualitativer Vergleich der Spektren verschiedener Proben

Zunächst wurden qualitative Vergleiche der ESR-Spektren von verschiedenen Proben durchgeführt. Hierbei sollte geprüft werden, welche Signale in Zahnschmelz für Unterschiede von ESR-Spektren verantwortlich sind. Dazu wurden Proben herangezogen, deren Spektrenformen im Bereich von $g = 2$ offensichtliche Unterschiede aufweisen. Die Intensitäten der Spektren wurden für diesen qualitativen Vergleich so normiert, daß die Peak-zu-Peak Abstände vom höchsten zum niedrigsten Punkt im Spektrum gleich sind. Abb. 3.4 zeigt das Spektrum einer rezenten Probe (RZ) nach einer zusätzlichen Bestrahlung mit 500 Gy zusammen mit dem Spektrum einer etwa 20 ka alten fossilen Probe aus Wannen (WA2), ebenfalls zusätzlich mit 500 Gy bestrahlt.

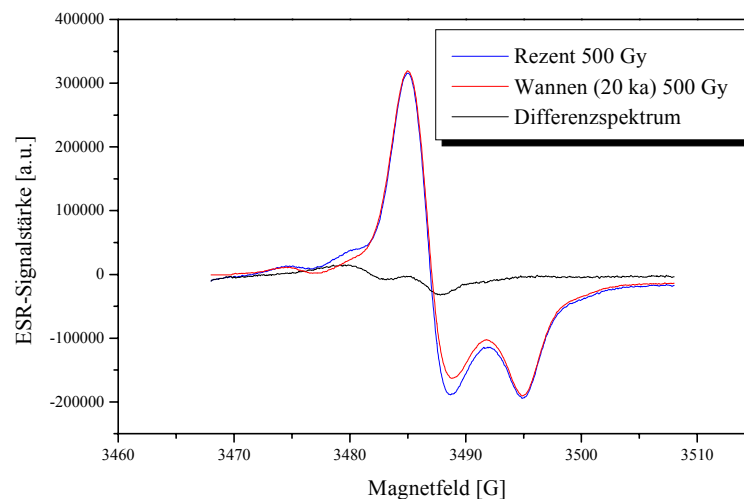


Abb. 3.4: Vergleich der ESR-Spektren von Zahnschmelz eines rezenten und eines fossilen Pferdezahnes, jeweils mit 500 Gy bestrahlt.

Das Differenzspektrum, das in Abb. 3.5 vergrößert zu sehen ist, zeigt deutlich zwei isotrope Komponenten. Die eine davon läßt sich aufgrund der Position im Spektrum und der Linienbreite als das Native-Signal identifizieren. Abb. 3.5 zeigt das Differenzspektrum im Vergleich zum Spektrum der rezenten Probe (RZ) vor jeglicher Bestrahlung, in welchem ausschließlich das schwach ausgeprägte Native-Signal enthalten ist. Das bei $g = 2,0056$ auftretende Signal (s.u.) hat eine geringere Linienbreite und scheidet als Erklärung für diesen Peak aus. Die Tatsache, daß das Native-Signal in verschiedenen Zahnschmelzproben unterschiedlich stark ausgeprägt ist, ist nicht weiter verwunderlich, die Intensität korreliert vermutlich mit der Collagen-Konzentration (Marino & Becker, 1969).

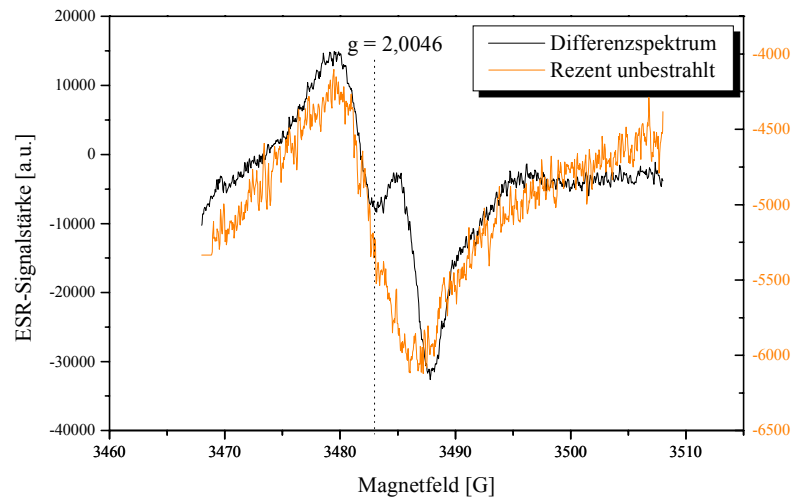


Abb. 3.5: Differenzspektrum aus Abb. 3.4 verglichen mit dem Spektrum der rezenten Probe (RZ) ohne zusätzliche Bestrahlung, in dem nur das „Native“-Signal enthalten ist.

Die zweite isotrope Komponente liegt genau im Bereich des CO_2^- -Signals. Abb. 3.6 zeigt das Differenzspektrum verglichen mit dem Spektrum der rezenten Probe (RZ) nach einer Bestrahlungsdosis von 500 Gy. Dieses isotrope Differenzsignal ist ein Hinweis darauf, daß es eine isotrope Komponente des CO_2^- -Signals gemäß Callens et al. (1995) geben könnte. Das Differenzspektrum zeigt keine axiale CO_2^- -Komponente, was aber durch die Normierung zu erklären ist. Der zur Normierung genutzte Peak-zu-Peak Abstand entspricht gerade der Intensität der axialen Komponente. Der qualitative Unterschied der Form der beiden Spektren im Bereich des CO_2^- -Signals läßt sich also auf unterschiedliche relative Intensitäten der zwei beschriebenen isotropen Komponenten zurückführen.

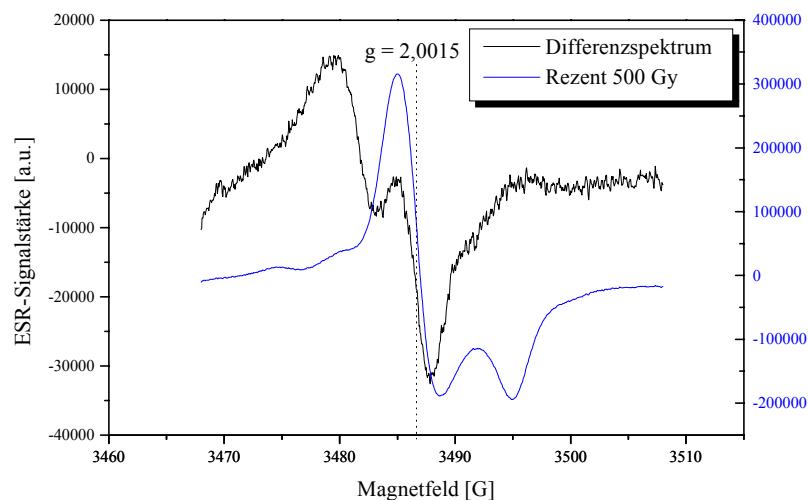


Abb. 3.6: Differenzspektrum aus Abb. 3.4 verglichen mit dem Spektrum der rezenten Probe (RZ) nach Bestrahlung mit 500 Gy.

3.2.2.2 Zahnschmelzspektrum nach Erhitzen bei 180°C

Erhitzt man Zahnschmelz auf Temperaturen über 200°C, so wird die Kristallstruktur des Hydroxylapatits verändert (Driessens & Verbeeck, 1990). Die Änderung der Kristallstruktur sollte einen meßbaren Einfluß auf das ESR-Spektrum haben. Zunächst wurden Heizversuche mit Zahnschmelz bei Temperaturen unter 200°C durchgeführt, im nächsten Abschnitt werden entsprechende Untersuchungen mit $T > 200^\circ\text{C}$ vorgestellt. Ziel dieser Messungen ist es, durch Änderungen des ESR-Spektrums bei hohen Temperaturen weitere Komponenten im Originalspektrum identifizieren zu können.

Hierzu wurden hoch bestrahlte Aliquots (7200 Gy) mit großen CO_2^- -Signalintensitäten bei 180°C erhitzt. Vor dem Erhitzen und nach verschiedenen Heizdauern wurden die Signalhöhen gemessen. Abb. 3.7 zeigt die beiden Spektren einer Probe aus Gramat (G08) vor und nach zehn Minuten Heizdauer sowie das Differenzspektrum. Zur besseren Verdeutlichung sind in Abb. 3.8 das Spektrum vor Erhitzen und das Differenzspektrum unskaliert übereinander dargestellt.

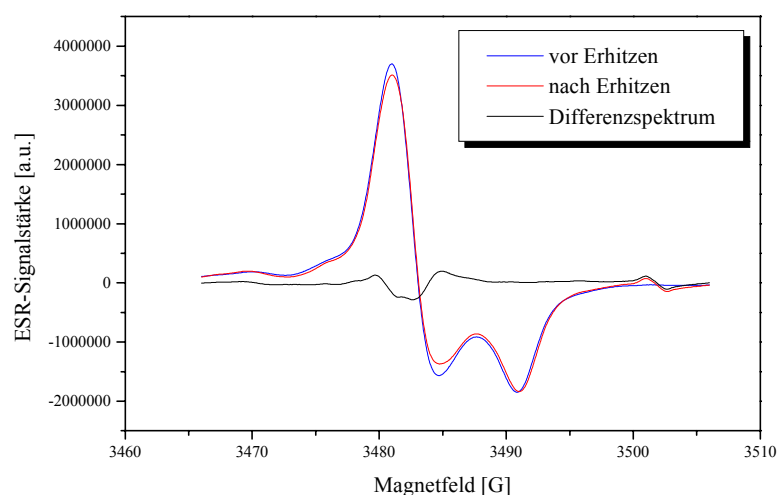


Abb. 3.7: Vergleich der Spektren einer mit 7200 Gy bestrahlten Probe vor Erhitzen und nach 10 Minuten Heizdauer bei 180°C.

Durch das kurze zehnminütige Erhitzen des Zahnschmelzpulvers bei 180°C wird das Alanin-Signal erzeugt bzw. vergrößert. Im untersuchten Ausschnitt des Spektrums (Sweepweite 40 G) sind allerdings nur zwei der fünf Peaks zu sehen. Der zentrale Peak bei $g = 2,0037$ ist nur im Differenzspektrum als solcher erkennbar, im Originalspektrum nach zehn Minuten Heizdauer wird er von dem CO_2^- -Signal maskiert. Die zwei Peaks des organischen Signals sind in Abb. 3.8 mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

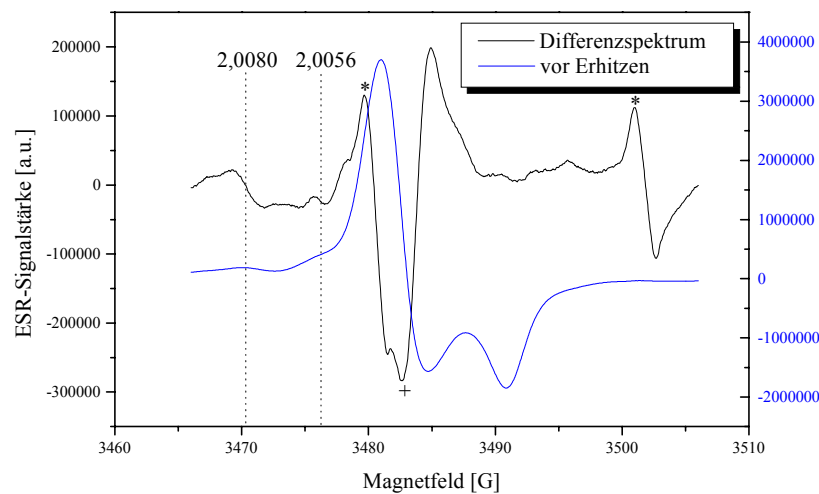


Abb. 3.8: Differenzspektrum aus Abb. 3.7 verglichen mit dem Spektrum vor dem Erhitzen. Peaks des Alanin-Signals sind mit einem (*) gekennzeichnet, ein isotropes Signal im Bereich von $g = 2,0015$ mit einem (+).

Im Differenzspektrum ist weiterhin zu erkennen, daß durch das Erhitzen ein isotropes Signal im Bereich des CO_2^- -Signals reduziert wird. Diese Komponente ist mit einem + gekennzeichnet. Sie hat einen ungefähren g -Wert zwischen $g = 2,0010$ und $2,0015$ und könnte der isotropen Komponente gemäß Doi et al. (1979) mit $g = 2,0019$ entsprechen. Die Charakteristika der Komponente stimmen in etwa mit denen des Signals überein, das im vorherigen Kapitel den Unterschied der Spektren zweier verschiedener Zahnschmelzproben ausmacht. Diese Komponente hat, da sie durch kurzzeitiges Erhitzen reduziert wird, eine geringere thermische Stabilität als der Rest des CO_2^- -Signals bzw. des Spektrums. Es ist im Differenzspektrum keine signifikante axiale Komponente des CO_2^- -Signals erkennbar. Sie ist demnach bei kurzer Heizdauer thermisch stabil.

Zwei weitere Komponenten des Gesamtspektrums lassen sich im Differenzspektrum erkennen. Es handelt sich um zwei isotrope Signale, die durch Erhitzen bei 180°C ebenso wie das organische Alanin-Signal an Intensität zunehmen. Die g -Werte der beiden Signale sind ungefähr $g = 2,0056$ und $g = 2,0080$. Nach zehn Minuten Heizdauer sind sie schwach aber doch signifikant im Spektrum enthalten. Das im Bereich von $g = 2,0056$ liegende Signal ist vermutlich das von einigen Autoren mit dem SO_2^- -Radikal in Verbindung gebrachte g56-Signal, das auch in Karbonaten auftritt. Das Signal mit dem g -Wert $g = 2,0080$ ist bislang unidentifiziert, im folgenden wird es als g80-Signal bezeichnet. Es könnte einem von Fattibene et al. (2000) beschriebenen Signal entsprechen, das nach Erhitzen auf Temperaturen über 350°C beobachtet wurde. Auffallend ist ebenfalls, daß das Signal in etwa die gleiche Charakteristik hat wie ein nach künstlicher Bestrahlung instabiles Signal bei $g = 2,0086$ (Kapitel 3.2.2.6).

In den natürlichen Spektren der beiden Proben aus Gramat mit einem Alter von etwa 130 ka (Kapitel 5.2) war vor dem Erhitzen nur ein sehr schwaches Alanin-Signal

ausgeprägt. Ebenso war dieses Signal nur in einem Teil der anderen bearbeiteten Proben signifikant enthalten. Durch kurzzeitiges Erhitzen läßt es sich aber in allen Proben erzeugen bzw. verstärken. Dies legt den Schluß nahe, daß die Präsenz dieses Signals ein Indikator dafür ist, daß der Zahnschmelz hohen Temperaturen ausgesetzt war. Dies kann zum Beispiel bei der Probenpräparation passieren, wenn die Oberfläche der Schmelzlamelle abgeschliffen wird (Anhang A2). Eine andere Möglichkeit ist, daß das Signal ein Hinweis auf ein Alter von mehr als 100 ka ist (Dennison et al., 1997). Angesichts des Alters der Proben aus Gramat von etwa 130 ka (Kapitel 5.2) wäre auch dies eine mögliche Erklärung.

3.2.2.3 Zahnschmelzspektrum nach Erhitzen bei 220°C

Wie in Kapitel 3.2.2.2 erwähnt, wird bei Temperaturen über 200°C die Kristallstruktur von Zahnschmelz verändert. Die organischen Anteile werden bei solch hohen Temperaturen nachhaltig beeinflusst. Gemäß Holcomb & Young (1980) beginnt bei Temperaturen von 200°C der organische Anteil von Zahnschmelz zu verkohlen, ab 350°C ist er teilweise entfernt. Die vollständige Zersetzung organischer Komponenten beginnt bei 400°C und erreicht das Maximum bei 600°C.

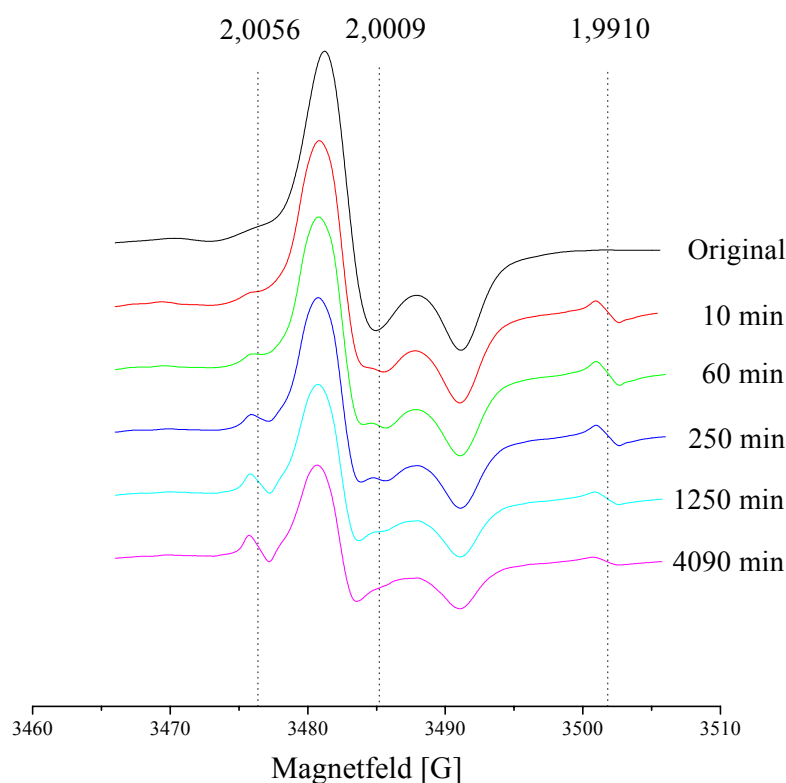


Abb. 3.9: Veränderung des ESR-Spektrums einer mit 9000 Gy bestrahlten Probe durch Erhitzen bei 220°C.

Es wird also erwartet, daß das ESR-Spektrum durch Erhitzen bei Temperaturen über 200°C signifikante Änderungen aufweist. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen dazu durchgeführt, wie sich das ESR-Spektrum von Zahnschmelz verändert, wenn dieser über einen längeren Zeitraum (bis zu 68 Stunden) einer Temperatur von 220°C ausgesetzt wird. Dazu wurden die Spektren nach verschiedenen Heizdauern gemessen und verglichen. Abb. 3.9 zeigt die Entwicklung des Spektrums einer Probe (Gramat, Bestrahlungsdosis 9000 Gy) abhängig von der Zeit, die sie erhitzt wurde. Es ist bei dieser Temperatur generell zu beobachten, daß das dominante CO_2^- -Signal an Intensität abnimmt und sich die Spektrenform mit zunehmender Heizdauer signifikant ändert.

Interessant ist das im Rahmen dieser Untersuchungen beobachtete Verhalten des Alanin-Signals im Verlauf des Erhitzens. Die Entwicklung der Signalintensität ist sehr gut am Peak bei $g = 1,9910$ beobachtbar, da hier keine weiteren Signale überlagern. Das Alanin-Signal wird zunächst durch Erhitzen innerhalb von 10 - 60 Minuten stark vergrößert, danach jedoch nimmt die Intensität dieses Signals mit der Heizdauer ab (Abb. 3.10). Nach 4090 Minuten ist sie auf 42 % gesunken, aus der Signalabnahme läßt sich eine grobe Halbwertszeit bei 220°C zu $t = 3000$ Minuten bestimmen. Dieses Ergebnis zeigt, daß die organischen Radikale bei dieser Temperatur instabil sind, was in Übereinstimmung mit der Tatsache steht, daß ab 200°C organische Anteile zu verkohlen beginnen.

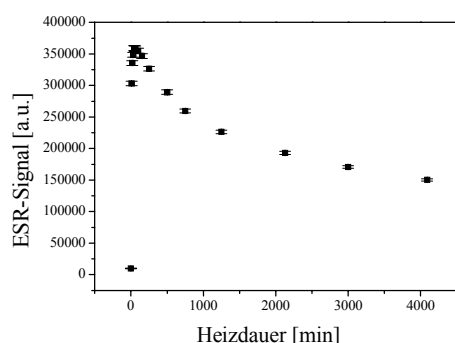


Abb. 3.10: Änderung der Intensität des Peaks bei $g = 1,9910$, der zum fünffach aufgespaltenen Signal des Alanin-Radikals gehört, durch Erhitzen bei 220°C. Deutlich erkennbar ist die Zunahme innerhalb der ersten 60 min, sowie die anschließende Abnahme.

Das Signal bei $g = 2,0009$ verhält sich ganz ähnlich, aufgrund der Überlagerung durch das CO_2^- -Signal ist dessen zeitliche Entwicklung aber schwer quantifizierbar. Nach etwa 60 Minuten Heizdauer ist es deutlich im Spektrum ausgeprägt und nimmt anschließend wieder an Intensität ab. Die vorgestellten Messungen im X-Band geben keinen Aufschluß darüber, ob es sich um ein isotropes, strahlungsempfindliches Signal (Jonas & Grün, 1997) handelt oder ob tatsächlich eine Aufspaltung des axialen CO_2^- -Signals (Skinner et al., 2001) vorliegt. Würde es sich allerdings um eine Signalaufspaltung des CO_2^- -Radikals handeln, so müßte auch das Datierungssignal bei $g = 2,0018$ bei Erhitzen eine Signalzunahme zeigen, was bei Temperaturen um 120°C auch durchaus der Fall ist (Kapitel 3.2.2.5), jedoch bei 180°C bzw. 220°C nicht beobachtet werden kann.

Eine weitere Beobachtung, die im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurde, ist, daß die Intensität des g_{56} -Signals (SO_2^-) im Bereich $g = 2,0056$ durch Erhitzen kontinuierlich zunimmt. Nach ca. 1000 Minuten Heizdauer ist der entsprechende Peak deutlich ausgeprägt. Es ist auch nach 4090 Minuten Heizdauer keine Reduktion der Intensität

erkennbar, im Gegenteil, die Intensität nimmt bis zu dieser Heizdauer kontinuierlich zu (Abb. 3.11). Dies bedeutet zum einen, daß das Radikal thermisch sehr stabil ist, zum anderen muß für die Signalzunahme ein Transfer von Elektronen in die Fehlstelle stattfinden. Hierfür wäre zum Beispiel ein Precursor-Transfer denkbar, das heißt, es müßte einen diamagnetischen Vorzustand des Radikals geben. Es stellt sich die Frage, nach welcher Zeit die Sättigung des Signals erreicht wird. Abb. 3.11 läßt vermuten, daß nach 4000 - 5000 Minuten Heizdauer keine weitere signifikante Zunahme mehr stattfindet. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, ob die Sättigungsintensität vom Alter bzw. der Äquivalenzdosis der Probe abhängt. Wäre dies der Fall, würde dieses Signal ebenfalls die Möglichkeit zu einer Altersbestimmung bieten. Dies sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich Analysen am CO_2^- -Signal durchgeführt wurden.

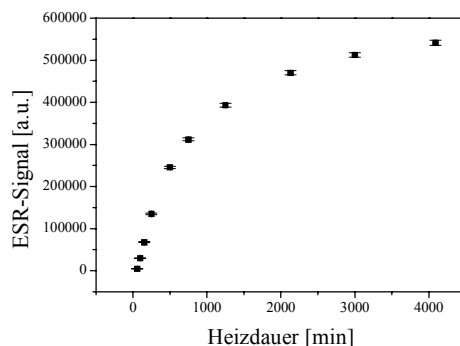


Abb. 3.11: Intensitätszunahme des g_{56} -Signals (SO_2^-) durch Erhitzen bei 220°C . Nach etwa 4000 min Heizdauer scheint die Intensität in Sättigung zu gehen.

Das SO_2^- -Signal in Karbonaten zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Nach Bestrahlung nimmt die Signalintensität erst durch anschließendes Erhitzen zu (Martinez Walter, 1994). Heizexperimente mit Korallenproben bei einer Temperatur von 160°C zeigen eine Signalzunahme des SO_2^- -Signal innerhalb von ein bis neun Stunden. Nach Erreichen des Maximums nimmt die Intensität bei 160°C stetig ab und erreicht nach etwa 20 Tagen einen stationären Wert. Der Vergleich mit Messungen dieser Arbeit zeigt, daß die Signalzunahme in Karbonaten deutlich schneller und das Signal weniger stabil ist als in Zahnschmelz.

Es wurde auch die Stabilität des CO_2^- -Signals bei 220°C analysiert. Abb. 3.12 zeigt die Entwicklung der Peak-zu-Peak Signalintensität mit der Heizdauer. Die logarithmische Darstellung zeigt deutlich, daß es sich nicht um eine Abnahme erster Ordnung handelt. Auch mit der Summe zweier Zerfälle erster Ordnung läßt sich die Signalentwicklung nicht erklären. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Tiemei et al. (2001), die eine Summe von zwei Zerfällen erster und zweiter Ordnung vorschlagen:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - \lambda n^2 \quad (3.1)$$

mit

- n : Konzentration der CO_2^- -Radikale
 τ : Lebensdauer (Zerfall 1. Ordnung)
 λ : Zerfallskonstante (Zerfall 2. Ordnung).

Abb. 3.12 zeigt deutlich, daß zu Beginn des Erhitzens der Zerfall zweiter Ordnung dominiert, mit zunehmender Heizdauer spielt jedoch der Zerfall erster Ordnung die größere Rolle.

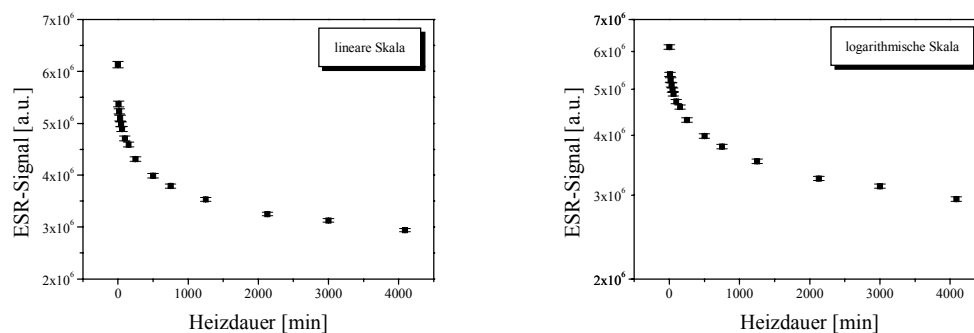


Abb. 3.12: Entwicklung der Peak-zu-Peak Intensität des CO_2^- -Signals bei 220°C.

Die Form des Spektrums im Bereich des CO_2^- -Signals ändert sich fortlaufend. Nach 4090 Minuten Heizdauer nimmt das CO_2^- -Signal zunehmend axiale Form an. Dies wäre in Übereinstimmung mit einem aus einer stabilen axialen und einer weniger stabilen isotropen Komponente zusammengesetzten CO_2^- -Signal (Callens et al., 1995). Es wurden die ESR-Spektren nach verschiedenen Zeitschritten verglichen, um zu erkennen, welche Komponenten die Änderungen der Spektralform bewirken.

Die Differenz der Spektren vor dem Erhitzen und nach 10 Minuten Heizdauer entspricht weitgehend dem in Abb. 3.8 dargestellten Differenzspektrum nach Erhitzen bei 180°C. Die isotrope Komponente im Bereich des CO_2^- -Signals wird auch bei 220°C reduziert, das Alanin-, das g56- (SO_2^-) und das g80-Signal werden erzeugt bzw. vergrößert. In Abb. 3.13 ist die Differenz zwischen den Spektren nach 250 Minuten und 1250 Minuten Heizdauer zu sehen. Deutlich erkennbar ist wiederum das g56-Signal ($g = 2,0056$), das an Intensität zugenommen hat. Das Alanin-Signal nimmt, wie zu erwarten, an Intensität ab, was am Peak bei $g = 1,9910$ auszumachen ist. Entsprechend ist auch der Peak dieses Signals bei $g = 2,0037$ im Differenzspektrum enthalten, dieser ist jedoch durch das CO_2^- -Signal überlagert. Das Signal bei $g = 2,0009$ läßt sich erahnen, es nimmt mit der Heizdauer wieder ab. Ferner läßt das Differenzspektrum erkennen, daß das CO_2^- -Signal hier mehr oder weniger als Ganzes reduziert wird. Es läßt sich jedenfalls keine Unterscheidung zwischen einer isotropen und einer axialen Komponente vornehmen.

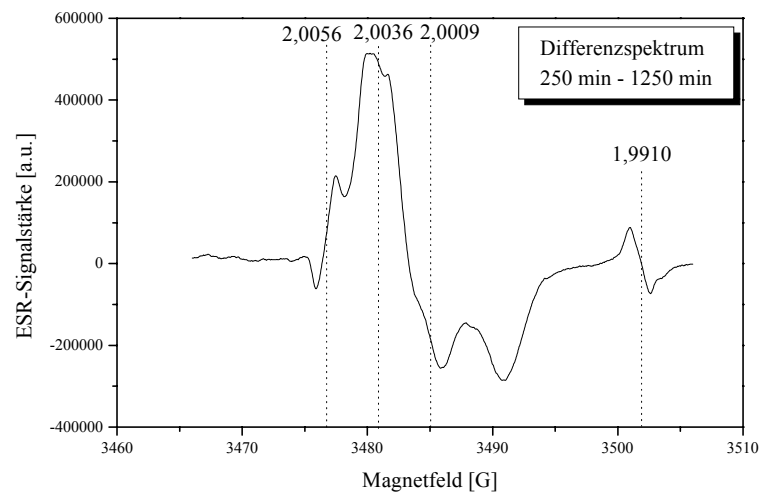


Abb. 3.13: Differenz der bei 220°C erhitzten Zahnschmelzspektren nach 250 und 1250 Minuten. Das Spektrum nach 1250 min Heizdauer wurde von dem nach 250 min subtrahiert. Normale Peaks sind nach 1250 min schwächer geworden, während die Intensität inverser Peaks zugenommen hat.

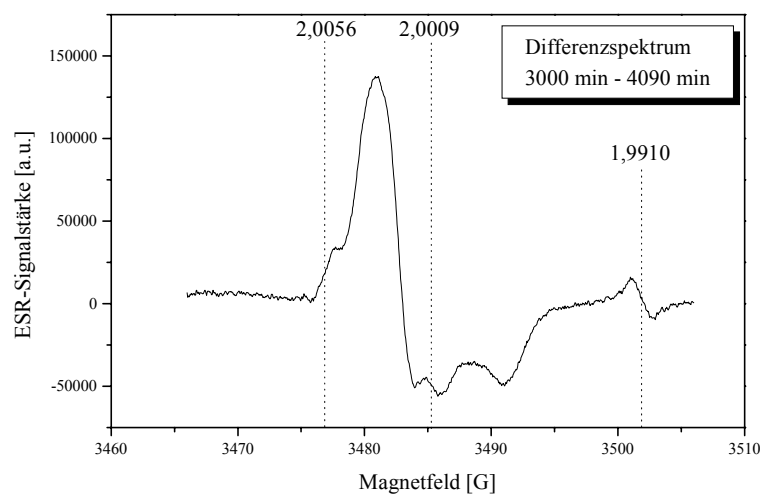


Abb. 3.14: Differenz der bei 220°C erhitzten Zahnschmelzspektren nach 3000 und 4090 Minuten. Das Spektrum nach 4090 min Heizdauer wurde von dem nach 3000 min subtrahiert. Hier ist deutlich auch der Peak des Signals bei $g = 2,0009$ erkennbar.

Durch Erhitzen des Zahnschmelzes über 3000 Minuten Heizdauer hinaus wird das CO_2^- -Signal als Ganzes reduziert. Eine Unterscheidung von isotroper und axialer Komponente kann auch in diesem Differenzspektrum in Abb. 3.14 nicht vorgenommen werden. Hier ist deutlich das Signal im Bereich von $g = 2,0009$ zu erkennen, welches durch Erhitzen an Intensität abgenommen hat. Das g_{56} -Signal nimmt weiter an Intensität zu, während das Alanin-Signal reduziert wird.

3.2.2.4 Natürliches Zahnschmelzspektrum nach Erhitzen bei 120°C

Ein Erhitzen von Zahnschmelz bei Temperaturen um 100°C führt zu dem zunächst überraschenden Ergebnis, daß die CO_2^- -Signalintensität signifikant (5 - 10 %) erhöht wird (Abb. 3.15). Ein analoges Verhalten zeigt auch das CO_2^- -Signal in Foraminiferen (Hoffmann et al., 2001), weshalb dieses Phänomen in Kapitel 3.4.2 vergleichend an Zahnschmelz und Foraminiferen näher untersucht wird. Fattibene et al. (2000) haben Untersuchungen zum thermischen Verhalten von unbestrahltem Zahnschmelz durchgeführt. Hierbei wurden bei Temperaturen über 350°C thermisch induzierte ESR-Signale festgestellt. Solche Signale könnten eventuell auch bei niedrigeren Temperaturen entstehen und für die Zunahme der Peak-zu-Peak Abstände des Datierungssignals verantwortlich sein. Deshalb wurden die Unterschiede der Spektren durch Erhitzen bei Temperaturen um 100°C untersucht.

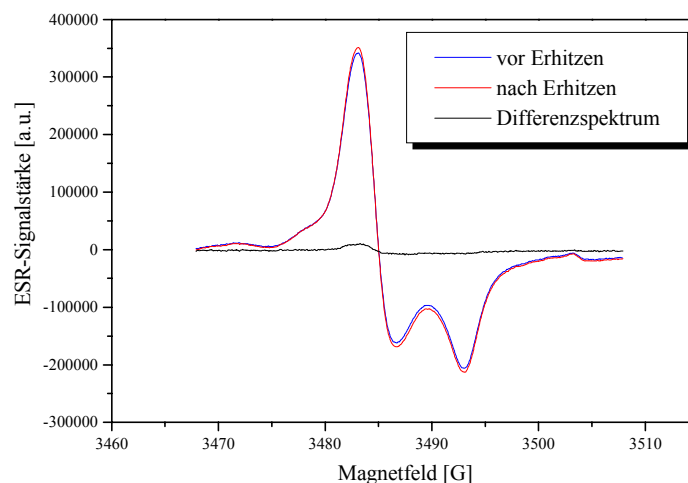


Abb. 3.15: Vergleich der Spektren einer unbestrahlten Probe vor Erhitzen und nach 60 min Heizdauer bei 120°C. Das Spektrum vor Erhitzen wurde von dem nach Erhitzen subtrahiert. Die CO_2^- -Signalintensität nimmt durch kurzes Erhitzen zu.

Das Differenzspektrum in Abb. 3.16 zeigt deutlich, daß die Intensitätszunahme durch Erhitzen bei 120°C das gesamte CO_2^- -Signal in Zahnschmelz betrifft. Es ist nicht erkennbar, ob nur eine der zwei vermuteten Komponenten allein verantwortlich ist. Das Alanin-Signal zeigt eine leichte Zunahme, die gerade noch vom Rauschen unterschieden werden kann. Es ist kein überlagerndes thermisches Signal erkennbar, das für die Intensitätszunahme des CO_2^- -Signals verantwortlich sein könnte. Einstündiges Erhitzen von Zahnschmelz bei 90°C zeigt das gleiche Ergebnis, die CO_2^- -Signalintensitätszunahme ist jedoch geringer.

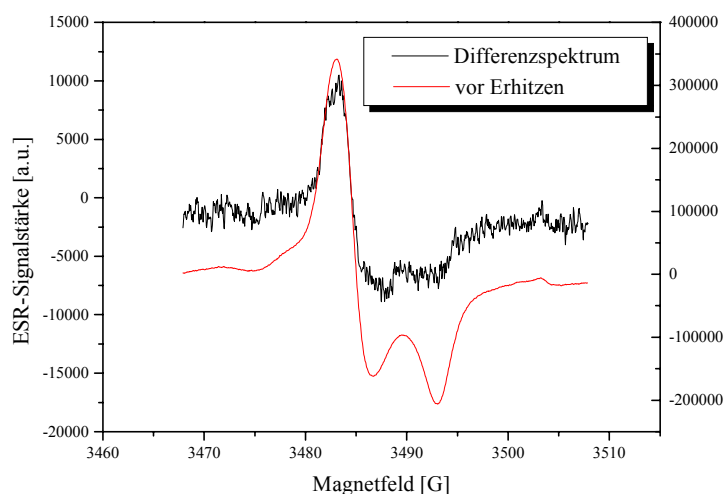


Abb. 3.16: Differenzspektrum aus Abb. 3.15 verglichen mit dem Spektrum vor Erhitzen.

3.2.2.5 Zahnschmelzspektrum nach Bestrahlung und Erhitzen bei 120°C

Zwei Aliquots von ein und derselben Probe sollten nach Bestrahlung mit einer identischen Dosis im Rahmen der Fehler übereinstimmende Signalhöhen haben. Bei Zahnschmelz zeigt sich, daß ein Aliquot, der nach der Bestrahlung kurzzeitig erhitzt wird (1 h, 120°C), eine von einem nicht erhitzten Aliquot abweichende Signalintensität hat. Es stellt sich die Frage, ob durch das Erhitzen nach künstlicher Bestrahlung die Spektrumzusammensetzung verändert wurde. Um dies zu klären, wurden bei der Erstellung einer Signalwachstumskurve von einer Probe zwei Aliquots bearbeitet, wovon einer nach jeder Bestrahlung 1 h bei 120°C erhitzt wurde, der andere nicht. Nach acht Bestrahlungen bis zu einer Gesamtdosis von 100 Gy wurde eine dreimonatige Pause gemacht, um bei den Messungen kurzlebige Überlagerungen auszuschließen. Ebenso wurde nach weiteren acht Bestrahlungsschritten und einer Gesamtdosis von 1400 Gy verfahren. Abb. 3.17 zeigt die Differenz der beiden Spektren nach 1400 Gy zusammen mit dem Spektrum des erhitzten Aliquots.

Im Differenzspektrum läßt sich der Peak des Alanin-Signals bei $g = 1,9910$ erkennen (*). Auch bei 120°C wird diese Komponente durch insgesamt sechzehnständiges Erhitzen vergrößert. Weiterhin erkennt man die Zunahme der Signale bei $g = 2,0056$ und $g = 2,0080$. Die Differenz im Bereich des CO_2^- -Signals läßt sich nicht eindeutig zuordnen, weder einer isotropen noch einer axialen Komponente. Es ist auch möglich, daß beide Komponenten bei dieser Temperatur ein ähnliches thermisches Verhalten aufweisen. Wichtig ist allerdings die im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Tatsache, daß die CO_2^- -Signalintensität des erhitzten Aliquots größer ist als die des nicht erhitzten. Das Verhalten der Signalhöhe des CO_2^- -Signals bei Erhitzen (120°C) wird in Kapitel 3.4.2 noch ausführlich untersucht.

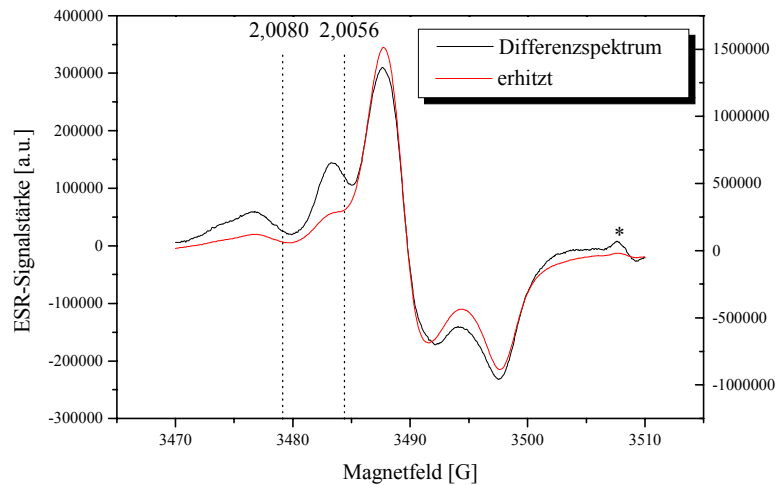


Abb. 3.17: Differenz der Spektren zweier Aliquots einer Probe nach einer Gesamtdosis von 1400 Gy. Ein Aliquot wurde nach jeder Bestrahlung erhitzt, der andere nicht. Mit einem (*) ist der Peak des Alanin-Signals bei $g = 1,9910$ gekennzeichnet.

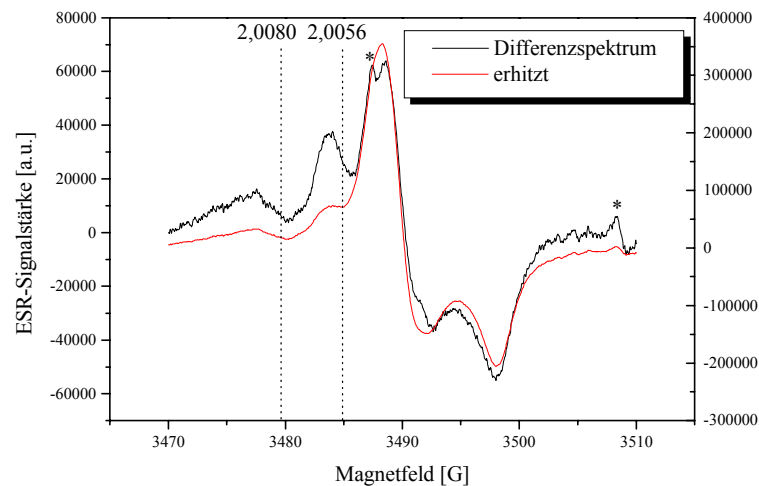


Abb. 3.18: Differenzspektrum aus Abb. 3.17 gemessen mit einer Modulationsamplitude von 0,5 G verglichen mit dem Spektrum des erhitzten Aliquots. Mit einem (*) sind die Peaks des Alanin-Signals bei $g = 2,0037$ und $g = 1,9910$ gekennzeichnet.

Bei entsprechenden Messungen mit einer kleineren Modulationsamplitude wird die Struktur des Spektrums besser aufgelöst, die Signalintensitäten nehmen jedoch ab (Abb. 3.18). Das Differenzspektrum bei einer Modulationsamplitude von 0,5 G zeigt die Struktur des Spektrums im Bereich des CO_2^- -Signals. Deutlich erkennbar sind die Überlagerungen durch das Alanin-Signal bei $g = 2,0037$ und das Signal bei $g = 2,0009$.

Abb. 3.19 zeigt das Differenzspektrum nach 1400 Gy über eine Sweepweite von 200 G. In diesem sind alle Peaks des Alanin-Signals enthalten. Es sind neben dem vom CO_2^- -Signal überlagerten zentralen Peak bei $g = 2,0037$ vier weitere Peaks (*) signifikant im Spektrum enthalten. Nach diesem Spektrum ist kein Septett gemäß Bouchez et al. (1988) erkennbar, sondern nur ein Quintett gemäß Ikeya (1981). Dies mag aber an der begrenzten Empfindlichkeit des Spektrometers liegen, so daß weitere Peaks nicht vom Rauschen zu unterscheiden sind. Die Frage nach der Art der Aufspaltung dieses Signals kann mit den vorliegenden Spektren nicht beantwortet werden.

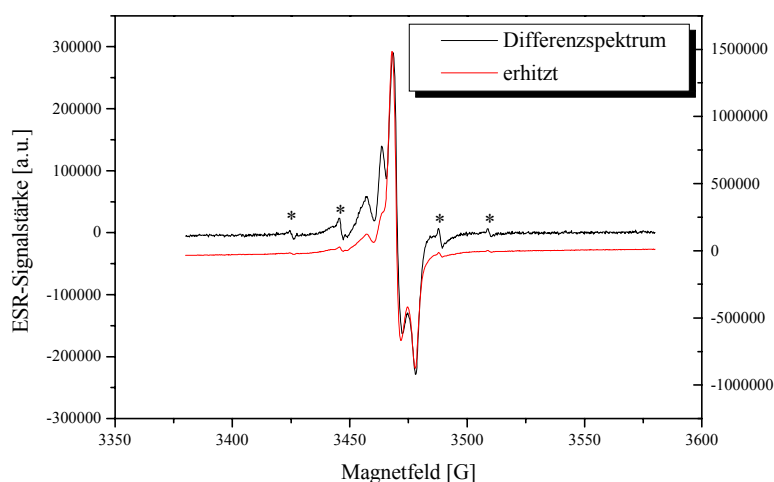


Abb. 3.19: Differenzspektrum aus Abb. 3.17 über eine Sweepweite von 200 G verglichen mit dem Spektrum des erhitzten Aliquots. Die Sterne (*) markieren die Peaks des Alanin-Signals.

3.2.2.6 Untersuchungen am Zahnschmelzspektrum nach Bestrahlung

Oduwole & Sales (1994) beschreiben durch Bestrahlung erzeugte kurzlebige Signale in Knochen und Zahnschmelz. Diese überlagern das ESR-Spektrum im Bereich des CO_2^- -Signals, ihre Lebensdauer wird mit vierzehn Tagen angegeben. Es werden vier Peaks mit den g -Werten 2,0126, 2,0086, 2,0035 und 1,9980 beschrieben.

Es wurde die Änderung eines Spektrums von Zahnschmelz nach künstlicher Bestrahlung bestimmt. Das hierfür untersuchte Spektrum wurde zunächst direkt nach einer Bestrahlung mit 1000 Gy gemessen. Das Vergleichsspektrum wurde eineinhalb Jahre nach der Bestrahlung gemessen, wobei die entsprechende Probe die gesamte Zeitdauer in dem Meßröhrchen verblieben ist, um eine Massenkorrektur zu vermeiden. Abb. 3.20 zeigt die beiden Spektren sowie deren Differenz, in Abb. 3.21 ist das Differenzspektrum unskaliert zusammen mit dem Spektrum direkt nach Bestrahlung zu sehen.

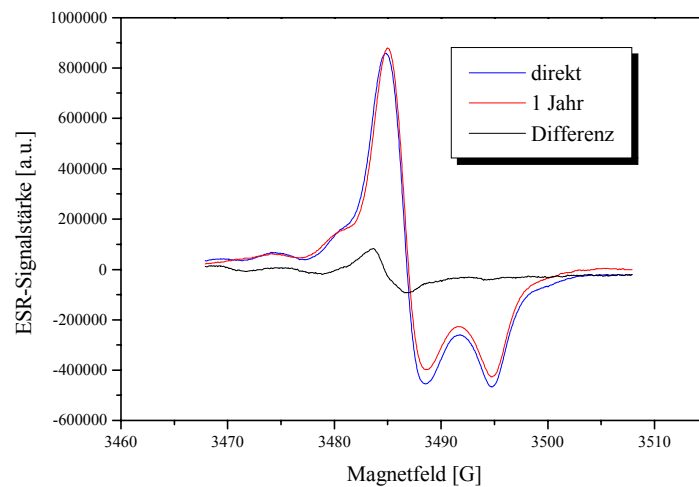


Abb. 3.20: Vergleich der Spektren einer Probe direkt und eineinhalb Jahre nach Bestrahlung mit einer Dosis von 1000 Gy.

Im Differenzspektrum sind deutlich überlagernde Signale zu erkennen. Der Peak bei $g = 2,0035$ ist besonders stark ausgeprägt nach der Bestrahlung mit einer hohen Dosis von 1000 Gy. Die beiden Peaks bei $g = 2,0126$ und $g = 2,0086$ sind auch deutlich zu erkennen, wobei der Peak bei $g = 1,9980$ recht schwach ist. Durch die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wird das von Oduwale & Sales (1994) beschriebene Differenzspektrum bestätigt. Das einem g -Wert von 2,0086 zugeordnete Signal entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit dem g_{80} -Signal, das bei den Spektren nach Erhitzen meßbar ist.

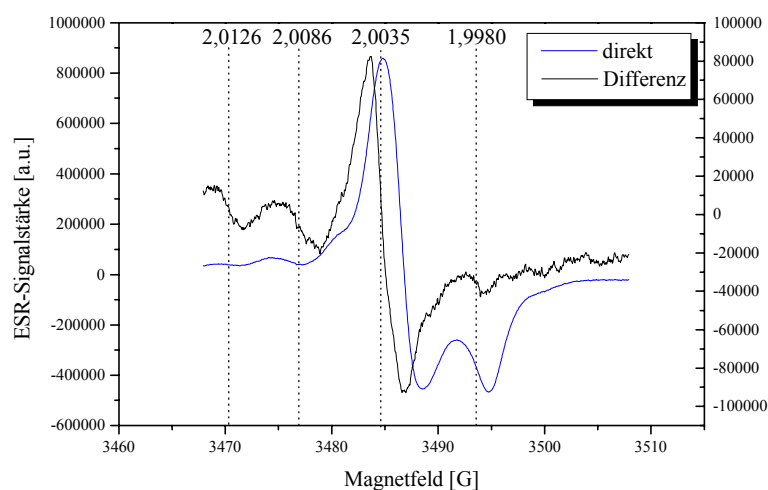


Abb. 3.21: Differenzspektrum aus Abb. 3.20 verglichen mit dem Spektrum direkt nach der Bestrahlung.

3.2.3 Bewertung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Zusammensetzung des Zahnschmelzspektrums geben deutliche Hinweise darauf, daß das CO_2^- -Signal aus mindestens zwei Komponenten besteht. Die beiden Komponenten besitzen eine unterschiedliche thermische Stabilität. Es bietet sich die Interpretation an, daß gemäß Doi et al. (1979) und Callens et al. (1995) eine axiale und eine isotrope Komponente im Gesamtsignal enthalten sind. Die Frage, ob diese beiden Komponenten auch unterschiedliche Strahlungssensitivitäten haben, wie es zum Beispiel für zwei Komponenten des CO_2^- -Signals in Foraminiferen vorgeschlagen wird (Hoffmann et al., *subm.*), kann aus den Untersuchungen zur Zusammensetzung des Spektrums nicht beantwortet werden. Aus den Messungen zum thermischen Verhalten des Zahnschmelzspektrums kann jedoch geschlossen werden, daß für eine Datierung die axiale Komponente des CO_2^- -Signals genutzt werden sollte, da die isotrope Komponente weniger stabil zu sein scheint.

Die Untersuchungen bestätigen die Existenz des Alanin-Signals mit zentralem g-Wert bei $g = 2,0037$, das durch Erhitzen an Intensität zunimmt. Messungen mit Sweepweite 200 G ergeben für die untersuchten Spektren ein Quintett, es konnte keine siebenfache Aufspaltung, wie sie von Bouchez et al. (1988) beschrieben ist, erkannt werden. Messungen der Zahnschmelzspektren für diese Arbeit wurden standardmäßig mit 40 G Sweepweite durchgeführt, so daß nur zwei der fünf Alanin-Peaks mit einem Intensitätsverhältnis 3:2 enthalten sind. Das Alanin-Signal ist in natürlichen Spektren nicht oder nur schwach ausgeprägt. Durch Erhitzen läßt es sich jedoch in jeder Zahnschmelzprobe erzeugen bzw. verstärken. Es ist möglich, daß die Existenz des Signals im natürlichen Spektrum einen Hinweis auf hohe Temperaturen (zum Beispiel bei der Probenpräparation) darstellt. Gemäß Dennison et al. (1997) ist das Signal in einem natürlichen Spektrum jedoch ein Hinweis auf ein Alter größer als 100 ka.

Durch die vorgenommenen Untersuchungen konnten im Gesamtspektrum von Zahnschmelz weitere Komponenten identifiziert werden. Zum einen ist das bei $g = 2,0056$ gelegene Signal mit einer Linienbreite von 2,5 G zu nennen. Für dieses Signal konnte eine Intensitätszunahme durch Erhitzen beobachtet werden, wobei das Maximum der Signalintensität nach 4000 - 5000 Minuten Heizdauer bei 220°C erreicht wird. Die thermische Stabilität ist größer als bei allen anderen im Spektrum enthaltenen Signalen. Es ist möglich, daß dieses Signal mit einem SO_2^- -Radikal zusammenhängt (Ikeya, 1993). Das beobachtete thermische Verhalten ist dem von Martínez Walter (1994) für das SO_2^- -Signal in Karbonaten beschriebenen ähnlich. Die Frage, ob die Intensitätszunahme durch Erhitzen altersabhängig ist, muß durch weitere Untersuchungen erst noch geklärt werden.

Desweiteren konnte durch Erhitzen ein breites Signal im Bereich von $g = 2,0080$ mit Linienbreite 7,5 G identifiziert werden (g80-Signal). Dies könnte einem der von Fattibene et al. (2000) bei Temperaturen größer 350°C identifizierten thermischen Signale entsprechen. Ebenso zeigt es eine große Übereinstimmung mit einem von Oduwole & Sales (1994) als instabil beschriebenen Signal bei $g = 2,0086$. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen weiterhin, daß das sogenannte Native-Signal (Marino & Becker, 1969) mit einem g-Wert von $g = 2,0046$ in Proben unterschiedlicher Herkunft verschieden stark ausgeprägt ist. Dieses Signal spielt bei den durchgeführten

thermischen Untersuchungen keine Rolle. Es hat im Spektrum fossiler Proben einen meist geringen Anteil an der Gesamtintensität und zeigt keine Strahlungssensitivität. Das Native-Signal ist allerdings von Relevanz bei retrospektiver Dosimetrie, die Untersuchungen von Zahnschmelz mit Äquivalenzdosen im mGy-Bereich beinhaltet.

Das Signal bei $g = 2,0009$, das gemäß Grün et al. (1987) organischen Ursprungs ist, könnte auch, wie von Skinner et al. (2001) vermutet, eine Aufspaltung des CO_2^- -Signals sein. Beide zeigen bei Erhitzen eine Signalzunahme. Genauere Untersuchungen hierzu müßten allerdings mit Q-Band Messungen durchgeführt werden.

Es können zudem die von Oduwole & Sales (1994) beobachteten kurzlebigen Signale im Zahnschmelzspektrum nach Bestrahlung bestätigt werden.

3.3 Auswertung mit digitaler Spektrenzerlegung und Peak-zu-Peak

3.3.1 Grundlagen

Die Auswertung von ESR-Spektren geschieht in der Regel durch Bestimmung des Peak-zu-Peak Abstandes der Signale. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, ist es bei ESR-Spektren mit mehreren sich überlagernden Signalen nur zum Teil möglich, diesen Abstand unbeeinflußt zu bestimmen. Als Alternative zur standardmäßigen Auswertung bietet sich deshalb die digitale Anpassung von Referenzsignalen an ein gemessenes Spektrum an. Der Faktor, mit dem ein solches Referenzsignal in einem Gesamtspektrum enthalten ist, ist die analoge Größe zum Peak-zu-Peak Abstand. Mit dieser Methode kann eine Über- bzw. Unterschätzung einzelner Komponenten durch überlagernde Signale vermieden werden. Diese Art der ESR-Spektrenauswertung wurde schon erfolgreich zum Beispiel von Hoffmann (1998) an Foraminiferenspektren und von Woda (2000) an Spektren vulkanischer Quarze angewandt. Jonas (1995) hat eine Zerlegung von integrierten Zahnschmelzspektren vorgeschlagen.

Eine Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist die genaue Kenntnis der einzelnen Komponenten des Gesamtspektrums, damit entsprechende Referenzsignale erstellt werden können. Dies geschieht entweder durch eine Simulation der Signale mit bekannten g -Werten und Linienbreiten (zum Beispiel mit der Software SimFonia von Bruker) oder durch Isolieren der Signale aus gemessenen Spektren, was aber nur für solche Komponenten möglich ist, die nicht durch andere Signale überlagert werden.

Die am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg für die Verarbeitung von DOAS-Spektren (Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie) entwickelte Software MFC (Gomer et al., 1995) bietet sich für eine solche Auswertung von ESR-Spektren an. Es können bis zu neun verschiedene Referenzspektren sowie ein zusätzliches Polynom maximal neunten Grades unabhängig voneinander an ein gemessenes Spektrum angepaßt werden. Hierbei kann zugelassen werden, daß die Referenzspektren in x -Richtung verschoben oder gestaucht bzw. gestreckt werden. Der Skalierungsfaktor in y -Richtung

gibt an, mit welcher Intensität das Referenzsignal in dem untersuchten Spektrum enthalten ist.

3.3.2 Auswertung Peak-zu-Peak

Miki & Ikeya (1985) schlagen einen sogenannten Plateau-Test vor, mit dem ein Einfluß überlagernder Signale auf die Peak-zu-Peak Auswertung geprüft werden kann. Es wird die Signalintensität an mehreren Stellen des Spektrums bezüglich der Grundlinie gemessen, und jeweils eine Äquivalenzdosis D_E bestimmt. Je stärker der Einfluß von überlagernden Komponenten in bestimmten Bereichen des Spektrums ist, desto größer wird die Abweichung der hier ermittelten D_E ausfallen. Molodkov & Hütt (1985) schlagen den Plateau-Test für integrierte Spektren vor. Grün et al. (1987) und Grün & Jonas (1996) haben den Test an Zahnschmelz durchgeführt mit dem Ergebnis, daß die organischen Signale nur einen geringen Einfluß auf die Bestimmung der Äquivalenzdosis mit dem CO_2^- -Signal haben. Wird das Zahnschmelzspektrum mit einer Modulationsamplitude von mehr als 2 G gemessen, so ist der Einfluß fast ganz vernachlässigbar, da die organischen Signale überfahren werden. Die Peak-zu-Peak Auswertung ist demnach trotz überlagernder Komponenten eine zuverlässige Methode für das CO_2^- -Signal in Zahnschmelzspektren.

Lee et al. (1997) haben gezeigt, daß bei Zahnschmelz der Abstand des oberen Peaks bei $g = 2,0025$ zu dem bei $1,9972$ am besten zur Bestimmung der Signalintensität geeignet ist (Abb. 3.22). Eine bekannte Äquivalenzdosis D_E wird bei Verwendung dieses Abstandes zur Spektrenauswertung gut reproduziert. Die Spektren werden vor dem Vermessen auf einen Baseline-Offset korrigiert, die gleichbleibende Linienbreite wird stets kontrolliert. Für die Auswertung wird die Software Win-EPR von Bruker verwendet.

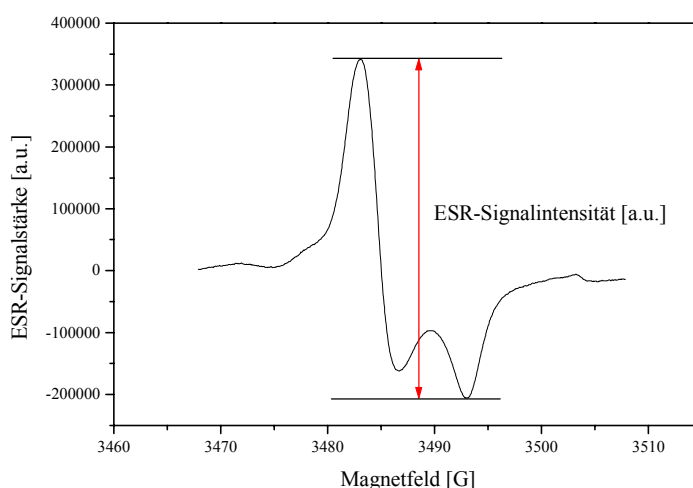


Abb. 3.22: Peak-zu-Peak Intensität, die standardmäßig zur Auswertung von Zahnschmelzspektren genutzt wird.

3.3.3 Referenzspektren für digitale Zerlegung

Jonas (1995) nutzt für die Anpassung an integrierte Spektren zwei verschiedene Sätze von Referenzspektren abhängig davon, in welchem Mikrowellenband die Messungen erfolgen. Der erste umfaßt vier isotrope Signale (Q-Band), der zweite ein axiales und zwei isotrope Signale (X-Band). Diese Referenzspektren, die für integrierte Spektren optimiert wurden, haben sich für die in dieser Arbeit verwendeten ESR-Spektren als nicht ideal erwiesen. Es zeigt sich, daß eine digitale Anpassungen mit diesen Referenzspektren die gemessenen Spektren nur unzufriedenstellend reproduziert. Basierend auf den Untersuchungen zur Spektrumzusammensetzung in Kapitel 3.2 wurden deshalb für diese Arbeit folgende Referenzsignale mit der Software SimFonia simuliert (Tab. 3.2):

Signal	g-Werte	Linienbreite	Bemerkung
CO ₂ ⁻ -Signal (axial)	$g_s = 2,0025$ $g_p = 1,9972$	2,5 G	
CO ₂ ⁻ -Signal (isotrop)	$g_{iso} = 2,0015$	1,95 G	
Native-Signal	$g_{iso} = 2,0046$	7	
Alanin-Signal	$g_{iso,1} = 2,0037$ $g_{iso,2} = 1,9910$	1,68	Intensitätsverhältnis 3:2
g56-Signal (SO ₂ ⁻)	$g_{iso} = 2,0056$	2,5	
g80-Signal	$g_{iso} = 2,0080$	7,5	entspricht evtl. Signal bei $g = 2,0086$ Oduwole & Sales (1994)

Tab. 3.2: Parameter der simulierten Referenzspektren in Abb. 3.23 für eine digitale Anpassung.

In Abb. 3.23 sind alle Referenzspektren dargestellt. Das Signal bei $g = 2,0009$ ist in X-Band Spektren von unerhitzten Proben aufgrund seiner sehr geringen Intensität nicht direkt meßbar und wird deshalb auch nicht als Referenzsignal benötigt. Die Qualität der Auswertung mittels digitaler Anpassung ist unmittelbar abhängig von der Qualität der benutzten Referenzspektren. Diese werden gemäß ihrer Lage im Gesamtspektrum (g-Werte) relativ zueinander positioniert.

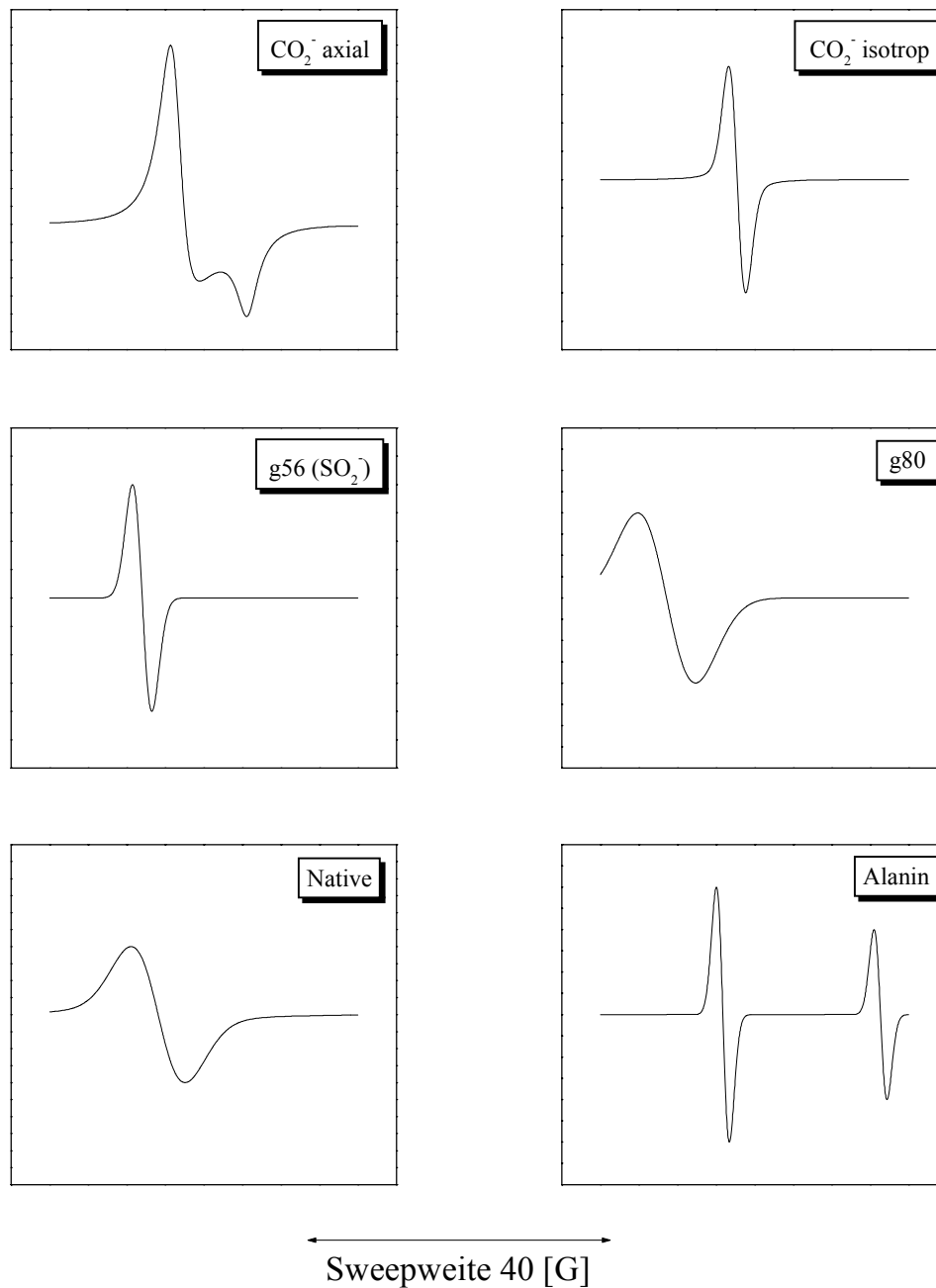


Abb. 3.23: Darstellung der für die digitale Anpassung genutzten Referenzspektren.

Für die Auswertung des gemessenen Spektrums einer Probe erfolgt zunächst die Auswahl der anzupassenden Referenzspektren. Hierfür wird geprüft, ob das Alanin-Signal überhaupt im Gesamtspektrum enthalten ist. Auch der Anteil des Native-Signals wird vorab geprüft, gegebenenfalls durch Anpassungen an gemessene Spektren nach unterschiedlichen Bestrahlungsdosen mit verschiedenen Kombinationen von Referenzspektren. Ist der Anteil einer Komponente vernachlässigbar, so wird sie nicht bei

der digitalen Anpassung berücksichtigt. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, für Zahnschmelzspektren von den oben dargestellten Referenzspektren maximal fünf gleichzeitig zu nutzen. Für die Auswertung der Spektren einer Probe nach verschiedenen Bestrahlungsdosen wird stets die gleiche Kombination an Referenzspektren genutzt. Da für einige Referenzspektren weder Stauchen noch Verschieben zugelassen wird (g80, g56, Native; vgl. Kapitel 3.3.4.2), muß das auszuwertende Spektrum vor der Anpassung relativ zu den Referenzspektren richtig positioniert werden. Zusätzlich zu den Referenzspektren wird eine Funktion ersten Grades bei der Anpassung berücksichtigt, analog einer Baselinekorrektur der Peak-zu-Peak Auswertung. Für alle berücksichtigten Referenzspektren wird ein optimaler Skalierungsfaktor ermittelt (Gomer et al., 1995), welcher dem Peak-zu-Peak Abstand entspricht. Von Interesse sind hierbei in erster Linie die Faktoren der beiden Komponenten des CO_2^- -Signals.

3.3.4 Qualität der digitalen Anpassungen

Abb. 3.24 und 3.27 zeigen Anpassungen an Spektren zweier Proben und Abb. 3.25, 3.26, 3.28 und 3.29 die jeweiligen Intensitäten und Positionen der Referenzspektren. Die Reststruktur, d.h. die Abweichung der Anpassung vom Originalspektrum, macht deutlich, daß noch Differenzen zwischen der Summe der angepaßten Referenzspektren und dem realen Spektrum verbleiben. Dies bedeutet, daß eines oder mehrere der Referenzspektren noch verbessert werden können oder daß Referenzspektren fehlen. Hierfür kämen zum Beispiel kurzlebige Signale in Frage, wie sie von Oduwole & Sales (1994) beschrieben werden (Kapitel 3.2.2.6). Die Reststruktur zeigt zum Teil dort Peaks, wo solche kurzlebigen Komponenten zu erwarten sind. Auch das Signal bei $g = 2,0009$, das aufgrund seiner geringen Intensität nicht als Referenzspektrum genutzt wird, ist für einen Teil der Reststruktur verantwortlich.

3.3.4.1 Spektrumzerlegung der Probe Achenheim (AC)

Abb. 3.24 zeigt die Güte der Anpassung der Referenzspektren an das gemessene Spektrum der Probe aus Achenheim nach einer zusätzlichen Bestrahlung mit 500 Gy, Abb. 3.25 und 3.26 zeigen die Intensitäten und Positionen der angepaßten Referenzspektren. Weder das Native- noch das Alanin-Signal wurde als Referenzspektrum genutzt, sie sind im Spektrum nicht oder vernachlässigbar enthalten. Angepaßt wurden die beiden CO_2^- -Komponenten sowie die Signale g56 und g80.

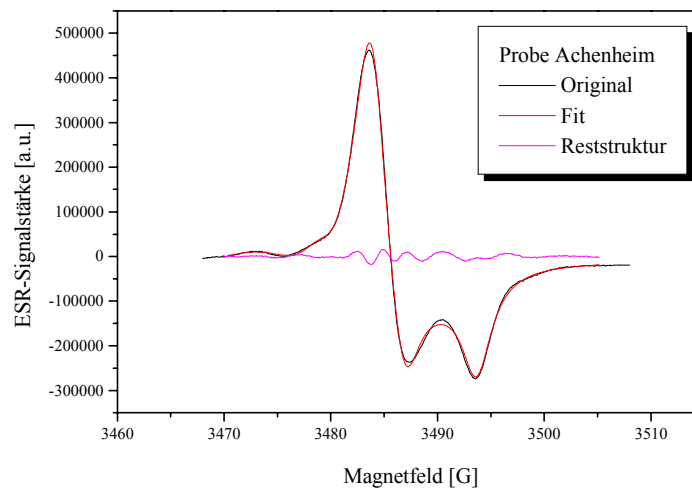


Abb. 3.24: Originalspektrum der Probe Achenheim (AC) nach 500 Gy Bestrahlung mit der Summe der angepaßten Referenzspektren und der Reststruktur.

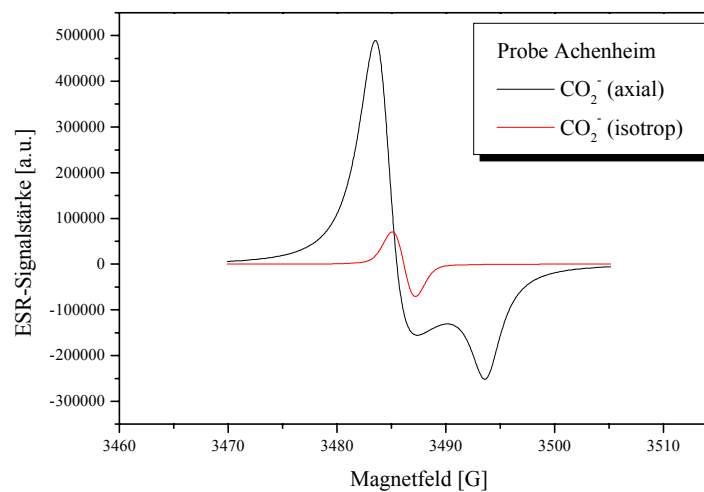


Abb. 3.25: Intensitäten und Lage der beiden CO_2^- -Signalkomponenten im Gesamtspektrum der Probe Achenheim (AC) nach 500 Gy Bestrahlung.

Das axiale CO_2^- -Signal ist die bei weitem am stärksten enthaltene Komponente. Das Intensitätsverhältnis von isotroper zu axialer Komponente beträgt ungefähr 1:8. Die Signale g56 und g80 sind nur schwach ausgeprägt, ihr Anteil am Gesamtspektrum ist relativ klein.

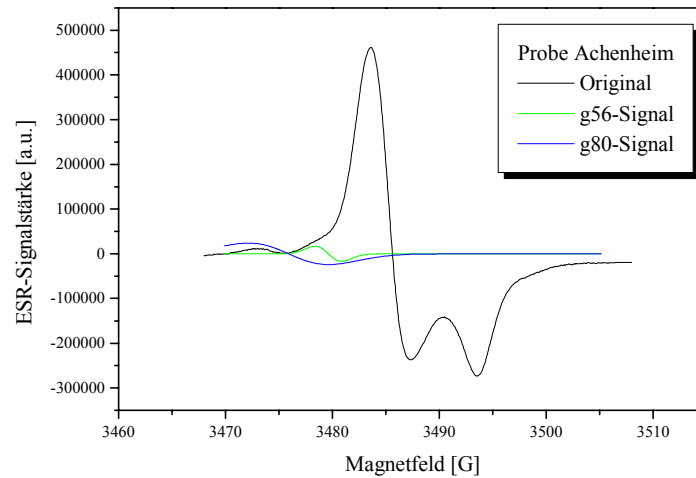


Abb. 3.26: Originalspektrum der Probe Achenheim (AC) nach 500 Gy Bestrahlung zusammen mit den angepaßten g56- und g80-Komponenten.

3.3.4.2 Spektrumzerlegung der rezenten Probe

Bei der Anpassung an das Spektrum der rezenten Probe wurde zusätzlich das Native-Signal berücksichtigt. Das Alanin-Signal spielt auch hier keine Rolle. Abb. 3.27 zeigt die Anpassung an das Spektrum der rezenten Probe nach einer Bestrahlung mit 10 Gy und Abb. 3.28 und 3.29 die Intensitäten der Referenzspektren. Es ist erkennbar, daß die axiale Komponente auch bei dieser Anpassung dominiert.

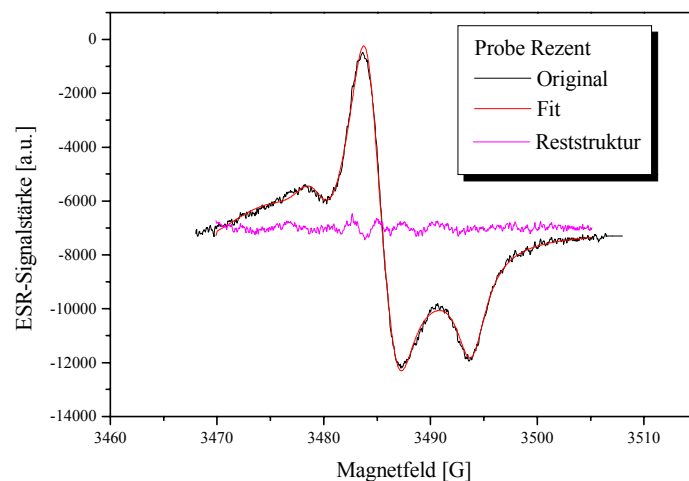


Abb. 3.27: Originalspektrum der rezenten Probe (RZ) nach 10 Gy Bestrahlung mit der Summe der angepaßten Referenzspektren und der Reststruktur.

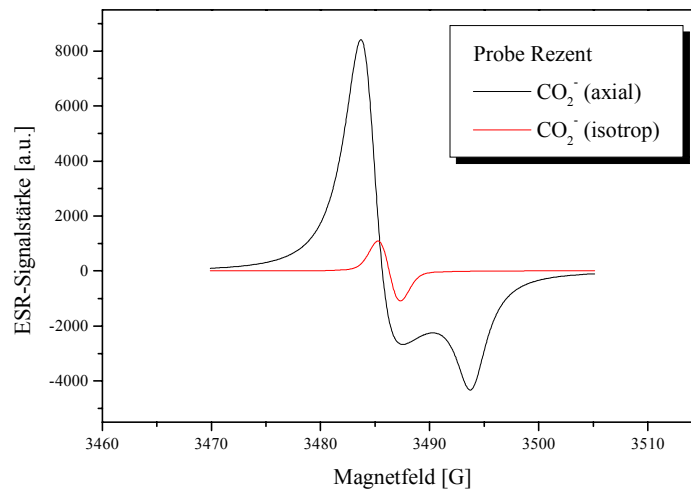


Abb. 3.28: Intensitäten der beiden CO_2^- -Signalkomponenten im Gesamtspektrum der rezenten Probe (RZ) nach 10 Gy Bestrahlung.

In Abb. 3.29 ist ein Problem der digitalen Anpassung erkennbar. Die oberen Peaks der beiden Signale Native und g56 liegen nahezu im gleichen Bereich, weshalb ihre Intensitäten schwer zu unterscheiden sind, besonders wenn sie nur schwach ausgeprägt sind. Aus diesem Grund wird für diese Signale ebenso wie für das g80-Signal bei der Anpassung weder Verschieben noch Stauchen zugelassen, da sie sich sonst gegenseitig beeinflussen könnten.

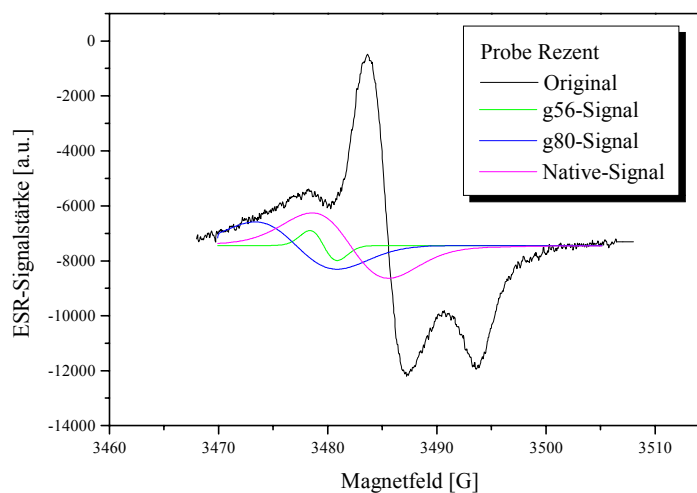


Abb. 3.29: Originalspektrum der rezenten Probe nach 10 Gy Bestrahlung zusammen mit den angepaßten Native-, g56- und g80-Komponenten.

3.3.4.3 Bewertung der digitalen Anpassungen

Die im Rahmen dieser Arbeit bei Zahnschmelzspektren durchgeführten Auswertungen durch Anpassung von Referenzspektren zeigen, daß die Anpassungen von der axialen CO_2^- -Komponente dominiert werden. Die isotrope Komponente ist dagegen vergleichsweise schwach ausgeprägt (Abb. 3.25 und 3.28). Dies wäre eventuell mit der Annahme, daß es sich um eine Oberflächenkomponente handelt, erklärbar. Für eine standardmäßige Auswertung und Bestimmung einer Äquivalenzdosis bietet sich aufgrund der größeren Intensität und der charakteristischen Signalform die axiale Komponente an.

Die getrennte, unabhängige Anpassung der Referenzspektren ist dann mit Schwierigkeiten verbunden, wenn sich sehr ähnliche Signale in einem Bereich überlagern. Zum Beispiel fallen Peaks des Native- und des g56-Signals zusammen und können sich gegenseitig beeinflussen. Dies wird zwar dadurch vermieden, daß weder Verschieben noch Stauchen dieser Referenzspektren zugelassen wird, es bleibt aber eine Unsicherheit der jeweiligen Intensitäten. Aus diesem Grund wird bei Signalen mit sehr schwacher Intensität darauf verzichtet, sie bei der digitalen Anpassung zu berücksichtigen (zum Beispiel das Signal bei $g = 2,0009$). Dies führt zu einer entsprechenden Komponente in der Reststruktur.

Die Referenzspektren des Alanin- und des Native-Signals werden nur nach Bedarf benutzt. Die Intensitäten der g80- und g56-Signale in den Zahnschmelzspektren sind meist gering. Die Reststruktur zeigt, daß ebenso wie das Signal bei $g = 2,0009$ auch noch kurzlebige Signale (Kapitel 3.2.2.6) im Spektrum enthalten sind, da zwischen Bestrahlung und Messung nur eine Zeitspanne von drei Tagen lag.

3.3.5 Vergleich der Ergebnisse der digitalen Anpassung mit der Peak-zu-Peak Auswertung

Die Spektren der bearbeiteten Proben wurden sowohl mit der vorgestellten Methode der digitalen Anpassung von Referenzspektren als auch Peak-zu-Peak ausgewertet. Abb. 3.30 zeigt das Signalwachstum der axialen CO_2^- -Komponente der Probe aus Achenheim. Es ist mit einer einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion beschreibbar, durch die Anpassung dieser Funktion kann gemäß Lee et al. (1997) die Äquivalenzdosis D_E in Zahnschmelz bestimmt werden (Kapitel 3.6.3).

In Abb. 3.31 ist der Vergleich der jeweils mittels Peak-zu-Peak und digitaler Anpassung (D_E aus digitaler Anpassung der axialen Komponente bezeichnet als D_E MFC) bestimmten Äquivalenzdosis der verschiedenen Proben zu sehen. Es ist eine sehr gute Korrelation der beiden Methoden festzustellen, die Werte stimmen alle innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dies stützt das Ergebnis des Plateau-Tests von Grün et al. (1987). Es wird aus der Übereinstimmung der Ergebnisse geschlossen, daß sowohl die digitale Anpassung von Referenzspektren als auch die Peak-zu-Peak Methode zur Auswertung von Zahnschmelzspektren geeignet ist. Lee et al. (1997) haben für die Peak-zu-Peak Auswertung gezeigt, daß eine bekannte Äquivalenzdosis reproduziert wird, das gleiche gilt somit auch für die digitale Anpassung.

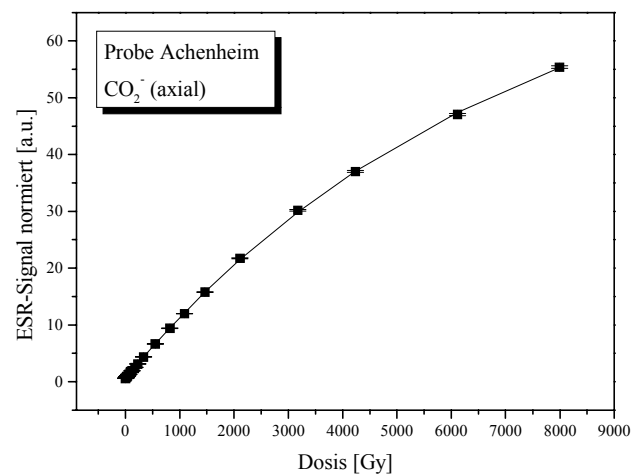


Abb. 3.30: Signalwachstumskurve der axialen CO_2^- -Komponente der Probe Achenheim (AC), ermittelt durch digitale Anpassung.

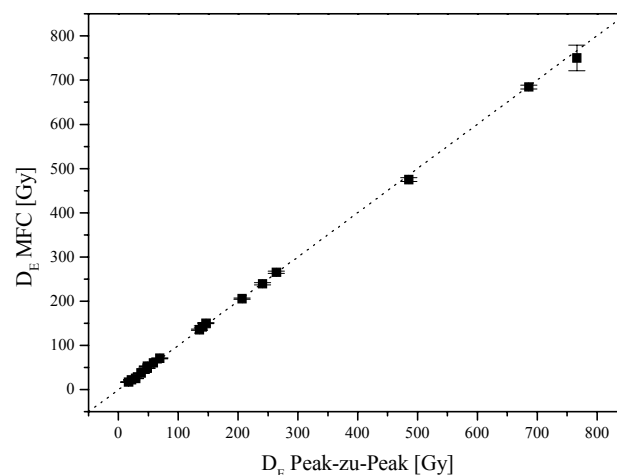


Abb. 3.31: Vergleich der beiden Auswertungsmethoden: Die Äquivalenzdosen, bestimmt mit Peak-zu-Peak Auswertung (D_E Peak-zu-Peak) und digitaler Anpassung (D_E MFC), zeigen exzellente Übereinstimmung. Zusätzlich eingezeichnet ist die 1:1-Gerade.

Die Fit-Parameter der einfachen Sättigungsfunktion, Sättigungshöhe K_0 und Sättigungsdosis D_0 , wurden ebenfalls miteinander verglichen (Abb. 3.32 - 3.35). Die Sättigungsdosis von Zahnschmelz lässt sich für die bearbeiteten Proben mit 7000 ± 500 Gy angeben, wobei zu beachten ist, daß die maximale Bestrahlungsdosis 8000 Gy beträgt, und somit der Sättigungsbereich erst knapp erreicht ist.

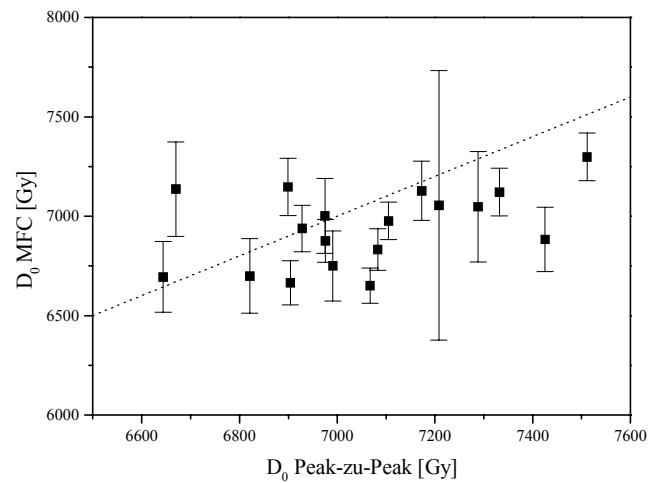


Abb. 3.32: Vergleich der Sättigungsdosen D_0 der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion, die an die Signalwachstumskurven der Peak-zu-Peak Auswertung und der digitalen Anpassung angepaßt wurde. Zusätzlich eingezeichnet ist die 1:1-Gerade.

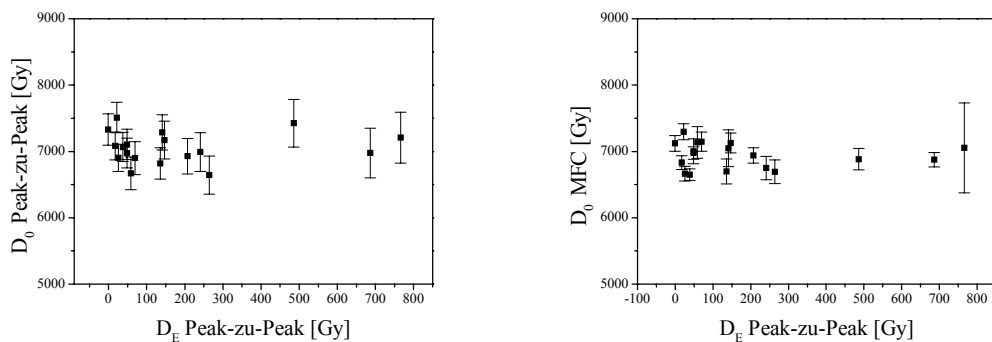


Abb. 3.33: Sättigungsdosen D_0 der Peak-zu-Peak Auswertung und digitalen Anpassung aufgetragen über der Äquivalenzdosis D_E . Es zeigt sich keine Abhängigkeit von der D_E bzw. vom Alter der Proben.

Signalintensitäten werden stets auf die Aliquotmasse sowie die Intensität einer Standardprobe normiert. Die normierten Sättigungshöhen der mit den beiden Methoden durchgeführten Anpassungen der Sättigungsfunktion stimmen weitgehend überein (Abb. 3.34). Abb 3.35 zeigt, daß sich kein einheitlicher Wert für alle Zahnschmelzproben angeben läßt, K_0 variiert zwischen 55 und 90 a.u., wobei auch keine Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis bzw. dem Alter erkennbar ist. Die Sättigungshöhe, die von der Fehlstellenkonzentration im Zahnschmelz abhängt, ist offensichtlich probenspezifisch.

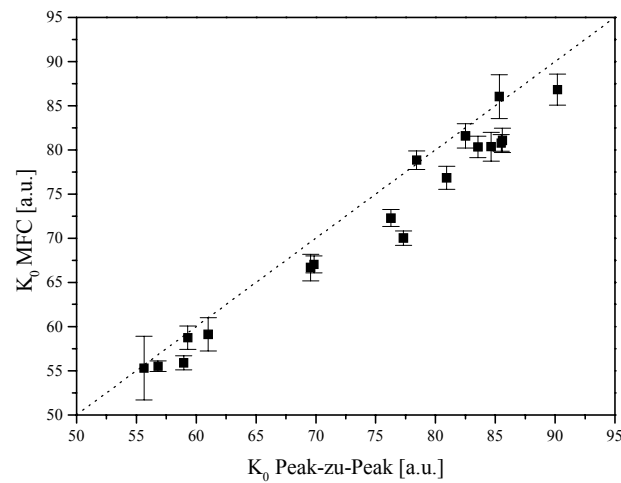


Abb. 3.34: Vergleich der Sättigungshöhen K_0 der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion, die an die Signalwachstumskurven der Peak-zu-Peak Auswertung und der digitalen Anpassung angepaßt wurde. Zusätzlich eingezeichnet ist die 1:1-Gerade.

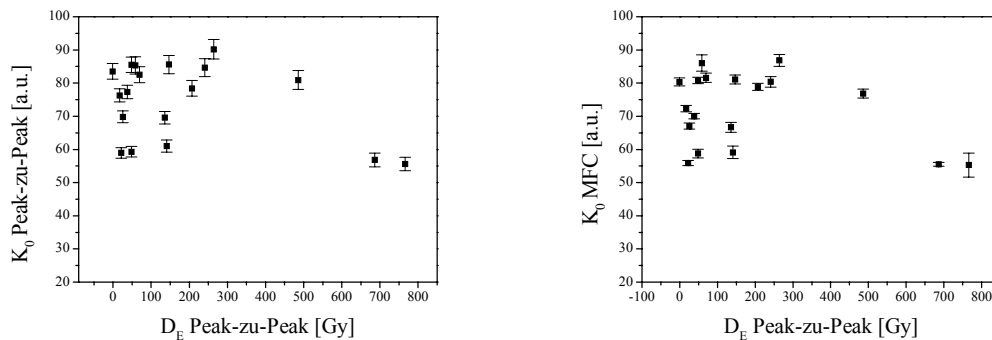


Abb. 3.35: Sättigungshöhen K_0 der Peak-zu-Peak Auswertung und digitalen Anpassung aufgetragen über der Äquivalenzdosis D_E . Die Werte von K_0 zeigen eine große Streuung, aber keine Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis bzw. vom Alter der Proben.

Die Anpassung der isotropen Komponente des CO_2^- -Signals ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Abb. 3.36 zeigt, daß die Signalintensitäten nach verschiedenen Bestrahlungsdosen zum Teil überschätzt werden. Das Signalwachstum weist eine große Streuung um die Sättigungsfunktion auf. Dadurch wird die hiermit bestimmte Äquivalenzdosis unterschätzt, was in Abb. 3.37 verdeutlicht ist. Eine standardmäßige Nutzung der isotropen Komponente zur Bestimmung der D_E scheint mit den bislang genutzten Referenzspektren noch nicht möglich zu sein. Auf einen Vergleich der Strahlungsempfindlichkeiten der isotropen und der axialen Komponente wird aufgrund der nicht befriedigenden Ergebnisse der isotropen Komponente verzichtet.

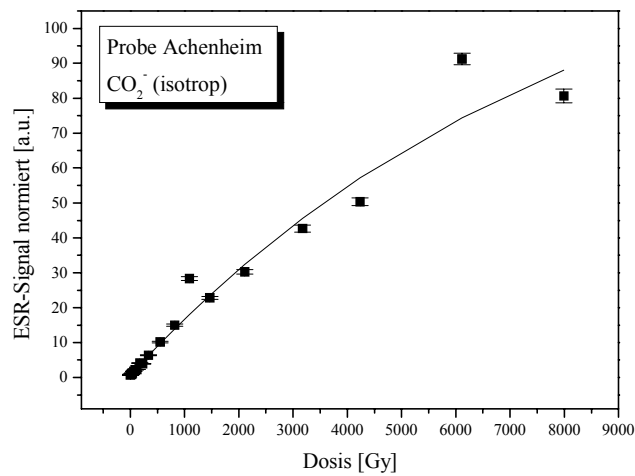


Abb. 3.36: Signalwachstumskurve der isotropen CO_2^- -Komponente der Probe Achenheim (AC), ermittelt durch digitale Anpassung. Einige Signalhöhen sind deutlich überschätzt.

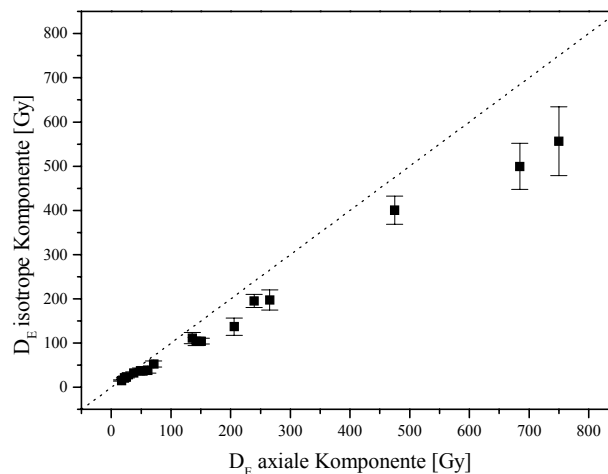


Abb. 3.37: Vergleich der Äquivalenzdosen der axialen und der isotropen CO_2^- -Komponente, bestimmt mit digitaler Anpassung. Zusätzlich eingezeichnet ist die 1:1-Gerade.

3.3.6 Bewertung der Auswertung mit digitaler Anpassung

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, daß ESR-Spektren von Zahnschmelz sowohl Peak-zu-Peak gemäß Lee et al. (1997) als auch mittels digitaler Anpassung von Referenzspektren ausgewertet werden können. Die jeweils ermittelten Äquivalenzdosen D_E stimmen fast exakt überein. Bei der digitalen Anpassung wird die axiale Komponente des CO_2^- -Signals zur D_E -Bestimmung benutzt. Der Einfluß überlagernder Signale wird mit dieser Methode vermieden. Das Ergebnis der Auswertung mittels digitaler Anpassung

bestätigt den Plateau-Test von Grün et al. (1987), die keinen Einfluß der überlagernden Komponenten auf die Bestimmung der Äquivalenzdosis mittels Peak-zu-Peak Auswertung feststellen.

Die Summe der Anpassungen bei den in dieser Arbeit genutzten Referenzspektren ergibt eine weitgehende Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren. Die Annahme von zwei Komponenten des CO_2^- -Signals ist durch die Ergebnisse in den Kapiteln 3.2.2.2 und 3.2.2.3 gerechtfertigt. Die mittels der isotropen CO_2^- -Komponente bestimmten Äquivalenzdosen zeigen jedoch noch Abweichungen von denen der axialen Komponente. Die isotrope Signalintensität wird zum Teil stark überschätzt, dies bleibt aber aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten ohne Auswirkung auf die Anpassung der axialen Komponente. Die Auswertung mittels digitaler Anpassung könnte zukünftig als Standardmethode etabliert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind ein Schritt in diese Richtung.

3.4 Untersuchungen zur CO_2^- -Signalintensität

3.4.1 Grundlagen

Bei künstlichen Bestrahlungen entstehen oft kurzlebige ESR-Signale mit Lebensdauern in der Größenordnung von Minuten bis Monaten. Diese können das Datierungssignal überlagern und so zum Beispiel den Peak-zu-Peak Abstand beeinflussen. So erzeugt künstliche Bestrahlung in Foraminiferen ein kurzlebiges Signal (das sogenannte „Short-living“-Signal), das das Spektrum im Bereich des Datierungssignals dominiert und eine Peak-zu-Peak Auswertung unmöglich macht. Dieses Signal ist nach ca. vier Monaten abgeklungen, es kann aber auch durch kurzzeitiges Erhitzen (1 h, 120°C) aus dem Spektrum entfernt werden (Hoffmann, 1998). Bei Foraminiferen ist deshalb eine thermische Behandlung der Proben nach der Bestrahlung unvermeidbar.

Bei Zahnschmelz wird ebenfalls von einigen Autoren vorgeschlagen, die Proben nach Bestrahlung zu erhitzen, zum Beispiel 2,5 h bei 90°C (Hayes & Haskell, 2000), um eventuelle instabile Signale (Kapitel 3.2.2.6) zu entfernen. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 3.2.2.4) haben jedoch ergeben, daß ein Erhitzen von Zahnschmelz bei Temperaturen um 100°C auch Einfluß auf das CO_2^- -Signal hat. Abb. 3.16 zeigt, daß das CO_2^- -Signal selbst an Intensität zunimmt. Dies soll im Hinblick auf ein geeignetes Verfahren zur Erstellung einer Signalwachstumskurve näher untersucht werden.

3.4.2 Untersuchungen zum thermischen Verhalten der CO_2^- -Signalintensität

3.4.2.1 Thermisches Verhalten einzelner Aliquots

Die Ergebnisse in Kapitel 3.2.2.4 zeigen, daß sich das Zahnschmelzspektrum durch eine kurze thermische Behandlung bei 120°C ändert, und zwar nimmt die Intensität des CO_2^- -Signals zu. Hierfür sind keine überlagernden thermisch induzierten Signale erkennbar verantwortlich. Eine Intensitätszunahme durch kurzzeitiges Erhitzen wird auch bei dem CO_2^- -Signal in Foraminiferen beobachtet (Hoffmann, 1998). Deshalb sollte untersucht werden, inwiefern das CO_2^- -Signalverhalten nach Erhitzen in Zahnschmelz und Foraminiferen Ähnlichkeiten zeigt. Dazu wurden sowohl Zahnschmelz- als auch Foraminiferen-Aliquots insgesamt zwei Stunden bei 120°C erhitzt und die zeitliche Entwicklung der Signalintensitäten gemessen. Es wurden sowohl natürliche Signale als auch Signale nach künstlicher Bestrahlung untersucht. Die Foraminiferen entstammen dem Tiefsee Sedimentkern PS1535-8 (Framstraße). Ein Foraminiferen-Aliquot der Kerntiefe 76 - 78 cm wurde im Jahr 1997 mit 1000 Gy bestrahlt. Das bei Foraminiferen durch künstliche Bestrahlung entstehende kurzlebige Störsignal ist nach der langen Lagerungsdauer nicht mehr vorhanden (Hoffmann, 1998).

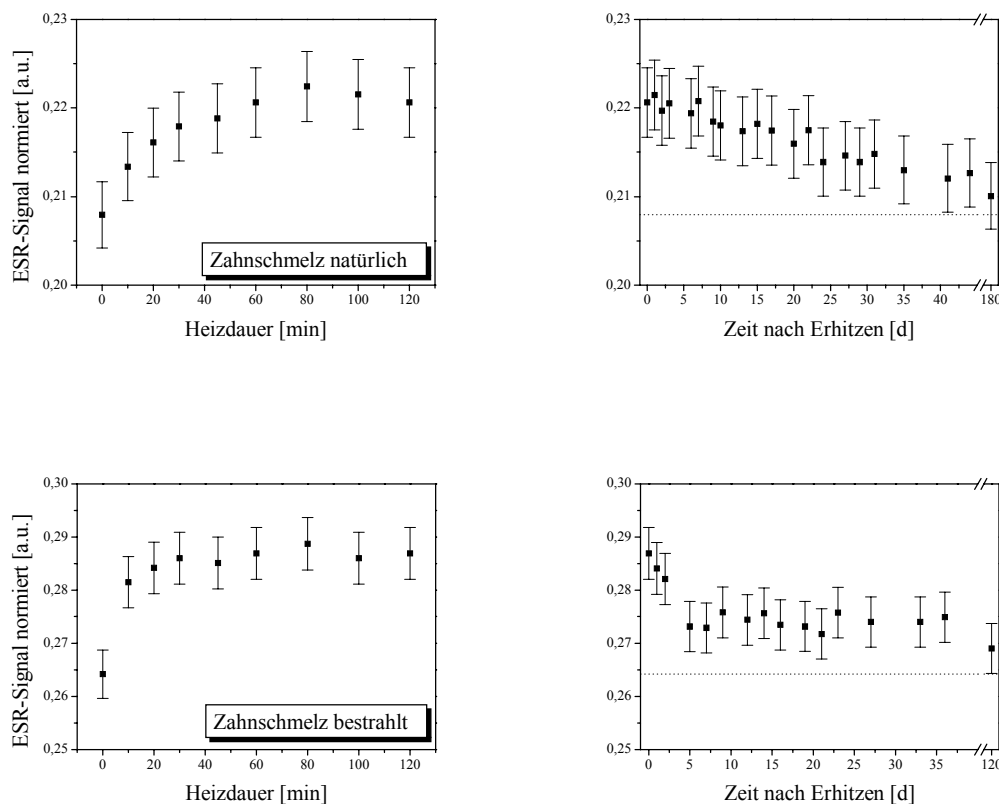


Abb. 3.38: CO_2^- -Signalintensitätsänderungen einer natürlichen (oben) und einer mit 25 Gy bestrahlten Zahnschmelzprobe (unten) durch Erhitzen bei 120°C; links die Entwicklung während des Erhitzens, rechts Signalintensitäten in der Zeit nach dem Erhitzen.

In Abb. 3.38 und 3.39 (jeweils links) sind die Peak-zu-Peak Intensitäten der CO_2^- -Signale in Abhängigkeit von der Heizdauer zu sehen. Alle Proben zeigen eine signifikante Signalzunahme (5 - 10 %). Bei den bestrahlten Proben findet die Signalzunahme innerhalb der ersten 10 - 20 Minuten Heizdauer statt. Bei den natürlichen Signalen erstreckt sich die Signalzunahme über 40 - 60 Minuten, nach ca. einer Stunde ändert sich die Signalintensität jedoch nicht mehr.

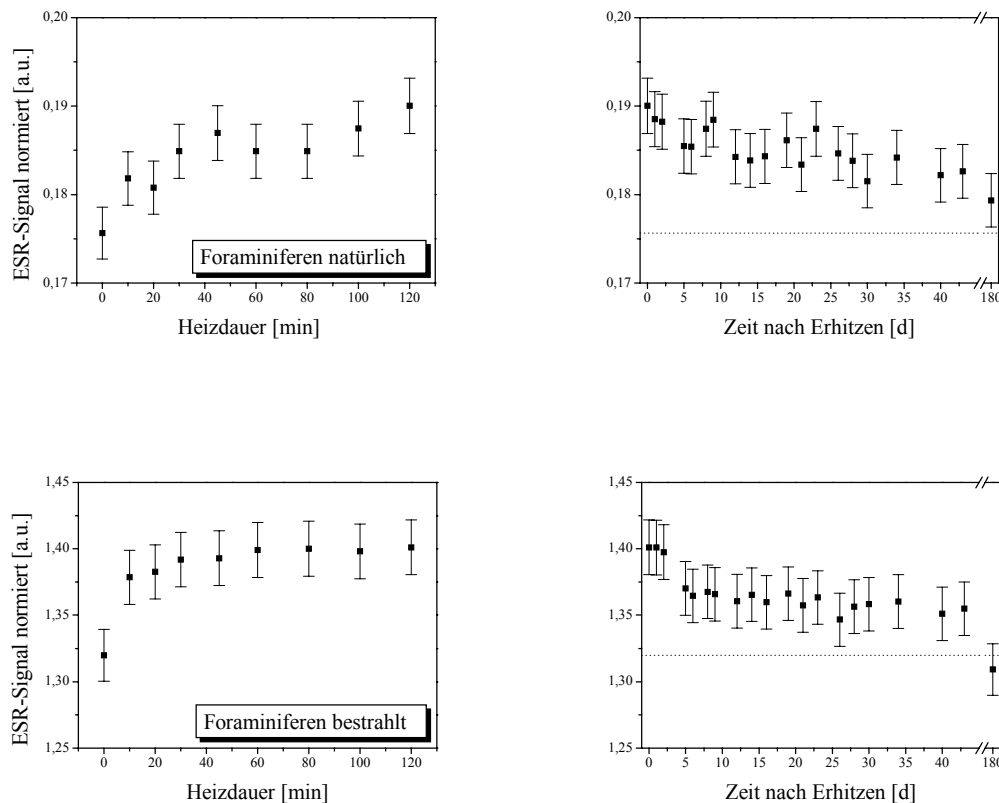


Abb. 3.39: CO_2^- -Signalintensitätsänderungen einer natürlichen (oben) und einer mit 1000 Gy bestrahlten Foraminiferenprobe (unten) (PS1535-8; 76 - 78 cm) durch Erhitzen bei 120°C; links die Entwicklung während des Erhitzens, rechts Signalintensitäten in der Zeit nach dem Erhitzen.

Nach den Messungen zum Signalverhalten beim Erhitzen wurden die Signale der Aliquots über mehrere Wochen regelmäßig gemessen. Es zeigt sich sowohl bei Zahnschmelz als auch bei Foraminiferen, daß die Signalzunahme nicht stabil ist. Die Signale der künstlich bestrahlten Aliquots zeigen innerhalb der ersten drei Tage nach dem Erhitzen eine signifikante Abnahme, die natürlichen Signale nehmen über einen Zeitraum von ein bis zwei Monaten langsam wieder ab. Innerhalb der Zeitspanne von ein bis zwei Monaten nach dem Heizversuch erreichen die Signalintensitäten weder bei Zahnschmelz noch bei Foraminiferen den Ausgangswert. Nach einer Zeitspanne von sechs Monaten stellt sich die Originalintensität jedoch nahezu wieder ein, mit Ausnahme der Signalintensität der natürlichen Foraminiferenprobe. Dem Vergleich der Signalentwick-

lungen in Abb. 3.38 und 3.39 kann entnommen werden, daß sich das CO_2^- -Signal von Zahnschmelz und Foraminiferen bei Erhitzen weitgehend analog verhält.

Die Frage, ob die Signalzunahme nach thermischer Behandlung ein einmaliger Effekt ist, sollte durch die Wiederholung des gleichen Versuchs mit der natürlichen Zahnschmelzprobe sowie den Foraminiferenproben sechs Monate nach dem ersten Erhitzen geklärt werden. Abb. 3.40 und 3.41 zeigen das Verhalten der Signalintensitäten bei erneutem Erhitzen. Es ist wiederum eine signifikante Signalzunahme zu erkennen. Die Zunahme der Intensität des natürlichen Zahnschmelzsignals entspricht in etwa der des ersten Heizversuches, wobei die Geschwindigkeit der Intensitätszunahme größer geworden zu sein scheint. Deutlich ist die Änderung der Geschwindigkeit der Intensitätszunahme bei der natürlichen Foraminiferenprobe zu erkennen. Hier findet die Zunahme beim zweiten Erhitzen innerhalb der ersten zehn Minuten statt, wie es für die bestrahlte Foraminiferenprobe schon beim ersten Erhitzen beobachtet werden kann.

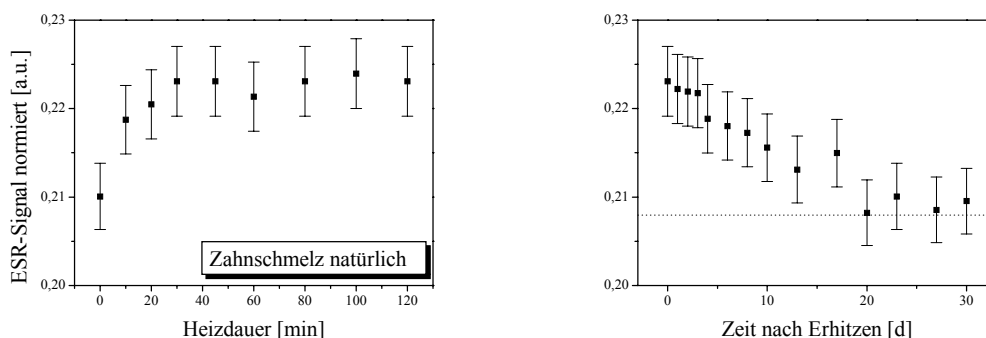


Abb. 3.40: CO_2^- -Signalintensitätsänderungen der natürlichen Zahnschmelzprobe aus Abb. 3.38 durch erneutes Erhitzen bei 120°C ; links die Entwicklung während des Erhitzens, rechts Signalintensitäten in der Zeit nach dem Erhitzen. Eingezeichnet ist zusätzlich die Signalthöhe vor dem ersten Heizversuch.

Das Verhalten der Signalintensitäten nach dem Erhitzen ist dem des ersten Versuchs sehr ähnlich. Auffällig ist jedoch, daß die Intensität im Vergleich sehr schnell wieder abnimmt und schon nach 10 - 15 Tagen die Ausgangsintensität erreicht. Die Intensität der natürlichen Foraminiferenprobe erreicht zwar den Wert, der vor dem zweiten Erhitzen gemessen wurde, jedoch nicht den eigentlichen Ausgangswert. Dies könnte bedeuten, daß sich der Gleichgewichtswert für Raumtemperatur durch das Erhitzen verschoben hat. Dieser Effekt müßte allerdings auch für die bestrahlte Foraminiferenprobe existieren, es ist jedoch anzunehmen, daß hier beim ersten Erhitzen ein noch vorhandener Rest einer instabilen Komponente (Kapitel 3.4.2.2) entfernt wird, so daß die Verschiebung des Gleichgewichtes überdeckt wird.

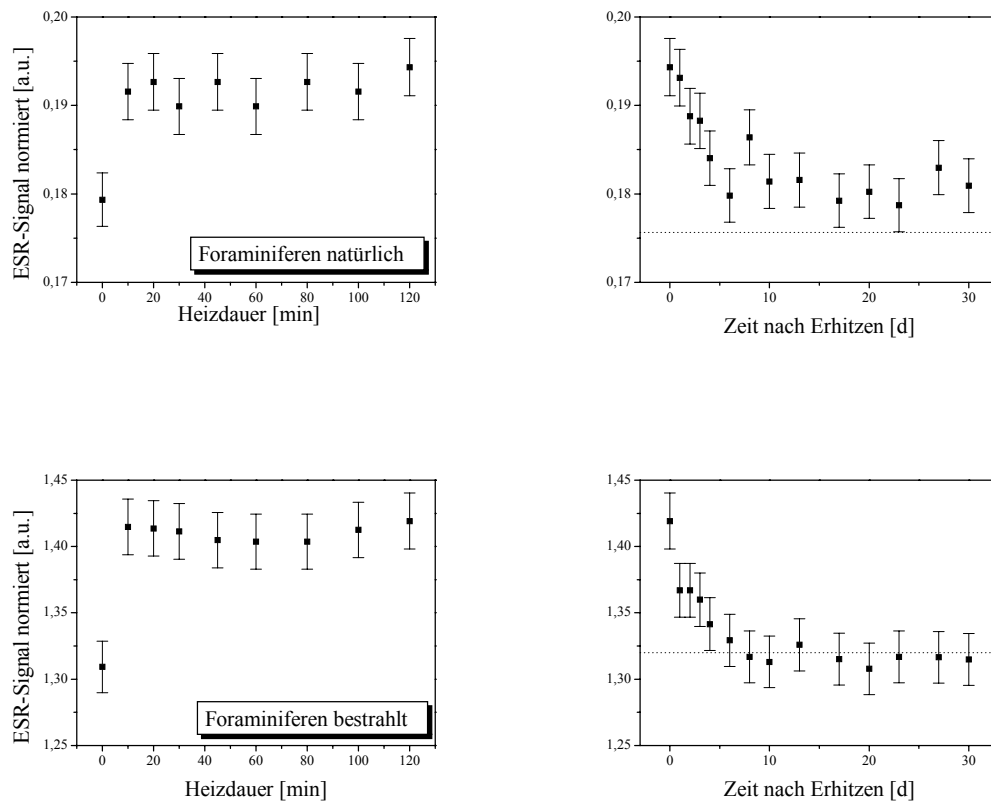


Abb. 3.41: CO_2^- -Signalintensitätsänderungen der natürlichen (oben) und der mit 1000 Gy bestrahlten (unten) Foraminiferenprobe aus Abb. 3.39 durch erneutes Erhitzen bei 120°C ; links die Entwicklung während des Erhitzens, rechts Signalintensitäten in der Zeit nach dem Erhitzen. Eingezeichnet ist zusätzlich die Signalthöhe vor dem ersten Heizversuch.

3.4.2.2 Thermisches Verhalten von Multi-Aliquot Proben

Es wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit des thermischen Verhaltens des CO_2^- -Signals von der Bestrahlungsdosis durchgeführt. Hierzu wurden Multi-Aliquot Proben von Zahnschmelz und Foraminiferen angefertigt. Von drei Equidenzähnen, zwei davon aus Gramat, der dritte aus Bramefond, konnte jeweils eine Schmelzlamelle über die gesamte Länge des Zahnes isoliert werden. Ein Bruchstück davon wurde für Single-Aliquot Messungen verwendet, aus dem Rest wurde eine Multi-Aliquot Probe mit 20 Aliquots erstellt. Die Signalintensitäten der einzelnen Aliquots wurden auf Homogenität untersucht. Untersuchungen an drei Multi-Aliquot Proben von Foraminiferen des Bohrkerns PS1535-8 wurden von Hoffmann (1998) durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine zusätzliche Multi-Aliquot Probe des gleichen Bohrkerns (Tiefe 76 cm) präpariert und analog zu den Zahnschmelzproben untersucht.

Nach der Bestrahlung wurden die Aliquots zunächst sechs Monate bei Raumtemperatur gelagert, bevor die ESR-Spektren gemessen wurden. Dies ist insbesondere für die Foraminiferen wichtig, da hier das Short-living-Signal vollständig abgeklungen sein muß.

Nach der ersten Messung wurden die Aliquots eine Stunde bei 120°C erhitzt und die Spektren drei Wochen lang regelmäßig gemessen.

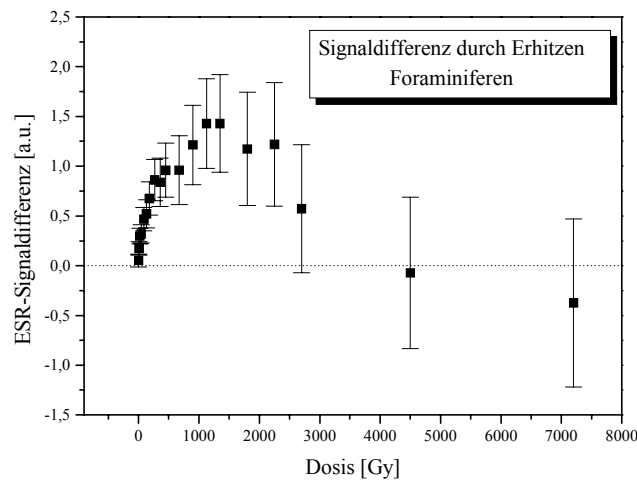


Abb. 3.42: Änderungen der CO_2^- -Signalintensitäten von Foraminiferenaliquots, die mit Dosen bis zu 7200 Gy bestrahlt wurden. Es ist eine deutliche Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis erkennbar.

Vergleicht man die Signalintensitäten vor und nach dem Erhitzen, so zeigt sich bei Foraminiferen eine deutliche Abhängigkeit der Signaländerung durch kurzzeitiges Erhitzen (1 h, 120°C) von der Bestrahlungsdosis (Abb. 3.42). Aliquots, die mit einer Dosis bis zu 4000 Gy bestrahlt wurden, zeigen eine Intensitätszunahme des CO_2^- -Signals. Das Maximum der Zunahme wird bei einer Dosis von 1200 Gy erreicht. Die Signalintensität von Aliquots mit einer Bestrahlungsdosis von mehr als 4000 Gy nimmt durch das Erhitzen jedoch ab.

Für die Beschreibung des CO_2^- -Signalverhaltens wurde im Rahmen dieser Arbeit ein einfaches Modell entwickelt (Hoffmann et al., 2001; Hoffmann & Mangini, subm.), Abb. 3.43 zeigt schematisch die angenommenen Vorgänge beim Erhitzen. Das Modell geht von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Bestrahlung produziert eine diamagnetische Vorstufe, einen sogenannten Precursor, des CO_2^- -Signals. Für diesen Precursor wird eine einfache exponentielle Sättigungsfunktion $S_P(D)$ angenommen.
2. Zusätzlich zum bekannten stabilen CO_2^- -Signal wird durch Bestrahlung auch eine thermisch instabile CO_2^- -Komponente erzeugt. Diese kann durch kurzes Erhitzen entfernt werden. Auch für diese Komponente wird eine einfache exponentielle Sättigungsfunktion $S_U(D)$ angenommen.
3. Erhitzen transferiert Precursor in den meßbaren Zustand und entfernt gleichzeitig instabile Komponenten.
4. Zwischen Precursor und CO_2^- -Signal wird ein Gleichgewichtszustand (steady-state) angenommen, da die Signalzunahme durch Erhitzen nicht stabil ist.

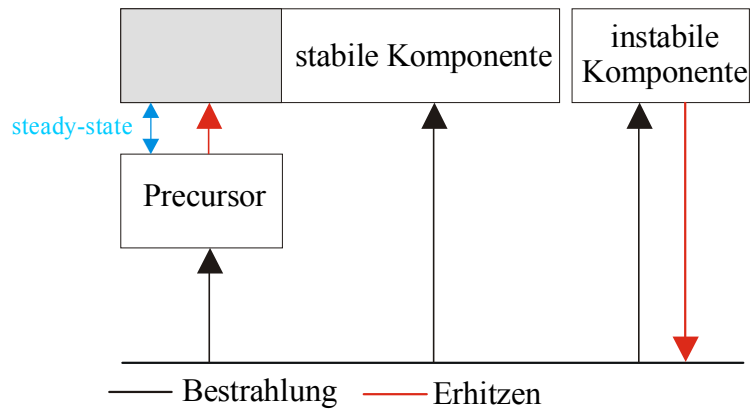


Abb. 3.43: Qualitatives Modell zur Erklärung der Änderungen von CO_2^- -Signalintensitäten in Foraminiferen (Abb. 3.42) durch kurzzeitiges Erhitzen (1 h, 120°C).

Gemäß diesem Modell setzen sich die CO_2^- -Signalintensitäten folgendermaßen zusammen:

1. vor Erhitzen

$$S_1(D) = S_0(D) + S_U(D) \quad (3.2)$$

2. nach Erhitzen

$$S_2(D) = S_0(D) + S_P(D) \quad , \quad (3.3)$$

wobei $S_0(D)$ die stabile CO_2^- -Komponente darstellt. Die Differenz, abhängig von der Bestrahlungsdosis, ist demnach

$$\Delta(D) = S_2(D) - S_1(D) = S_P(D) - S_U(D) = \quad (3.4)$$

$$= K_P \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_0}{D_P}\right) \right] - K_U \left[1 - \exp\left(-\frac{D + D_0}{D_U}\right) \right]$$

mit

D_0 : natürliche Bestrahlungsdosis

D_P, D_U : Sättigungsdosis von Precursor bzw. instabiler CO_2^- -Komponente

K_P, K_U : Sättigungshöhe von Precursor bzw. instabiler CO_2^- -Komponente.

Dieses Modell (Gl. 3.4) wurde an Differenzkurven $\Delta(D)$ von Foraminiferen des Bohrkerns PS1535-8 angepaßt. Die gemessenen Differenzkurven können gut mit der Funktion beschrieben werden. Es ergeben sich dabei stets ähnliche Werte für die Parameter ($D_P \approx 400$ Gy, $K_P \approx 2.2$ a.u., $D_U \approx 18000$ Gy, $K_U \approx 8$ a.u., $D_0 \approx 200$ Gy). Da die Fehler bei der Bildung einer Differenz von ähnlich großen Werten stark anwachsen, ist eine genaue Bestimmung der Fit-Parameter sehr schwierig. Aus der guten Übereinstimmung des Modells mit gemessenen Werten wird geschlossen, daß das vorgestellte Modell die Vorgänge beim Erhitzen gut beschreibt.

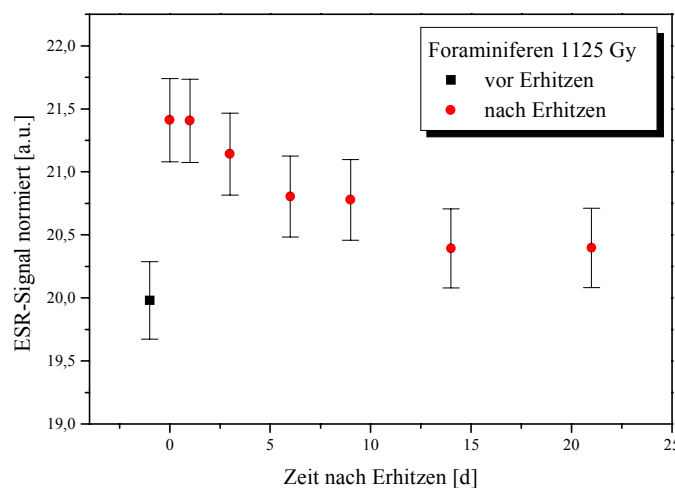


Abb. 3.44: Entwicklung der CO_2^- -Signalintensität des mit 1125 Gy bestrahlten Foraminiferen-Aliquots aus Abb. 3.42 nach dem Erhitzen.

Abb. 3.44 und 3.45 zeigen die Konsequenz des angenommenen Gleichgewichts zwischen Precursor und CO_2^- -Signal. Die Signalintensität des Aliquots mit der größten Signalzunahme (Dosis 1125 Gy) nimmt, wie in Kapitel 3.4.2.1 beschrieben, mit der Zeit wieder ab. Aus den Messungen an einzelnen Aliquots kann vermutet werden, daß der Gleichgewichtswert durch das Erhitzen leicht verändert wurde. Gemäß den Annahmen des Modells muß auch bei den hochbestrahlten Aliquots ein Precursortransfer stattgefunden haben. Da dieser instabil sein muß, sollten auch die Aliquots, deren Signalintensität durch das Erhitzen abgenommen hat, eine anschließende weitere Signalabnahme zeigen. In Abb. 3.45 ist zu sehen, daß die Messungen das Modell bestätigen.

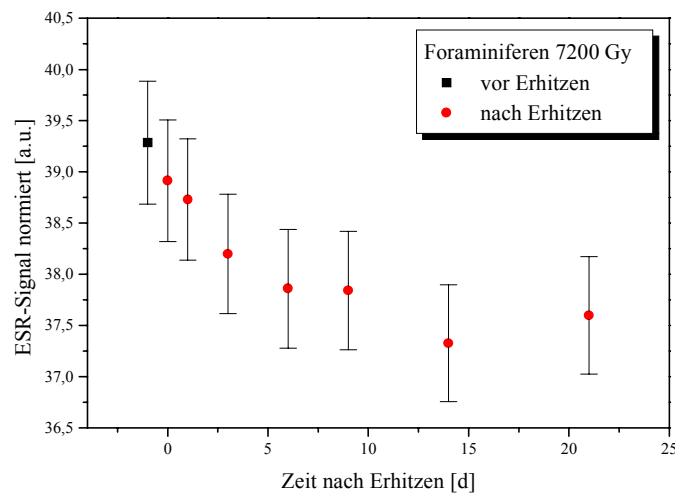


Abb. 3.45: Entwicklung der CO_2^- -Signalintensität des mit 7200 Gy bestrahlten Foraminiferen-Aliquots aus Abb. 3.42 nach dem Erhitzen.

Bei den Signalintensitäten in Zahnschmelz ist durch Erhitzen nur eine Zunahme zu sehen (Abb. 3.46). Es ist eine leichte Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis erkennbar, je größer die Dosis ist, desto stärker ist die Intensitätszunahme des CO_2^- -Signals. In Zahnschmelz existiert die bei Foraminiferen beobachtete instabile Komponente offensichtlich nicht.

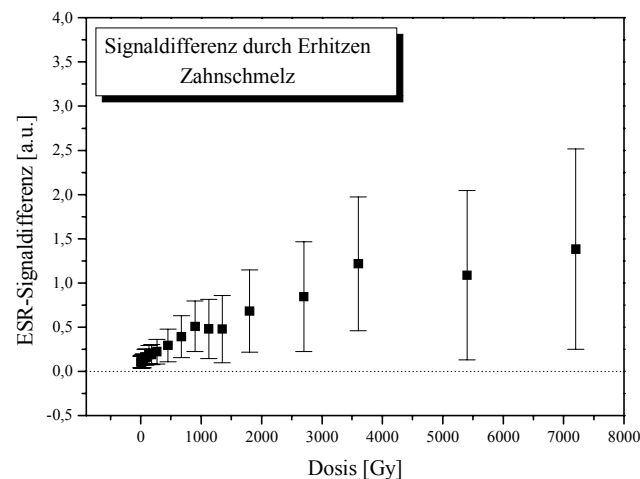


Abb. 3.46: Änderungen der CO_2^- -Signalintensitäten von Zahnschmelzaliquots, bestrahlt mit Dosen bis zu 7200 Gy. Im Gegensatz zu Foraminiferen ist ausschließlich eine Zunahme erkennbar, die leichte Dosisabhängigkeit zeigt.

Für Zahnschmelz kann demnach ein ähnliches Modell für das thermische Verhalten angenommen werden, mit dem Unterschied, daß keine instabile Komponente des CO_2^- -

Signals vorhanden ist. Abb. 3.47 zeigt das Modellverhalten des CO_2^- -Signals in Zahnschmelz bei Temperaturen um 100°C .

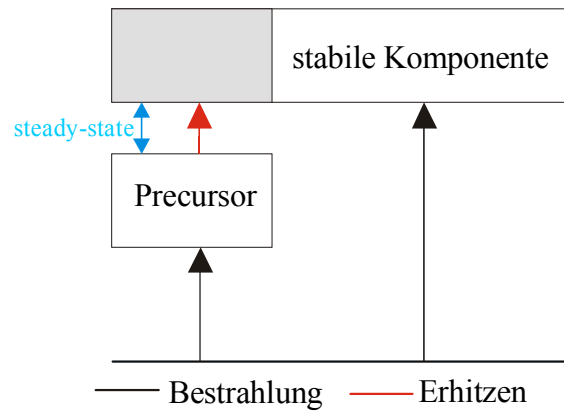


Abb. 3.47: Qualitatives Modell zur Erklärung der Änderungen von CO_2^- -Signalintensitäten in Zahnschmelz (Abb. 3.46) durch kurzzeitiges Erhitzen (1 h, 120°C).

3.4.3 Verhalten der CO_2^- -Signalintensität nach künstlicher Bestrahlung

Die CO_2^- -Signalintensität wird durch die in Kapitel 3.2.2.6 beschriebenen überlagernden Signale direkt nach der Bestrahlung unterschätzt. Sie nimmt deshalb innerhalb von 10 - 20 Tagen um bis zu 10 % zu (Oduwale & Sales, 1994). Dieses Verhalten der CO_2^- -Signalintensität wird auch von DeOliveira et al. (1997) beschrieben. Aufgrund solcher kurzlebiger Komponenten im Spektrum direkt nach künstlicher Bestrahlung wird von einigen Autoren eine thermische Behandlung vorgeschlagen (s.o.), was aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 3.4.2 allerdings als problematisch zu betrachten ist. Das Verhalten der CO_2^- -Signalintensität in Zahnschmelz nach Bestrahlung wurde deshalb im Hinblick auf ein Meßprotokoll untersucht.

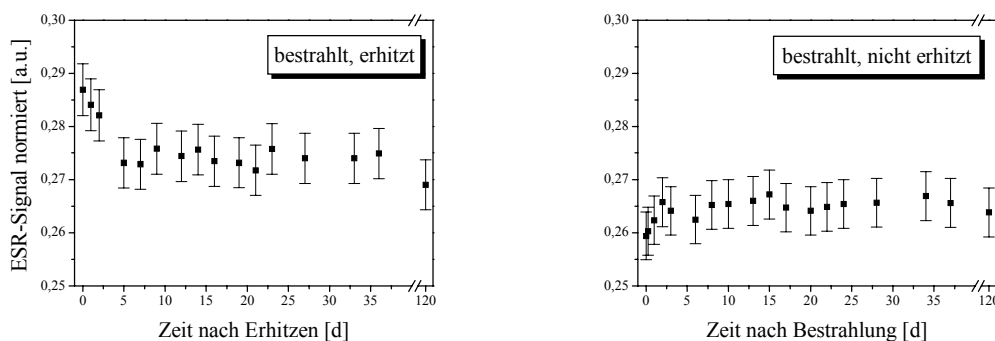


Abb. 3.48: Vergleich der Entwicklung der CO_2^- -Signalintensität von zwei mit 25 Gy bestrahlten Zahnschmelz-Aliquots, einer wurde nach der Bestrahlung bei 120°C erhitzt, der andere nicht.

Abb. 3.48 zeigt die Entwicklung der Signalintensität einer Probe nach Bestrahlung mit einer Dosis von 25 Gy. Daneben ist die Entwicklung der Signalintensität eines Aliquots der gleichen Probe zu sehen, der nach der Bestrahlung mit 25 Gy erhitzt wurde (vgl. Kapitel 3.4.2.1). Vor der Bestrahlung hatten beide Aliquots die gleiche Signalintensität.

Die Intensitätszunahme des CO_2^- -Signals nach Bestrahlung vollzieht sich offensichtlich hauptsächlich innerhalb der ersten drei Tage. Anschließend ändert sich die CO_2^- -Signalintensität kaum (Hoffmann & Mangini, subm.). Es ist auch über einen Monat nach Bestrahlung bzw. Erhitzen der Aliquots noch ein Unterschied der Signalintensitäten meßbar. Dies ist auf den vorübergehenden thermischen Effekt zurückzuführen, der in Kapitel 3.4.2.1 beschrieben ist.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen wird gefolgert, daß es für eine gesicherte Bestimmung der CO_2^- -Signalintensität ausreichend ist, die Probe nach der Bestrahlung drei Tage bei Raumtemperatur zu lagern (Hoffmann & Mangini, subm.). Dies wird in Kapitel 3.5 anhand eines Vergleiches verschiedener Meßprotokolle verifiziert.

3.4.4 Bewertung

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete CO_2^- -Signalzunahme durch Erhitzen in natürlichen und künstlich bestrahlten Zahnschmelz- und Foraminiferenproben wird durch die Annahme eines Precursors erklärt. Durch Erhitzen werden Precursor in das meßbare CO_2^- -Signal transferiert. Zwischen Precursor und CO_2^- -Signal existiert ein Gleichgewichtszustand, der offensichtlich temperaturabhängig ist. Dies hat zur Folge, daß die Signalzunahme nur vorübergehend auftritt. Ein Erhitzen führt also zu einer Störung des Gleichgewichtszustandes, welcher erst mehrere Monate nach dem ersten Erhitzen wieder erreicht wird. Nur bei der natürlichen Foraminiferenprobe sind nach dieser Zeitspanne noch Unterschiede meßbar. Möglicherweise wird durch das Erhitzen der Gleichgewichtswert für Raumtemperatur verändert. Nach wiederholtem Erhitzen stellt sich der Gleichgewichtszustand wesentlich schneller, d.h. innerhalb von 10 - 15 Tagen, wieder ein. Für Zahnschmelz und Foraminiferen wurde ein Modell für das thermische Verhalten des CO_2^- -Signals erstellt. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen Materialien ist, daß bei Foraminiferen durch Erhitzen zusätzlich eine instabile Signalkomponente entfernt wird.

Aus den Ergebnissen dieses Abschnittes wird gefolgert, daß ein Erhitzen von Zahnschmelzproben trotz kurzlebiger Signale nach Bestrahlung vermieden werden sollte. Für eine gesicherte Bestimmung der CO_2^- -Signalintensität nach Bestrahlung ist es ausreichend, die Probe drei Tage bei Raumtemperatur zu lagern. Bei Foraminiferen ist zu berücksichtigen, daß künstliche Bestrahlung ein dominantes kurzlebiges Signal erzeugt, welches eine Auswertung erst nach frühestens vier Monaten erlaubt. Wird bei Foraminiferen die Single-Aliquot Methode angewandt, läßt sich ein Erhitzen nach Bestrahlung nicht vermeiden. Angesichts der Tatsache, daß durch das Erhitzen bei Foraminiferen auch eine thermisch instabile Komponente entfernt wird, die über geologische Zeiträume ebenfalls instabil ist, ist bei Foraminiferen ein Erhitzen nach Bestrahlung durchaus sinnvoll.

3.5 Meßprotokoll

3.5.1 Vergleich von Signalwachstumskurven

Es wurden für Untersuchungen dieser Arbeit CO_2^- -Signalwachstumskurven erstellt, bei denen mit den Aliquots nach der Bestrahlung unterschiedlich verfahren wurde (Hoffmann & Mangini, subm.):

1. Single-Aliquot Methode A: Die Spektren der Aliquots wurden nach der Bestrahlung 1 h bei 120°C erhitzt und dann gemessen.
2. Single-Aliquot Methode B: Die Spektren der Aliquots wurden drei Tage nach der Bestrahlung gemessen.
3. Single-Aliquot Methode C: Die Spektren der Aliquots wurden direkt nach der Bestrahlung gemessen.
4. Multi-Aliquot Methode: Die Spektren der Aliquots wurden sechs Monate nach der Bestrahlung gemessen.

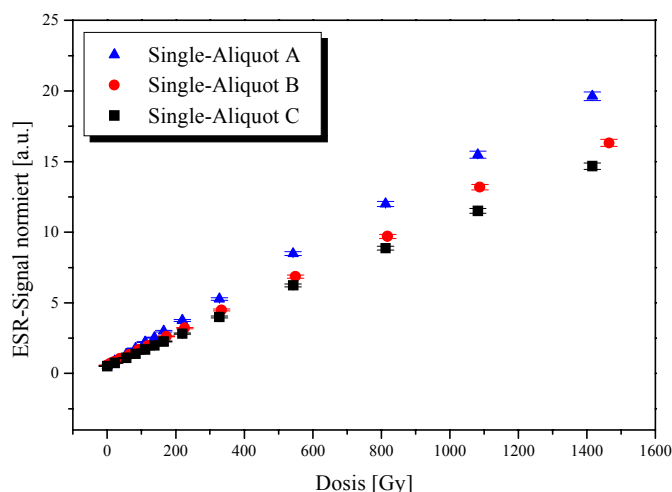


Abb. 3.49: Vergleich von CO_2^- -Signalwachstumskurven der Probe Achenheim (AC), die mit den Single-Aliquot Methoden A, B und C erstellt wurden. Die Kurven zeigen deutliche Abweichungen.

Abb. 3.49 zeigt die Signalwachstumskurven der drei Single-Aliquot Methoden. Es sind deutliche Abweichungen erkennbar. Insbesondere die nach Bestrahlung erhitzten Aliquots zeigen stark erhöhte Intensitäten. Verglichen mit der Wachstumskurve B, bei der zwischen Bestrahlung und Messung drei Tage gewartet wurde, ist die mit der Wachstumskurve A bestimmte Äquivalenzdosis D_E 20 % unterschätzt. Die mit Kurve C bestimmte D_E ist um etwa 5 % überschätzt.

Bei der Multi-Aliquot Methode liegt zwischen Bestrahlung und Messung eine Zeitspanne von sechs Monaten. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß kurzlebige Komponenten die Signalintensitäten nicht mehr beeinflussen. Der Vergleich mit

der Signalwachstumskurve B (Single-Aliquot, gemessen drei Tage nach Bestrahlung) ist in Abb. 3.50 zu sehen. Bis zu einer Dosis von etwa 5000 Gy stimmen die beiden Kurven gut überein. Erst im Bereich hoher Dosen zeigen sich leichte Abweichungen. Die Äquivalenzdosen, die mit den beiden Methoden bestimmt wurden, sind im Fehler gleich ($D_E(\text{Multi-Aliquot}) = 237 \pm 3,5 \text{ Gy}$, $D_E(\text{Single-Aliquot}) = 241 \pm 4 \text{ Gy}$). Es wird daraus geschlossen, daß die Zeitspanne von drei Tagen ausreichend ist, um eine Signalintensitätsverfälschung durch kurzlebige Komponenten auszuschließen.

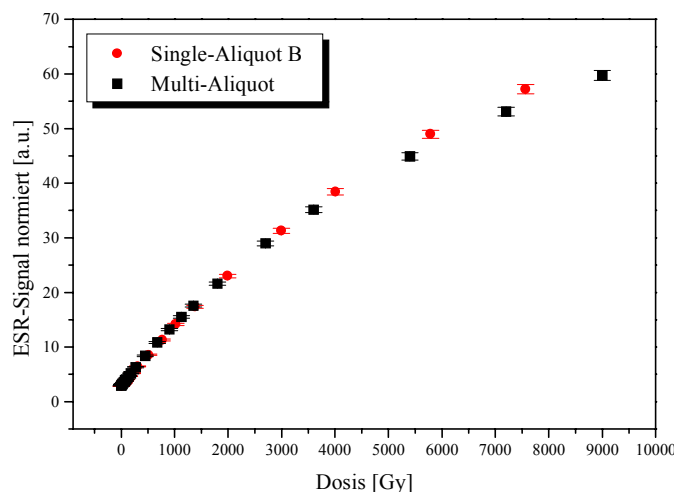


Abb. 3.50: Vergleich von CO_2^- -Signalwachstumskurven der Probe Gramat, die mit der Multi-Aliquot sowie der Single-Aliquot Methode B erstellt wurden. Bis zu einer Dosis von 5000 Gy stimmen die Kurven gut überein.

3.5.2 Vorschlag für Single-Aliquot Meßprotokoll

Basierend auf den oben dargestellten Ergebnissen dieser Arbeit wird für Single-Aliquot Proben von Zahnschmelz, mit denen eine Altersbestimmung archäologischer Proben durchgeführt werden soll, folgendes Meßprotokoll vorgeschlagen:

- Die Probenpräparation sollte rein mechanisch erfolgen (Anhang A2), um Messungen der U- und Th-Konzentrationen nicht durch chemische Methoden zu beeinflussen. Nach der Probenpräparation sollten die Aliquots möglichst mehrere Wochen ruhen, da zum Beispiel während des Schleifvorganges vorübergehend hohe Temperaturen nicht ausgeschlossen werden können.
- Die ESR-Signalintensitäten werden normiert auf die Aliquotmasse und die Signalintensität einer Standardprobe.
- Zwischen künstlicher Bestrahlung und Messung müssen mindestens drei Tage liegen, es ist darauf zu achten, daß bei einer Signalwachstumskurve für alle Dosispunkte stets der gleiche Abstand zwischen Bestrahlung und Messung eingehalten wird. Die zusätzliche Bestrahlung sollte bis zu einer Dosis von 5000 - 10000 Gy durchgeführt werden, da die Sättigung des CO_2^- -Signals im Bereich von

8000 Gy liegt. Die Ergebnisse des Kapitels 3.5.1 zeigen, daß eine Signalwachstumskurve mit mindestens fünfzehn, besser zwanzig Dosispunkten, davon zehn im Bereich bis 1000 Gy, zu sehr guten Ergebnissen führt. Die Auswertung zur Bestimmung einer Äquivalenzdosis D_E erfolgt mit der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion (Kapitel 3.6).

3.6 Signalwachstumsbeschreibung des CO_2^- -Signals

3.6.1 Grundlagen

Die mathematische Funktion zur Beschreibung des ESR-Signalwachstums in Zahnschmelz oder Karbonaten durch Bestrahlung spielt eine zentrale Rolle bei der Bestimmung der Äquivalenzdosis D_E . Das Wachstum des CO_2^- -Signals in Karbonaten kann zum Beispiel durch eine einfache exponentielle Sättigungsfunktion, eine mit einem Exponenten γ modifizierte exponentielle Sättigungsfunktion oder die Summe aus zwei (oder mehr) exponentiellen Sättigungsfunktionen beschrieben werden (Grün & MacDonald, 1989; Grün, 1990; Barabas et al., 1992; Walther et al., 1992; Çetin et al., 1993).

Für das CO_2^- -Signalwachstum in Zahnschmelz hat sich gezeigt, daß die einfache exponentielle Sättigung eine gute Beschreibung ist (Lee et al., 1997). Barabas et al. (1988) haben für das CO_2^- -Signal in Foraminiferen eine Abweichung des Signalwachstums durch künstliche Bestrahlung von dem durch natürliche Strahlung festgestellt. Die Strahlungssensitivität scheint bei künstlicher Bestrahlung deutlich höher zu sein. Es wurde ein analytisches Modell für das Signalwachstum vorgeschlagen, woraus für das CO_2^- -Signal eine Lebensdauer von 350 ka bei 2°C gefolgert wurde (Barabas et al., 1988). Es ist aber bislang ungeklärt, ob diese für geologische Zeiträume relativ kurze Lebensdauer eventuell daraus resultiert, daß es sich um verschiedene Komponenten mit unterschiedlichen Stabilitäten handelt. In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Beschreibung des CO_2^- -Signalwachstums in Zahnschmelz und Foraminiferen vorgestellt.

3.6.2 Funktionen zur Signalwachstumsbeschreibung

Eine korrekte analytische Beschreibung des Signalwachstums ist Voraussetzung für die Vermeidung systematischer Fehler bei der Bestimmung der Äquivalenzdosis D_E . Aufgrund der im Festkörper begrenzten Anzahl von Fehlstellen bietet sich eine Sättigungsfunktion an. In Karbonaten wurde jedoch bei Bestrahlungsdosen über 1000 Gy eine zunehmende Abweichung des Signalwachstums von einer einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion festgestellt (Barabas et al., 1992). Es wurden von Hoffmann (1998) sowie im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Beschreibung des CO_2^- -Signalwachstums mittels der folgenden Funktionen durchgeführt (Hoffmann et al., subm.).

3.6.2.1 Einfache exponentielle Sättigungsfunktion

Die in Kapitel 2.2.4 beschriebene exponentielle Sättigungsfunktion (Gl. 2.18) ist die einfachste Möglichkeit der Wachstumsbeschreibung. Es müssen drei unabhängige Parameter (K_0 , D_0 , D_E) an die Daten angepaßt werden. Untersuchungen an Muscheln und Korallen haben gezeigt, daß diese Funktion auf jeden Fall eine gute Näherung des CO_2^- -Signalwachstums ist, wenn $D + D_E < 500$ Gy ist (Barabas et al., 1992; Walther et al., 1992).

3.6.2.2 Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen

$$S(D) = K_1 \left[1 - \exp \left(- \frac{D + D_E}{D_1} \right) \right] + K_2 \left[1 - \exp \left(- \frac{D + D_E}{D_2} \right) \right] \quad (3.5)$$

Die Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen entspricht der Beschreibung von zwei Komponenten eines ESR-Signals mit unterschiedlicher Strahlungssensitivität. Die Funktion hat fünf unabhängige Parameter (K_1 , K_2 , D_1 , D_2 , D_E).

3.6.2.3 Mit einem Exponenten γ modifizierte Sättigungsfunktion

$$S(D) = K_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{(D + D_E)^\gamma}{D_0} \right) \right] \quad (3.6)$$

Diese empirische Funktion kann als Näherung für die Summe einer großen Zahl von exponentiellen Sättigungsfunktionen betrachtet werden. Es ist auch denkbar, daß der Exponent γ eine Fehlstellenproduktion durch Bestrahlung beschreibt, was zu einer mit der Bestrahlung zunehmenden Sättigungshöhe führt (Grün, 1990). Eine befriedigende physikalische Erklärung für diese Funktion wurde aber bislang noch nicht geliefert, auch wenn Debuyst et al. (1997) und Idrissi et al. (1999) versucht haben, sie aus Analogbetrachtungen zu einem Modell dispersiver Kinetik für die thermische Stabilität des Signals abzuleiten. Die Funktion hat vier unabhängige Parameter (K_0 , D_0 , D_E , γ).

3.6.3 CO_2^- -Signalwachstum in Zahnschmelz

In Abb. 3.35 ist erkennbar, daß die Sättigungshöhe K_0 des CO_2^- -Signals nicht vom Alter der Probe abhängt. Abb. 3.51 und 3.52 zeigen die Wachstumskurven einer rezenten und einer fossilen Probe. Die Anpassung der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion (Gl. 2.18) zeigt stets eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Auch bei Bestrahlungen bis 8000 Gy werden keine Abweichungen beobachtet. Die Ergebnisse von Lee et al. (1997) werden durch die Daten dieser Arbeit voll bestätigt.

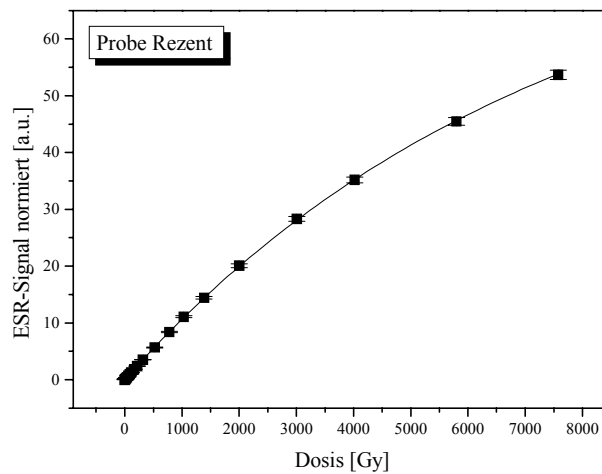


Abb. 3.51: CO_2^- -Signalwachstumskurve einer rezenten Zahnschmelzprobe mit der Anpassung einer einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion.

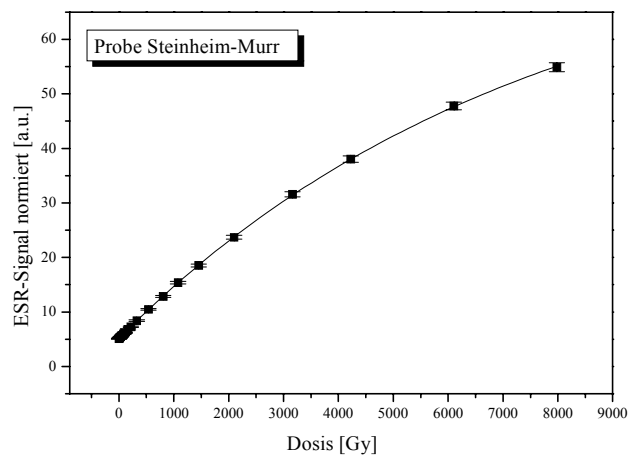


Abb. 3.52: CO_2^- -Signalwachstumskurve einer fossilen Zahnschmelzprobe (SM1) mit der Anpassung einer einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion. Die Äquivalenzdosis dieser Probe beträgt 480 ± 8 Gy.

3.6.4 CO_2^- -Signalwachstum in Foraminiferen

Aufgrund der gefundenen Analogien beim thermischen Verhalten des CO_2^- -Signals in Foraminiferen und Zahnschmelz wird auch untersucht, inwiefern die Signalwachstumsbeschreibungen Ähnlichkeiten aufweisen. Das CO_2^- -Signal in Foraminiferen zeigt im Unterschied zu Zahnschmelz Abweichungen des Signalwachstums von der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion. Die Sättigungshöhe hat eine deutliche Abhängigkeit vom Alter, sie nimmt bei älteren Proben ab (Abb. 3.53). Dieses Phänomen, das schon von

Barabas et al. (1988) beschrieben wurde, unterscheidet Foraminiferen von Zahnschmelz, in dem die Sättigungshöhe zwar variieren kann, aber unabhängig vom Alter ist. Für Untersuchungen der CO_2^- -Signalwachstumskurven von Foraminiferenproben wurden Meßdaten aus Hoffmann (1998) benutzt.

Es bestätigt sich, daß mit der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion die Signalwachstumskurven über einen Dosisbereich von mehr als 1000 Gy nicht beschrieben werden können. Es ist jedoch möglich, eine glaubwürdige Äquivalenzdosis zu bestimmen, wenn die zusätzliche Labordosis kleiner als 500 Gy ist (Hoffmann et al., subm.). Es wird nicht bestätigt, daß $D + D_E$ kleiner als 500 Gy sein muß, wie von Barabas et al. (1992) gefordert. Als Faustregel wird in der vorliegenden Arbeit deshalb vorgeschlagen, daß Gl. 2.18 zur Bestimmung der Äquivalenzdosis von Foraminiferen mittels des CO_2^- -Signals benutzt werden kann, wenn $D + D_E < 1000$ Gy ist. Als maximale zusätzliche Dosis empfiehlt sich $D = 500$ Gy. Die Möglichkeit der Anwendung von Gl. 2.18 bei Karbonaten unter der Voraussetzung einer kleinen zusätzlichen Dosis wurde auch durch die erfolgreiche Datierung von Muscheln (Hoffmann et al., 1999) gezeigt. Ferner zeigen die Untersuchungen, daß die von einigen Autoren für Karbonate vorgeschlagene Gl. 3.6 (Debuyst et al., 1997) weder das CO_2^- -Signalwachstum in Foraminiferen korrekt beschreiben kann, noch geeignet ist, eine Äquivalenzdosis D_E zu bestimmen (Hoffmann et al., subm.).

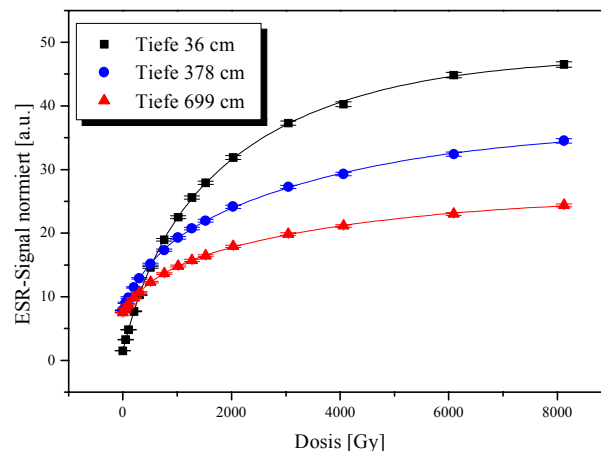


Abb. 3.53: CO_2^- -Signalwachstumskurven von Foraminiferenproben unterschiedlichen Alters (Bohrkern PS1535-8) mit der Anpassung der Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen (Gl. 3.5).

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, daß mit Gl. 3.5, die die Existenz zweier CO_2^- -Signalkomponenten voraussetzt, eine gute Anpassung an CO_2^- -Signalwachstumskurven von Foraminiferen möglich ist (Abb. 3.53). Die Qualität der Anpassung ist unabhängig vom Alter für alle Proben gleich gut. Auch aus Stabilitätsanalysen von Barabas et al. (1992) ergibt sich ein Hinweis auf die Existenz zweier verschiedener Komponenten des CO_2^- -Signals in Foraminiferen; es zeigt sich bei Temperaturen von 160°C ein Zwei-Komponenten-Zerfall des Signals. Weiterhin sind die

Alter, die sich aus den mit Gl. 3.5 bestimmten Äquivalenzdosen ergeben, in guter Übereinstimmung mit den stratigraphischen Referenzaltern (Hoffmann et al., 2001). Für die Berechnung der Alter aus der Äquivalenzdosis wurde das Programm ESRA (Foraminiferen) genutzt (Anhang C3). Um Gl. 3.5 zur Bestimmung der D_E nutzen zu können, muß die Probe bis zum Sättigungsbereich bestrahlt werden. Normalerweise erfordert dies bei Foraminiferen eine zusätzliche Dosis von 5000 - 10000 Gy. Anderenfalls ist eine Anpassung der beiden CO_2^- -Signalkomponenten mit verschiedenen Sättigungsdosen von etwa 500 bzw. 3500 Gy (s.u.) nicht möglich, d.h. für kleine Bestrahlungsdosen ($D < 4000$ Gy) kann die Funktion nicht genutzt werden.

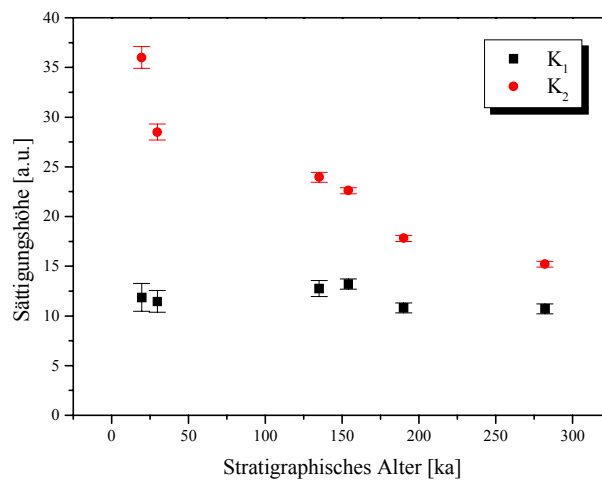


Abb. 3.54: Entwicklung der Sättigungshöhen K_1 und K_2 (Gl. 3.5) in Foraminiferen mit zunehmendem Alter.

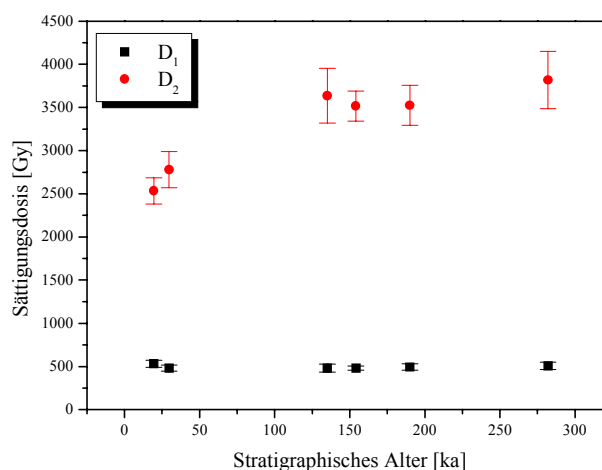


Abb. 3.55: Entwicklung der Sättigungsdosen D_1 und D_2 (Gl. 3.5) in Foraminiferen mit zunehmendem Alter.

Abb. 3.54 und 3.55 zeigen die Fit-Parameter K_1 , K_2 , D_1 , D_2 von sechs Foraminiferenproben. K_1 und D_1 sind konstant, während K_2 mit zunehmendem Alter abnimmt und D_2 eine leichte Zunahme zeigt. Die Abnahme der Gesamtsättigungshöhe, die in Abb. 3.53 zu sehen ist, ist durch die Komponente K_2 verursacht. Die Abnahme der Sättigungshöhe K_2 , die ein Maß für die Anzahl der Fehlstellen der entsprechenden Komponente darstellt, kann exponentiell beschrieben werden. In Abb. 3.56 ist K_2 logarithmisch gegen das Alter aufgetragen. Eine exponentielle Abnahme vorausgesetzt, läßt sich eine Lebensdauer τ der Komponente K_2 von ungefähr 330 ka abschätzen. Dies entspricht einer Halbwertszeit von etwa 230 ka. Die Sättigungshöhe K_1 scheint innerhalb der betrachteten Zeit von 300 ka stabil zu sein.

Vorsicht ist allerdings geboten bei dem Vergleich dieser Lebensdauer mit derjenigen, die aus Heizversuchen abgeleitet werden kann (Barabas et al., 1992). Da die Sättigungshöhe des Signals abnimmt, handelt es sich bei der in dieser Arbeit betrachteten Reduktion um ein Ausheilen der Fehlstellen. Beim Erhitzen werden jedoch Elektronen aus bestehenden Fehlstellen entfernt, d.h. die hiermit bestimmte Lebensdauer entspricht der Aufenthaltszeit von Elektronen in Fehlstellen. Unter der Annahme, daß der Ausheilprozeß unabhängig davon ist, ob in einer Fehlstelle ein Elektron gefangen ist, bleibt bei diesem Prozeß die dosimetrische Altersinformation erhalten, da die relative Anzahl von besetzten Fehlstellen gleichbleibend ist.

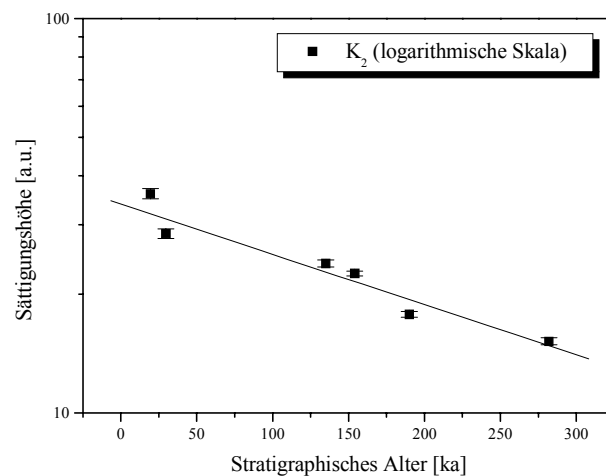


Abb. 3.56: Logarithmisch aufgetragene Entwicklung der Sättigungshöhe K_2 (Gl. 3.5) in Foraminiferen mit zunehmendem Alter. Es zeigt sich eine annähernd exponentielle Abnahme.

Ein Vergleich der Sättigungsdosen zeigt, daß die instabilere Komponente die größere Sättigungsdosis D_2 mit einem Wert von ungefähr 3000 Gy hat. Die Sättigungsdosis D_1 beträgt etwa 500 Gy.

Frühere Arbeiten an Foraminiferen haben eine Diskrepanz zwischen dem CO_2^- -Signalwachstum durch natürliche und künstliche Bestrahlung aufgezeigt (zum Beispiel Barabas et al., 1988). Abb. 3.57 zeigt die natürlichen Signale von sechs bearbeiteten Proben des Bohrkerns PS1535-8 in Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis, die mittels

Gl. 3.5 bestimmt wurde. Zusätzlich ist die Wachstumskurve der jüngsten Probe sowie die der stabilen Komponente eingezeichnet. Die ersten zwei natürlichen Signalhöhen folgen der Summe der beiden Komponenten, je älter die Proben aber sind, desto mehr folgen die Signalhöhen der stabilen Komponente. Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Alter die stabile CO_2^- -Signalkomponente dominiert.

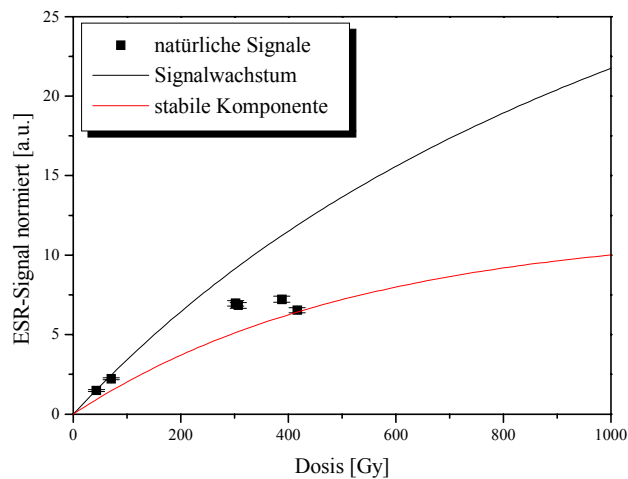


Abb. 3.57: Natürliche Signalhöhen von Foraminiferenproben in Abhängigkeit vom Alter. Zusätzlich eingezeichnet ist die Signalwachstumskurve der jüngsten Probe sowie das Wachstum der stabilen Komponente.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen (Gl. 3.5) eine geeignete Beschreibung für das CO_2^- -Signalwachstum in Foraminiferen darstellt. Es kann damit eine Äquivalenzdosis bestimmt werden, wenn die Probe bis zu 5000 - 10000 Gy bestrahlt wurde. Bei einer kleinen zusätzlichen Bestrahlungsdosis von maximal 500 Gy ist die einfache exponentielle Sättigung (Gl. 2.18) eine gute Näherung zur Bestimmung der Äquivalenzdosis.

Aus den Untersuchungen zur Beschreibung des Signalwachstums kann gefolgert werden, daß das CO_2^- -Signal in Foraminiferen aus zwei Komponenten besteht, die beide den isotropen g -Wert von $g = 2,0006$ haben. Das CO_2^- -Signal in Zahnschmelz besteht ebenfalls aus zwei Komponenten mit unterschiedlicher Stabilität, die jedoch verschiedene Signalformen und g -Werte haben. Bei der Auswertung des CO_2^- -Signalwachstums in Zahnschmelz wird die Zunahme der axialen Komponente bestimmt. Die Beschreibung des Wachstums kann deshalb mit der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion erfolgen.

Kapitel 4

U/Th-Untersuchungen

Studien zu Urangelhalten in Zähnen und Knochen verdeutlichen, daß Uran nachträglich in großen Mengen in diese Materialien aufgenommen wird (Grün et al., 1987; Millard & Hedges, 1996; Pike & Hedges, 2001). Bei Zähnen sind hiervon vor allem Zement und Dentin betroffen, aber auch bei Zahnschmelz ist eine Uranaufnahme deutlich erkennbar. Der zeitliche Verlauf des Aufnahmeprozesses ist von großer Bedeutung, da er für eine zeitabhängige Dosisleistung verantwortlich ist. Ferner hängt eine mögliche Anwendung der U/Th-Datierung davon ab, ob eine Uranaufnahme in kurzer Zeit geschieht und der Zahn danach als geschlossenes System betrachtet werden kann.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Uranverteilung in Zähnen verschiedenen Alters mittels Spaltspuren vorgestellt. Die Uran- und Thoriumkonzentrationen der verschiedenen Zahnbereiche werden durch Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) bestimmt. Verschiedene Uranaufnahmemodelle können mit diesen Daten verglichen werden. Ferner soll die Möglichkeit der U/Th-Datierung von Zahnschmelz geprüft werden.

4.1 Spaltspurenuntersuchungen

4.1.1 Grundlagen

Bei Spaltspurenanalysen zur Bestimmung von Urangelhalten wird das in der zu untersuchenden Probe enthaltene natürliche ^{235}U durch Einfang thermischer Neutronen zur Spaltung angeregt (Kapitel 2.5). Die Spaltfragmente hinterlassen Schäden auf einem Film aus uranfreiem Muskovit, der auf die glattgeschliffene Oberfläche der Probe aufgebracht wird (Externedetektortechnik). Diese werden durch Anätzen vergrößert und unter einem Mikroskop ausgezählt. Die Flächendichte der Spaltspuren ist ein direktes Maß für den Urangelhalt einer Probe. Einzelheiten der Probenpräparation und Durchführung der Untersuchungen sind dem Anhang A4 zu entnehmen. Als weiterführende Literatur zu der Methode sind zum Beispiel Dickin (1995), Wagner (1995) oder Wagner & Van den Haute (1992) zu empfehlen.

Jonckheere (1995) hat Untersuchungen zu Spaltspuren in Apatiten durchgeführt. Unter anderem wurde dabei die Möglichkeit der Bestimmung von Urangelhalten analysiert. Er

gibt folgenden Zusammenhang zwischen Urankonzentration, Spaltspurenflächendichte auf dem Externdetektor und Neutronenfluß an:

$$U = \frac{2 \cdot A_U \cdot (2R)'.10^6}{g_{ED} \cdot (\eta q)_{ED} \cdot (2R) \cdot 2R'_{e,i} \cdot G_{th} \cdot g(T) \cdot \sigma_0 \cdot \Theta^{235} \cdot d \cdot N_A} \cdot \frac{\rho_{ED}}{\Phi} \quad (4.1)$$

mit

A_U : Atommasse von Uran [g/mol]

$(2R)', (2R)$: Länge der latenten Spaltspuren im Apatit bzw. Externdetektor [μm]

$2R'_{e,i}$: Länge der geätzten Spaltspuren im Externdetektor [μm]

g_{ED} : Geometriefaktor für den Externdetektor (0,5)

$(\eta q)_{ED}$: Wirkungsgrad der Spurenzählung

G_{th} : Korrekturfaktor für Selbstabschirmung thermischer Neutronen

$g(T)$: Westcott-Korrekturfaktor

σ_0 : Spaltungsquerschnitt von ^{235}U für thermische Neutronen [cm^2]

Θ^{235} : $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnis

d : Dichte von Apatit [g/cm^3]

N_A : Avogadro'sche Zahl [mol^{-1}]

ρ_{ED} : Spaltspurendichte [$1/\text{cm}^2$]

Φ : integraler Neutronenfluß [$1/\text{cm}^2$].

Für Apatite ergibt sich der in dieser Arbeit benutzte Zusammenhang:

$$U(\rho, \Phi) = K \cdot \frac{\rho_{ED}}{\Phi} \quad (4.2)$$

mit

$$K = (6,77 \pm 0,2) \cdot 10^{10}.$$

Hierbei wird die ^{235}U - und ^{238}U -Gesamtkonzentration in $\mu\text{g/g}$ bestimmt. Das Ziel der Untersuchungen ist in erster Linie die Bestimmung der Uranverteilung in einem Zahn. Es sollen aber auch für die drei Komponenten Zahnschmelz, Dentin und Zahnzement mittels Spaltspuren Absolutwerte des Urangelhaltes bestimmt werden. Aus den Unsicherheiten der Dichte der bearbeiteten Zähne können jedoch Abweichungen der mittels Spaltspuren bestimmten Urangelhalte von den durch TIMS-Messungen ermittelten Werten resultieren.

4.1.2 Spaltspurenuntersuchungen an Zahnproben

Die Spaltspurenanalysen an Zahnproben wurden in Zusammenarbeit mit der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am Max Planck Institut für Kernphysik durchgeführt. Die Neutronen-Bestrahlung der Proben erfolgte am Reaktor in Gent. Mit den Untersuchungen soll ein Beitrag zu folgenden wichtigen Fragestellungen geleistet werden:

- **Uranverteilung:** Mittels der Spaltspurenanalysen sollen die unterschiedlichen Urankonzentrationen in den verschiedenen Bereichen (Zahnschmelz, Dentin und Zement) eines Zahnes bestimmt werden. Zielsetzung der Untersuchungen ist, eine Urankonzentrationskarte des gesamten Querschnittes anzufertigen, mit besonderem Augenmerk auf die Randbereiche der Schmelzlamelle. Hier soll die Frage geklärt werden, ob es fließende Übergänge der Urankonzentrationen gibt oder ob scharfe Grenzen erkennbar sind. Bei bislang bekannten Spaltspurenuntersuchungen an Zähnen (Grün & Invernati, 1985) wurden stets Teilproben der verschiedenen Bereiche entnommen und als Pulver bearbeitet. Dabei sind die Übergänge Schmelz - Dentin bzw. Schmelz - Zement nicht erkennbar. Bei den hier vorgestellten Analysen wird dagegen eine vollständige Scheibe des Querschnittes eines Zahnes am Stück untersucht. Die Kenntnis der Uranverteilung gerade im Bereich der Grenzschichten ist sowohl wichtig für ein Verfahren zur TIMS-Probenentnahme, als auch für ein dosimetrisches Modell zur ESR-Datierung (Kapitel 5.1). Ebenso soll eine geeignete Präparation von ESR-Proben basierend auf den Uranverteilungen entwickelt werden.
- **Urankonzentrationsbestimmung:** Neben der Fragestellung nach der Uranverteilung in den einzelnen Zahnkomponenten soll die Möglichkeit der Urangehaltsbestimmung durch Spaltspuren getestet werden. Hierfür werden die mittels Spaltspurenanalysen und TIMS gewonnenen Werte von Urangehalten bei zwei Proben (AC und CC1) verglichen.
- **Uranaufnahme:** Die Spaltspurenuntersuchungen sollen zusammen mit TIMS-Messungen einen Beitrag liefern, die Frage der zeitlichen Entwicklung der Uranaufnahme in verschiedenen Bereichen eines Zahnes zu klären. Hierfür werden ein rezenter Zahn eines 16 Jahre alten Hengstes, ein ca. 40 ka alter Zahn aus Achenheim (AC1, AC2) (Kapitel 5.2.1), sowie ein ca. 100 ka alter Zahn aus Wallertheim (WAL) (Conard et al., 1995) bearbeitet.

4.1.3 Ergebnisse

Die Spaltspuren auf dem Muskovit, das als Externdetektor auf den Zahnquerschnittproben aufgebracht wird, vermitteln eindrucksvoll die unterschiedlichen Urangehalte in den einzelnen Bereichen. Abb. 4.1 (unten) zeigt die Spaltspuren der Probe WAL auf dem Externdetektor. Zonen hohen Urangehaltes sind durch eine große Spaltspurendichte erkennbar, die in der Abbildung als helle Bereiche in Erscheinung treten. Vergleicht man den Muskovitdetektor mit der Abbildungen des originalen Zahnquerschnittes (Abb. 4.1, oben), so erkennt man regelrecht eine Art Negativ-

Abbildung. Die Zahnschmelzlamelle ist deutlich zu erkennen, im Schmelz ist viel weniger Uran als im Dentin bzw. Zement enthalten, und die Grenzen sind äußerst scharf.

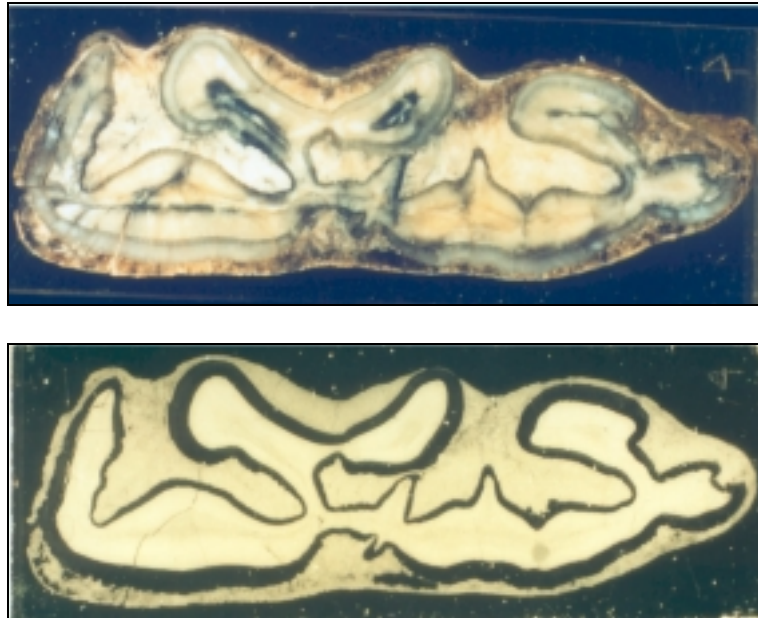


Abb. 4.1: Querschnitt durch einen Zahn aus Wallertheim (WAL) (oben) und Spaltspuren auf dem Muskovitdetektor (unten). Zonen mit hoher Spaltspurendichte erscheinen heller, Zonen ohne Spaltspuren sind schwarz.

Ein quantitativer Vergleich der Spurendichten der verschiedenen Zahnkomponenten ergibt, daß sich bei der Probe WAL die Konzentrationen der Bereiche Schmelz und Dentin um einen Faktor 60, die der Bereiche Dentin und Zement um einen Faktor 0,7 unterscheiden. Bei der Probe AC1 (Abb. 4.5) sind im Zement die höchsten Konzentrationen zu verzeichnen. Die Konzentrationsverhältnisse von Schmelz, Dentin und Zement sind hier etwa 1:100:400. Dies wird in Abb. 4.2 veranschaulicht, die Aufnahmen der Spaltspuren im Bereich Schmelz, Dentin und Zement (AC1) auf einer jeweils gleich großen Fläche zeigt. Bei der Probe CC1 sind wie bei der Probe WAL die höheren Urangehalte im Dentin zu finden, das Konzentrationsverhältnis von Dentin und Zement beträgt 0,7. Gegenüber Schmelz ist in Dentin ein etwa 90-facher Urangehalt zu sehen. Es wird vermutet, daß bei alten Proben der Urangehalt in Dentin am größten wird. Zement hat einen ähnlichen, wenn auch etwas geringeren Sättigungswert. Die Urankonzentration in Zahnschmelz ist bis zu zwei Größenordnungen kleiner als in Dentin bzw. Zement.

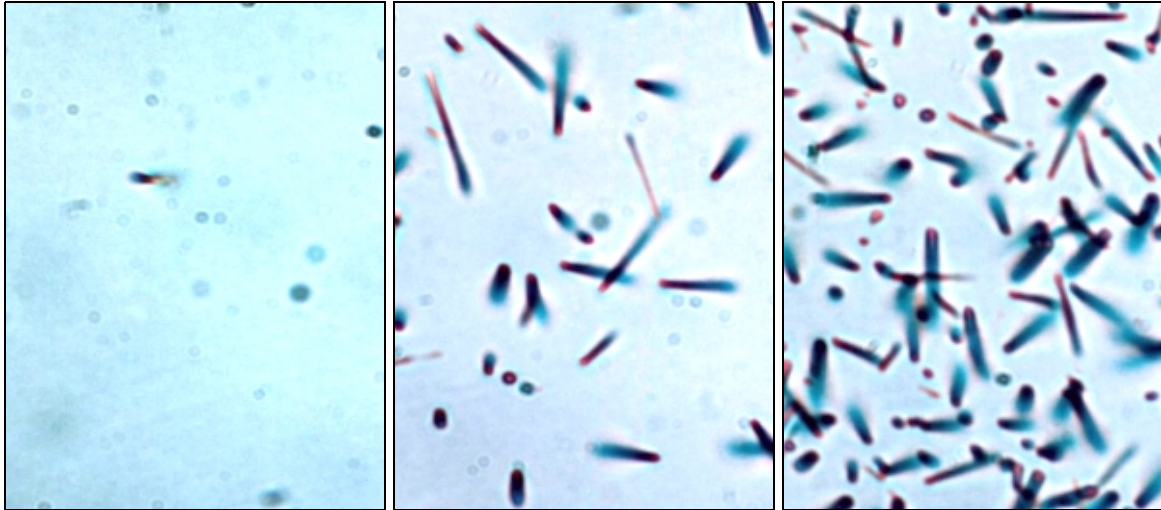


Abb. 4.2: Spaltspurendichte in verschiedenen Bereichen des Zahnes aus Achenheim, von links nach rechts: Schmelz, Dentin und Zement. Die Länge der Spuren beträgt etwa 10 - 20 μm . Es ist jeweils eine gleich große Fläche dargestellt.

Die Übergänge zwischen den Bereichen spiegeln sich in den Spaltspuren extrem scharf wieder (Abb. 4.3). Dies geht auch aus Abb. 4.4 hervor, wo ein Bereich des Zahnquerschnittes der Probe AC1 und der entsprechende Ausschnitt des Muskovitdetektors dargestellt ist. Der Bereich ist in Abb. 4.5 mit einem Rechteck markiert.

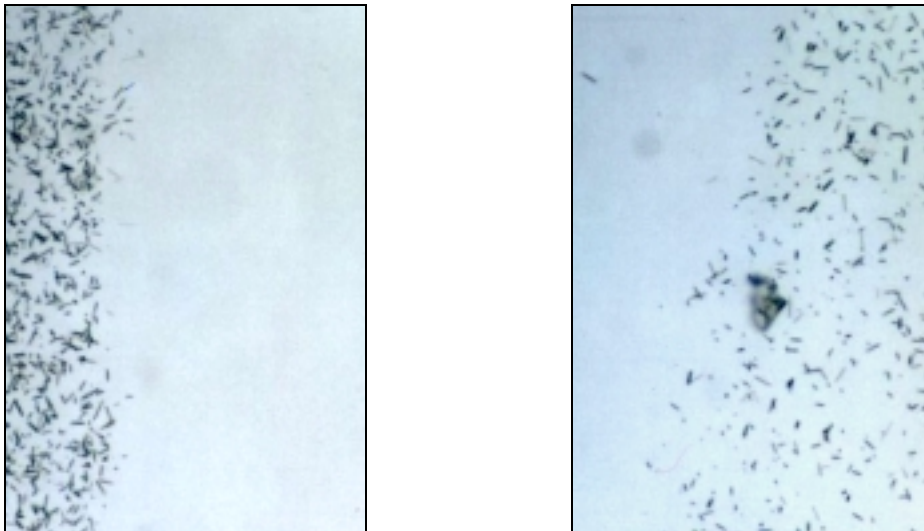


Abb. 4.3: Ausschnitt aus dem Muskovitdetektor der Probe AC1, es sind die Spaltspuren im Bereiche der Übergänge Zement - Schmelz (links) und Schmelz - Dentin (rechts) dargestellt.

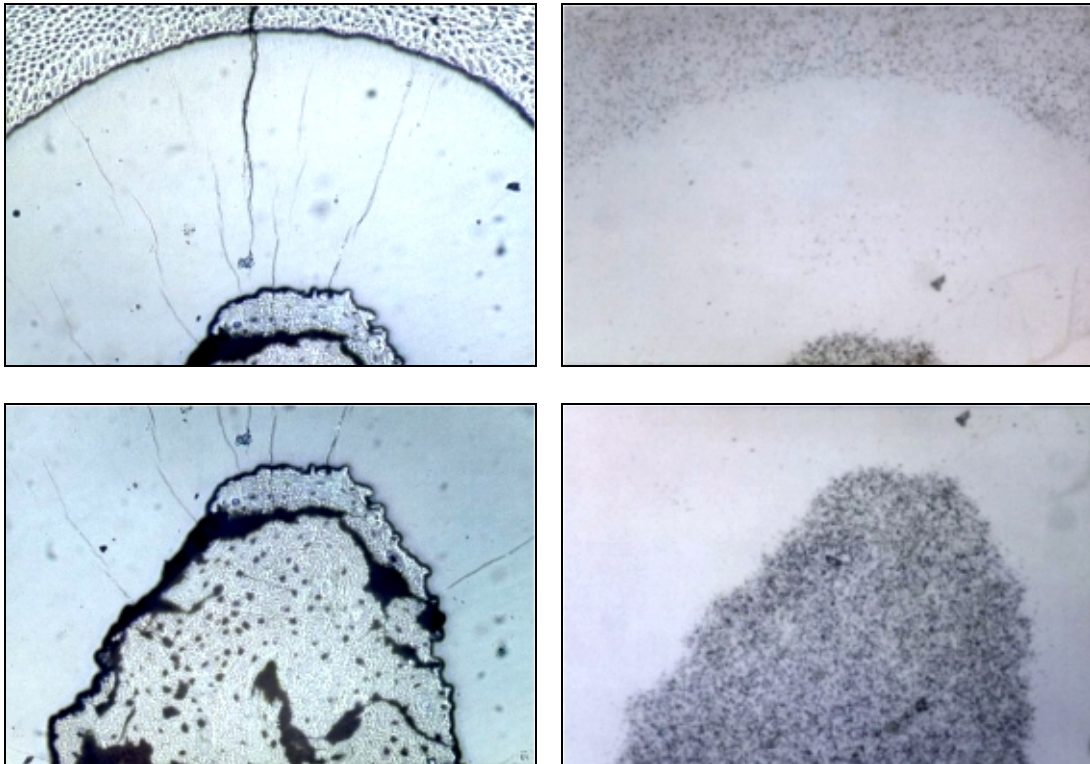


Abb. 4.4: Ausschnitt aus der Probe AC1 (in Abb. 4.5 markierter Bereich) mit dem entsprechenden Bereich auf dem Muskovitdetektor. Links sind Aufnahmen der Zahnprobe und rechts der Spaltspuren zu sehen.

Zahnschmelz weist bei der Probe AC1 vergleichsweise wenig Uran auf. Es läßt sich keine diffusive Front von eindringendem Uran in den Schmelz feststellen. Das wenige Uran ist eher gleichmäßig im Schmelz verteilt (Uraufnahme scheinbar homogen), lediglich an Brüchen im Schmelz sind lokal erhöhte Urangelhalte zu erkennen. Auch in Dentin und Zement ist an Bruchstellen eine erhöhte Urankonzentration feststellbar. Bei der Probe WAL zeigt sich, daß Schmelz in zwei nahezu an Sediment angrenzenden Bereichen, die eventuell von Verwitterungsprozessen betroffen sind, zum Teil stark erhöhte Urangelhalte aufweist (Kapitel 4.1.3.4).

Aufgrund der meist geringen Kontamination des Zahnschmelzes mit sekundärem Uran könnte vermutet werden, daß Schmelz für die U/Th-Datierung geeignet ist. Voraussetzung wäre allerdings, daß das enthaltene Uran relativ schnell aufgenommen wurde und der Schmelz anschließend als geschlossenes System betrachtet werden kann. Hierzu folgen in Kapitel 4.2 Untersuchungen mit TIMS-Messungen. Die Spaltspuren-Ergebnisse zur Urankonzentrationsbestimmung der verschiedenen Proben werden nun im einzelnen vorgestellt.

4.1.3.1 Achenheim

Ein sehr gut erhaltener ca. 40 ka alter Zahn aus Achenheim (Elsaß) wurde für systematische Untersuchungen ausgewählt, von diesem wurden zwei Proben bearbeitet (AC1, AC2). Abb. 3.2 zeigt die Lage der beiden Querschnittsproben im Zahn. Die Urangehalte in Schmelz, Dentin und Zement wurden mittels der jeweiligen Spaltspurendichte gemäß Gl. 4.2 an den zwei Querschnitten bestimmt. Damit kann die Homogenität der Konzentrationen sowohl innerhalb eines Querschnittes als auch über die Länge eines Zahnes abgeschätzt werden.

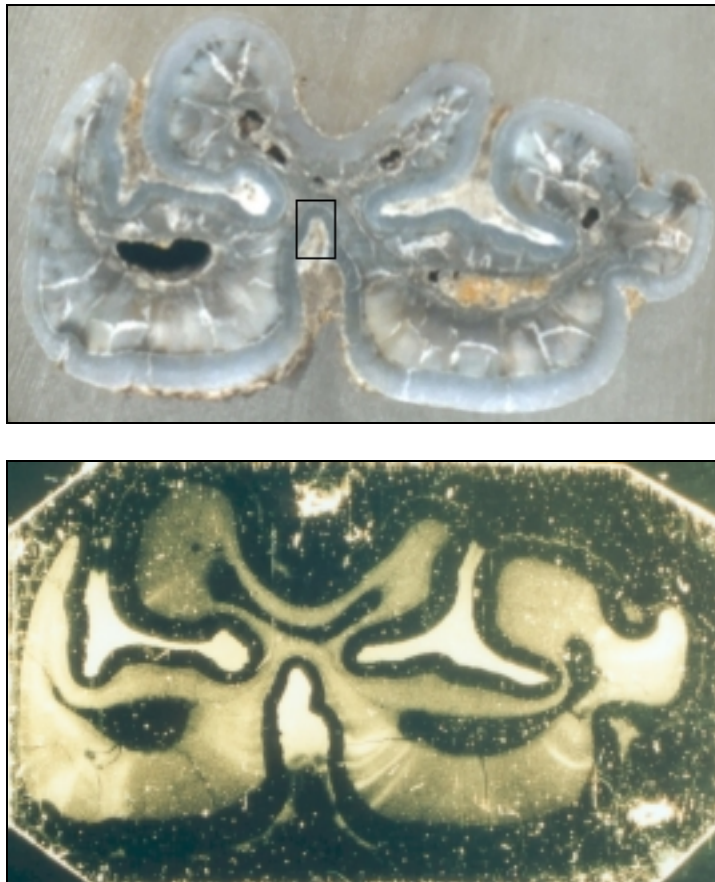


Abb. 4.5: Querschnitt durch einen Zahn aus Achenheim (AC1) (oben) und Spaltspuren auf dem Muskovitdetektor (unten). Zonen mit hoher Spaltspurendichte erscheinen heller, Zonen ohne Spaltspuren sind schwarz. Die Spaltspuren werden durch Streuung von unter kleinem Winkel zum Detektor eingestrahltm Licht sichtbar gemacht. Helle Flecken sind zum Teil durch Lichtreflexionen einer sich unter dem Detektor befindenden Glasscheibe bedingt. Das Rechteck markiert den Bereich, der in Abb. 4.4 dargestellt ist.

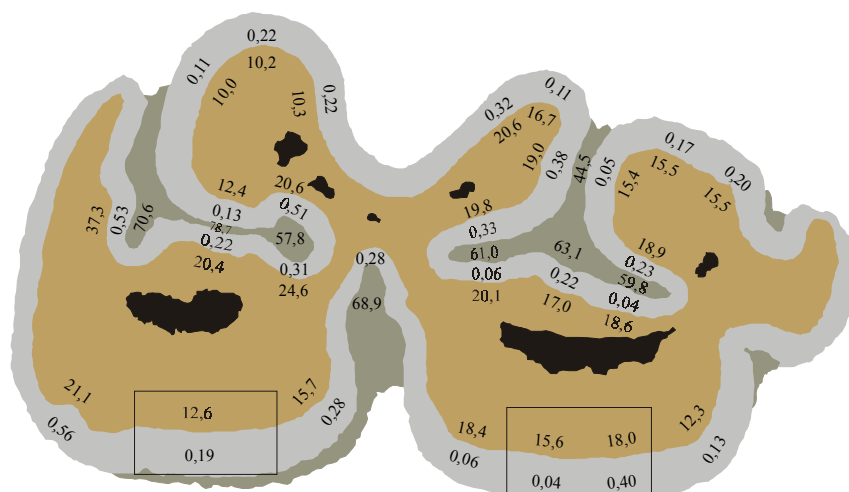


Abb. 4.6: Urangehaltskarte der Probe AC1, alle Angaben in $\mu\text{g/g}$. Für die zwei markierten Bereiche liegen Vergleichswerte aus TIMS-Messungen vor (Tab. 4.1). Die Werte mit den Fehlerangaben sind in Tab. D.26 eingetragen.

Es wurde für 61 Bereiche der Probe AC1 die Spaltspurendichte und der daraus resultierende Urangehalt bestimmt. Abb. 4.6 zeigt das Ergebnis in Form einer Urangehaltskarte. Die mittleren Gehalte an Uran in Schmelz, Dentin und Zement, die für die erste Probe aus Achenheim aus den Spaltspurendichten berechnet wurden, betragen:

Schmelz: $0,23 \pm 0,15 \mu\text{g/g}$
Dentin: $17,56 \pm 5,51 \mu\text{g/g}$
Zement: $63,05 \pm 10,16 \mu\text{g/g}$

Ein Vergleich der einzelnen Werte im Dentin zeigt eine große Variabilität der Urangehalte von 10 bis zu 37 µg/g. Daraus resultiert ein großer Fehler der Mittelwerte. Die Einzelwerte und deren Fehler sind in Tab. D.26 in Anhang D4 eingetragen. Aufgrund einer sehr geringen Spaltspurendichte im Bereich von Zahnschmelz ist hier die Zählstatistik und damit der jeweils entsprechende Urangehalt mit einem großen Fehler behaftet.

Für die in Abb. 4.6 mit einem Rechteck markierten Bereiche liegen Vergleichsdaten aus Uranmessungen mittels Thermionen-Massenspektrometrie vor (Kapitel 4.2). Die TIMS-Proben wurden vom Mittelstück (Abb. 3.2) den direkt an AC1 angrenzenden Bereichen entnommen. In Tab. 4.1 sind die Werte der Spaltspurenmethode denen der TIMS-Messungen gegenübergestellt. Die Urangelhalte sollten ähnliche Werte haben, vorausgesetzt, daß die Inhomogenitäten auf kleine Distanzen im Millimeterbereich nicht groß ausfallen.

Es zeigt sich, daß die mit Spaltspuren bestimmten Urangelhalte, die bei Zahnschmelz aufgrund der geringen Spurendichte mit großen Fehlern behaftet sind, weitgehend mit denen aus der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) übereinstimmen. Die TIMS-Messungen bestätigen die Konzentrationsunterschiede, die die Spaltspurenmethode

aufgezeigt hat. Kleinere Abweichungen zwischen TIMS und Spaltspuren sind wahrscheinlich durch Inhomogenitäten des Urangelhaltes über die Zahnlänge (s.u.) bedingt.

Material	U-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] (Spaltspuren)	U-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] (TIMS)
Schmelz	$0,22 \pm 0,2$	$0,186 \pm 0,0014$
Dentin	$16,8 \pm 1,7$	$14,2 \pm 0,1$
Schmelz	$0,19 \pm 0,05$	$0,252 \pm 0,0004$
Dentin	$12,6 \pm 0,5$	$12,67 \pm 0,01$

Tab. 4.1: Urangelhalte der in Abb. 4.6 markierten Bereiche, bestimmt mittels Spaltspuren und TIMS.

Die annähernde Übereinstimmung der Werte in Tab. 4.1 bedeutet zum einen, daß mittels Spaltspuren eine gute quantitative Uran-Konzentrationsbestimmung möglich ist, und zum anderen, daß die durchgeführte Probenpräparation von Schmelz und Dentin für TIMS-Messungen erfolgreich ist. Die enormen Konzentrationsunterschiede zwischen Schmelz und Dentin bedeuten, daß kleinste Reste von Dentin oder Zement am Schmelz die mit TIMS ermittelten Werte beeinträchtigen. Beim Schmelz hängen die Ergebnisse ebenfalls davon ab, ob Bereiche mit lokal überhöhten Urangelhalten (Risse o.ä.) in der Probe enthalten sind.

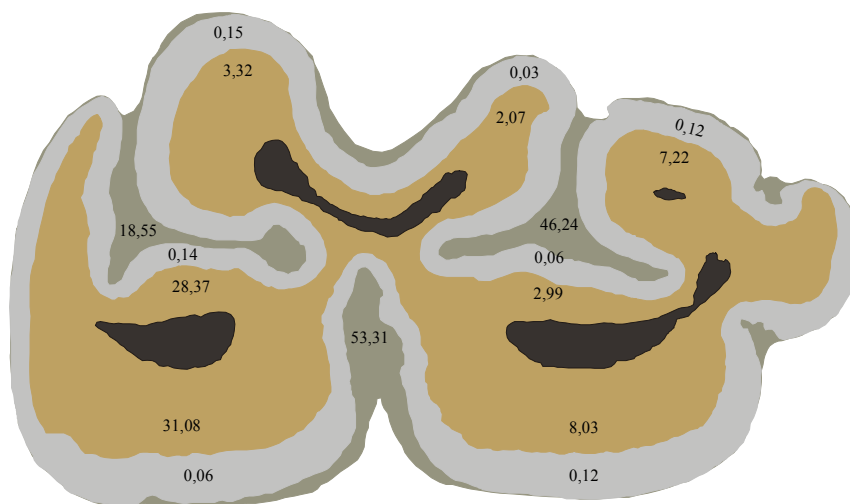


Abb. 4.7: Urangelhaltskarte der Probe AC2, alle Angaben in $\mu\text{g/g}$. Die Werte mit den Fehlerangaben sind in Tab. D.27 eingetragen.

Es wurden weiterhin Untersuchungen zur Homogenität der Urangelhalte über die Länge eines Zahnes durchgeführt. Dazu wurden mit Spaltspuren die Urangelhalte der Probe AC2 (Position im Zahn gemäß Abb. 3.2) bestimmt. Abb. 4.7 zeigt die entsprechende Urankon-

zentrationkarte. Die mittleren Gehalte an Uran, die für die zweite Probe aus Achenheim aus den Spaltspurendichten berechnet wurden, betragen:

Schmelz: $0,10 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$
Dentin: $11,87 \pm 12,42 \mu\text{g/g}$
Zement: $39,37 \pm 18,37 \mu\text{g/g}$

Die Urankonzentrationen von Schmelz, Dentin und Zement zeigen innerhalb des Querschnittes AC2 wieder eine große Variabilität. Der Vergleich der einzelnen Bereiche in Abb. 4.6 und 4.7 macht deutlich, daß Probe AC2 fast überall geringere Urankonzentrationen hat als AC1. Lediglich im Dentin von AC2 unten links in Abb. 4.7 ist der Urangehalt deutlich größer als bei AC1. Die Untersuchung dieser Vergleichsprobe, die ca. 3 cm von der ersten entfernt entnommen wurde, macht deutlich, daß die Urangehalte über die Länge des Zahnes nicht homogen sind. Zur Zahnwurzel hin (AC1) scheinen die Gehalte im Zahn aus Achenheim erhöht zu sein.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Homogenität folgt, daß es sich bei den Urangehalten um lokale Werte handelt. Die Unterschiede innerhalb eines Querschnittes und zwischen den 3 cm voneinander entfernt genommenen Proben zeigen, daß ein für eine Schmelz-, Dentin- oder Zementprobe gemessener Urangehalt keineswegs repräsentativ für den ganzen Zahn sein kann. Deshalb ist es für die ESR-Dosimetrie extrem wichtig, daß die Radionuklidgehalte von Schmelz, Dentin und Zement in direkt an die ESR-Probe angrenzenden Bereichen bestimmt werden.

Bei dem Zahn aus Achenheim ist ein großer Urankonzentrationsunterschied zwischen Dentin und Zement erkennbar. Die Aufnahme von Uran in Zement scheint bei dieser Probe schneller gewesen zu sein als in Dentin. Dies wäre damit zu erklären, daß der Zement als äußere Schicht direkt mit dem Sediment in Kontakt ist, während Dentin durch den umgebenden Schmelz geschützt ist. Die Uranaufnahme in Dentin muß über die Zahnenden erfolgen, der Diffusionsprozeß erstreckt sich über die Länge des Zahnes. Dadurch ist die Uranaufnahme gegenüber Zement zeitlich verzögert.

4.1.3.2 Cueva de la Carigüela

Die zweite Probe an der Urangehalte sowohl mittels Spaltspuren als auch durch TIMS-Messungen bestimmt wurden, stammt aus Cueva de la Carigüela. Das Alter dieser Probe ist gemäß Uerpmann (1976) 5 - 6 ka, weshalb sie ausgewählt wurde, um die Uranverteilung nach dieser relativ kurzen Zeit im Sediment zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit hat sich jedoch gezeigt, daß der Zahn wahrscheinlich älter als 40 ka ist (Kapitel 5.3.11).

Die Ergebnisse der Spaltspurenuntersuchungen an dieser Probe entsprechen weitgehend denen der beiden Proben des Zahnes aus Achenheim. Es zeigt sich auch hier, daß die Urangehalte im Dentin stets um Größenordnungen höher sind als die im Schmelz. Die

Gesamturangelhalte in diesem Zahn sind geringer als in der Probe aus Achenheim. Dies wird damit zusammenhängen, daß es sich um einen Höhlenfund handelt, der nicht so stark mit Sickerwasser in Kontakt war. Bei dem Zahn aus Cueva de la Carigüela haben Dentin und Zement sehr ähnliche Urangelhalte, die des Dentin sind gegenüber Zement leicht erhöht. Hieran ist zu erkennen, daß Dentin und Zement ein ähnliches Uranaufnahmeverhalten aufweisen, wobei der Sättigungswert für Dentin größer zu sein scheint. Abb. 4.8 zeigt die Urangelhalte der einzelnen Bereiche.

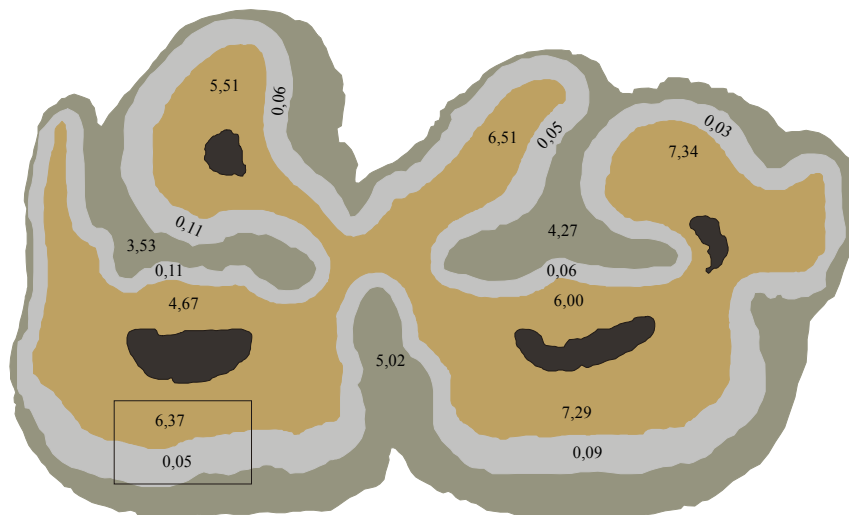


Abb. 4.8: Urangelhaltskarte der Probe CC1, alle Angaben in $\mu\text{g/g}$. Für den markierten Bereich liegen Vergleichswerte aus TIMS-Messungen vor (Tab. 4.2). Die Werte mit den Fehlerangaben sind in Tab. D.28 eingetragen.

Die mittleren Gehalte an Uran, die für die Probe aus Cueva de la Carigüela aus den Spaltspurendichten berechnet wurden, betragen:

Schmelz: $0,07 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$

Dentin: $6,24 \pm 0,95 \mu\text{g/g}$

Zement: $4,27 \pm 0,75 \mu\text{g/g}$

In Tab. 4.2 sind durch Spaltspuren ermittelte Urangelhalte entsprechenden TIMS-Meßwerten gegenübergestellt. Es wurden zwei Dentinteilproben aus dem gleichen Bereich (in Abb. 4.8 mit einem Rechteck markiert) gemessen. Auch bei der Probe aus Cueva de la Carigüela stimmen die mit zwei verschiedenen Methoden ermittelten Urangelhalte weitgehend überein.

Material	U-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] (Spaltspuren)	U-Gehalt [$\mu\text{g/g}$] (TIMS)
Schmelz	$0,05 \pm 0,03$	$0,009 \pm 0,00007$
Dentin	$6,37 \pm 0,36$	$5,897 \pm 0,017$
Dentin	$6,37 \pm 0,36$	$6,891 \pm 0,039$

Tab. 4.2: Urangehalte des in Abb. 4.8 markierten Bereiches, bestimmt mittels Spaltspuren und TIMS.

4.1.3.3 Rezente Probe

Es wurden auch Untersuchungen zu Urangehalten und eventuellen Unterschieden zwischen Schmelz, Dentin und Zement in einem rezenten Zahn durchgeführt. Allerdings konnten bei dem gewählten integralen Neutronenfluß ($\Phi = 7,65552 \cdot 10^{15} \text{ 1/cm}^2$) keine Spaltspurendichten ermittelt werden, da auf dem gesamten Muskovidetektor keine Spaltspuren erkennbar waren. Dies bedeutet, daß der Urangehalt in allen drei Bereichen des untersuchten Zahnes unter $0,01 \mu\text{g/g}$ liegt. Es sind keine erhöhten Konzentrationen in Dentin oder Zement auszumachen. Der Vergleichswert aus einer TIMS-Messung für eine Dentinprobe beträgt $0,0054 \pm 0,00002 \mu\text{g/g}$ (Probenmenge 172 mg). In Zahnschmelz (Probenmenge 120 mg) war Uran nicht nachweisbar. Vermutlich sind die Urangehalte eines rezenten Zahnes in allen Bereichen in etwa gleich groß. Die großen Urankonzentrationen in Dentin oder Zement fossiler Proben sind ebenso wie die Urangehalte in Schmelz von fossilen Zähnen von bis zu $1 \mu\text{g/g}$ Folge einer nachträglichen Uranaufnahme in den Zahn.

4.1.3.4 Wallertheim

Neben der rezenten Probe wurde auch ein ca. 100 ka alter Zahn aus Wallertheim (Conard et al., 1995) auf Urangehalte und -verteilung untersucht. Insbesondere sollte mit einer älteren Probe die Frage nach einer Uran-Diffusionsfront in einen fossilen Zahn untersucht werden. Weiter ist von Interesse, welche Werte die Urankonzentrationen in Schmelz, Dentin und Zement bei diesem Zahn annehmen. Bei der bearbeiteten Probe handelt es sich um ein Reststück eines Zahnes aus Wallertheim. Der Querschnitt stammt aus dem Bereich nahe der Zahnwurzel, im Zahn aus Achenheim war zu erkennen, daß die Urankonzentrationen in diesem Bereich erhöht sein können. Abb. 4.1 (oben) zeigt, daß der Zahn aus Wallertheim allein optisch eine größere Kontamination erwarten läßt, der Schmelz zeigt ebenso wie der Rest des Zahnes stellenweise dunkle Verfärbungen.

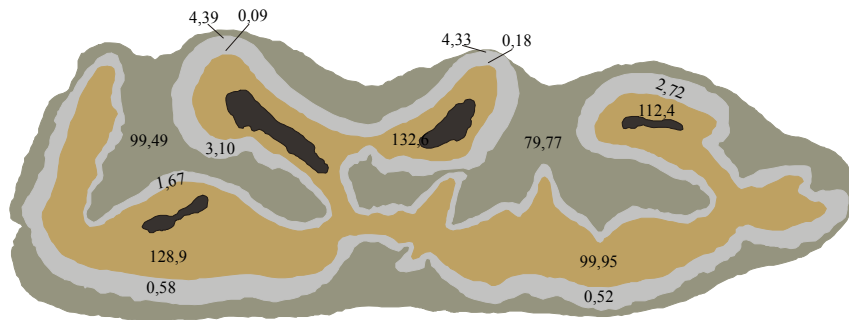


Abb. 4.9: Urangehaltskarte der Probe WAL, alle Angaben in $\mu\text{g/g}$. Die Werte mit den Fehlerangaben sind in Tab. D.29 eingetragen. In den oberen Schmelzbereichen ist zum Zement hin ein deutlich größerer Urangehalt meßbar als direkt am Dentin. Es sind für zwei Bereiche des Schmelzes die jeweiligen Werte angegeben.

Die Urangehalte der Probe WAL sind weitaus größer als die der anderen untersuchten Zähne. Die Spaltspurendichte ist zum Teil so groß, daß ein fehlerfreies Auszählen kaum möglich ist. Auch bei einem etwa 100 ka alten Zahn ist ein sehr großer Gradient der Konzentration zwischen Schmelz und Dentin bzw. Zement zu sehen. Dentin hat einen etwas größeren Urangehalt als Zement. Abb. 4.9 zeigt die Urangehaltskarte dieser Probe. Die mittleren Gehalte an Uran betragen:

Schmelz: $1,93 \pm 1,64 \mu\text{g/g}$

Dentin: $118,49 \pm 15,18 \mu\text{g/g}$

Zement: $89,63 \pm 13,94 \mu\text{g/g}$

Da die Spaltspurenuntersuchungen an einem Reststück des Zahnes vorgenommen wurden, konnten keine TIMS-Daten zum Vergleich gemessen werden.

Es ist zu vermuten, daß die Sättigungswerte der Urankonzentrationen von Zement und Dentin in einer ähnlichen Größenordnung liegen, wobei die von Dentin etwas größer zu sein scheint. In Zement kann die Aufnahme zunächst schneller erfolgen, da er direkt mit dem umgebenden Sediment und dem darin enthaltenen Wasser in Kontakt ist. Er ist als äußere Schicht bei eventuellen Änderungen der geochemischen Umgebungsbedingungen ebenfalls schneller von Uranverlusten betroffen. Eine interessante Beobachtung bei der Probe WAL ist, daß die Urangehalte im äußeren Schmelz teilweise eine starke Zunahme zum Zement hin aufweisen (Anhang Tab. D.29 s5, s6). Dies deutet auf eine eindringende Uranfront hin, es kann aber auch ein Verwitterungsprozeß verantwortlich sein.

4.1.4 Bewertung der Spaltspurenergebnisse

Die Untersuchungen dieses Kapitels zeigen, daß Spaltspurenanalysen hervorragend dazu geeignet sind, die lokalen Urankonzentrationsunterschiede in Zahnproben zu bestimmen. Der Vergleich der mit Spaltspuren bestimmten Urangehalte mit den

Ergebnissen der Thermionen-Massenspektrometrie zeigt zudem, daß eine Gehaltsbestimmung mit der Spaltspurenmethode unter Verwendung des von Jonckheere (1995) angegebenen Zusammenhanges (Gl. 4.1) prinzipiell möglich ist. Die Abweichungen der Urangelhalte (Tab. 4.1 und 4.2) sind wahrscheinlich Folge der Inhomogenitäten über die Länge eines Zahnes, die bei dem Vergleich der Proben AC1 und AC2 deutlich werden. Für eine TIMS-Messung werden Probenmengen von etwa 100 mg benötigt, so daß die hiermit gemessenen Gehalte immer über einen gewissen Bereich gemittelt sind. Auch die Unsicherheit der Dichte in verschiedenen Zahnbereichen führt zu entsprechenden Fehlern der Urangelhaltsbestimmung mittels Spaltspuren.

Die Spaltspuren lassen klar erkennen, daß die Grenzen der Urankonzentrationen zwischen Schmelz und Dentin sowie Schmelz und Zement scharf sind. Die Spaltspuren auf dem Externdetektor zeigen geradezu ein Negativ-Bild der originalen Querschnittprobe. Mit den Spaltspurendichten der einzelnen Zahnbereiche kann eine Karte für die lokalen Urankonzentrationen angefertigt werden. Die Konzentrationen der verschiedenen Zahnbereiche zeigen eine große Variabilität sowohl innerhalb eines betrachteten Querschnittes als auch über die Länge eines Zahnes. Um für eine Zahnschmelzprobe eine fundierte dosimetrische Altersbestimmung durchführen zu können, muß direkt angrenzendes Dentin bzw. Zement für TIMS-Messungen beprobt werden.

Das Uran im Zahn ist vermutlich ausschließlich als Folge von nachträglicher Aufnahme vorhanden. Die rezente Probe enthält, verglichen mit fossilen Proben, so gut wie kein Uran. An Bruchstellen im Zahnschmelz fossiler Proben lassen sich erhöhte Urankonzentrationen feststellen, die mit der veränderten Oberflächenstruktur an solchen Stellen erklärbar sind. Die für Uranadsorption zur Verfügung stehende Oberfläche wird vergrößert, und im Bereich von Bruchstellen kann zudem Porenwasser besser eindringen (vgl. Kapitel 4.2.1).

Aus den Ergebnissen dieses Kapitels folgen wichtige Grundregeln, die bei der Präparation von Zahnschmelzproben für ESR- bzw. TIMS-Messungen zu beachten sind. Zunächst sollten die Bereiche des Zahnschmelzes, in denen offensichtliche Bruchstellen oder andere Beschädigungen vorliegen, für die Probenpräparation gemieden werden. Ebenfalls ist möglichst auf solche Bereiche zu verzichten, die „kontaminiert“ sind (erkennbar zum Beispiel durch Verfärbung (Grün & Invernati, 1985)). Dies ist jedoch nicht bei allen Proben möglich. Wichtig ist auch die sorgfältige Abtrennung von Dentin bzw. Zement, kleine Reste am Schmelz können gravierende Folgen für die TIMS-Konzentrationsbestimmung haben. Die für die ESR-Dosimetrie getroffene Annahme einer scharfen Grenze zwischen Schmelz und Dentin bzw. Zement ist durch die Spaltspurenuntersuchungen gerechtfertigt.

4.2 U/Th-Analysen an Zähnen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS)

Uran- und Thoriumgehalte wurden an Zahnschmelz, Dentin und Zement mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) gemessen. Diese Methode wird an der Forschungsstelle Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten der

Heidelberger Akademie der Wissenschaften erfolgreich unter anderem für die Altersbestimmung von Karbonaten oder Mangankrusten eingesetzt (zum Beispiel Frank, 1997; Bollhöfer, 1996; Neff, 2001). Das Prinzip der U/Th-Altersbestimmung ist in Kapitel 2.4 dargestellt, der Vorgang der chemischen Aufbereitung von Zahnproben für TIMS-Messungen ist in Anhang A3 beschrieben. Weitere Details zur Massenspektrometrie finden sich zum Beispiel in Bollhöfer (1996) oder Frank (1997), zur U/Th-Datierung in Ivanovich & Harmon (1992).

Uran- und Thorium-Messungen an Knochen oder Zähnen wurden bereits mit verschiedenen Methoden wie zum Beispiel Alpha-Spektrometrie, Neutronen-Aktivierungs-Analysen (NAA), TIMS oder Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) von verschiedenen Autoren durchgeführt (Rae et al., 1987; Grün & Taylor, 1996; Millard & Hedges, 1996). Hierbei zeigt sich, daß die für eine U/Th-Datierung notwendige Voraussetzung eines geschlossenen Systems für Knochen und Zähne normalerweise nicht erfüllt ist. Eine nachträgliche Uranaufnahme führt gemäß Millard & Hedges (1996) zu einer Altersunterschätzung von etwa 30 %.

In diesem Kapitel werden Uranaufnahmemodelle für Knochen und Zähne vorgestellt und mit gemessenen U- und Th-Gehalten in Zähnen verglichen. Eine Bestimmung von U/Th-Altern gemäß Gl. 2.23 und 2.24, d.h. unter Annahme eines geschlossenen Systems entsprechend einer initialen Uranaufnahme bei Deposition (sogenannter „early uptake“, s.u.), wird für Schmelz-, Dentin- und Zementproben durchgeführt und bewertet. U/Th-Analysen werden mit dem Ziel durchgeführt, eine kombinierte ESR- und U/Th-Datierung vornehmen zu können. Dies wird Gegenstand des Kapitels 5 sein.

4.2.1 Uranaufnahme-Modelle

Eine nachträgliche Uranaufnahme in Zahnschmelz wird von mehreren Autoren beschrieben (Grün & Invernati, 1985; Millard & Hedges, 1996). Es wurden verschiedene Versuche unternommen, den Aufnahme-prozeß mathematisch zu beschreiben, die einfachsten Annahmen hierfür sind die Grenzfälle: Sofortige und vollständige Aufnahme bei Deposition (early uptake), linear zunehmender Urangehalt über die Depositionszeit (linear uptake) oder ein erst kurz zurückliegendes Aufnahmeereignis (recent uptake).

Grün et al. (1988) haben ein Uranaufnahmmodell beschrieben, das folgende Kriterien erfüllt:

- 1) Die ursprüngliche Urankonzentration eines Zahnes ist null, d.h. $CU(0) = 0$.
- 2) Die Urankonzentration $CU(t)$ nimmt monoton zu, wobei der heute gemessene Wert CU_0 die maximale Konzentration darstellt.
- 3) Es muß sich für das Alter T der Probe der heute gemessene Wert ergeben, d.h. $CU(T) = CU_0$.

Damit kann eine phänomenologische Aufnahme-gleichung erstellt werden:

$$CU(t) = CU_0 [t/T]^{p+1} \quad (4.3)$$

mit

CU_0 : heute gemessene Urankonzentration

T : Alter der Probe

p : Aufnahmeparameter.

Die Grenzfälle early uptake und linear uptake werden mit dieser Gleichung beschrieben, wenn $p = -1$ bzw. $p = 0$ gewählt wird. Mit der Gl. 4.3 kann auch eine sublineare Aufnahme beschrieben werden, eventuelle Uranverluste können jedoch nicht berücksichtigt werden.

Millard & Hedges (1996) schlagen für die Beschreibung der Uranaufnahme in Knochen und Zahnkomponenten ein Diffusions-Adsorptions Modell vor. Uran migriert demnach als Komplex des Uranyl-Ions (UO_2^{2+}) in Knochen oder Zähne. Dies geschieht als kombinierter Prozeß von Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten und Adsorption an der Hydroxylapatit-Oberfläche. Für den Diffusions-Adsorptions Prozeß sind Faktoren wie Urankonzentration im Grundwasser, Abmessungen des Zahnes, Porosität und Diffusionskoeffizient bestimmend. Bei dem Sättigungsprozeß der Urankonzentration stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem im Wasser gelösten Uran und dem adsorbierten Uran ein. Ändert sich der Urangehalt des Grundwassers, wie es zum Beispiel bei Wechseln der Klimastadien denkbar wäre, so hat dies auch eine Änderung der adsorbierten Uranmenge zur Folge: Sinkt der Wasserurangehalt, so wird aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtes bereits adsorbiertes Uran wieder in Lösung gehen (Leaching), steigt dagegen der Urangehalt des Grundwassers, so hat dies eine Erhöhung der Adsorption zur Folge. Typischerweise hat die Aufnahme ein zur Mitte hin abnehmendes („U-förmiges“) Konzentrations-Profil zur Folge, bis überall der gleiche Wert erreicht wird. Findet bei Knochen mit homogenem U-Gehalt Leaching statt, so führt dies zu einem zu den Rändern hin abnehmenden („∩-förmigen“) Konzentrations-Profil. Millard & Hedges (1996) haben für Knochen entsprechende Profile nachgewiesen.

Millard & Hedges (1996) und Pike & Hedges (2001) definieren einen Diffusions-Adsorptions Koeffizienten, D/R , wobei D der Diffusionskoeffizient und R der unter anderem von der Porosität abhängige volumetrische Gleichgewichtskoeffizient ist. Der Wert von D/R für Schmelz liegt in der Größenordnung von 10^{-16} , D/R für Dentin beträgt etwa 10^{-13} (Pike & Hedges, 2001). Knochen, die von den Materialeigenschaften her mit Dentin und Zement vergleichbar sind, zeigen ab einem Alter von etwa 100 ka eine mehr oder weniger homogene Uranverteilung. Dies bedeutet, daß die Uranaufnahme innerhalb dieser Zeit geschieht, bei Schmelz ist der Prozeß bis zu vierzigmal langsamer. Es zeigt sich gemäß Millard & Hedges (1996), daß der Verlauf der Uranaufnahme bei Zahnschmelz irgendwo zwischen early und linear uptake einzuordnen ist. Die in Knochen und Zähnen enthaltenen organischen Komponenten und deren Verwitterungsprozeß spielen für den Diffusions-Adsorptions Vorgang keine Rolle.

Ebenso wie bei Knochen ergibt sich aus dem Modell ein theoretisches Urankonzentrations-Profil über den Querschnitt einer Schmelzlamelle, welches aber aufgrund der kleinen Abmessungen und den nötigen Probenmengen experimentell schwer nachweisbar ist (Pike & Hedges, 2001). Mit den Spaltspurenuntersuchungen konnte im

Zahn aus Achenheim (ca. 40 ka, Kapitel 5.2.1) ein solches Profil nicht beobachtet werden, der Zahn aus Wallertheim zeigte an verwitterten Schmelzpartien größere Mengen eindringenden Urans, jedoch nur von der an den Zement angrenzenden Seite.

Für die mathematische Beschreibung der Uranaufnahme bietet sich gemäß Ikeya et al. (1997) eine exponentielle Sättigungsfunktion (Gl. 4.4) an. Die Parameter U_0 (Sättigungsaktivität) und t_0 (Zeitkonstante), die von den oben genannten Faktoren abhängen, können von Probe zu Probe verschieden sein. Als Größenordnung für die Zeitkonstante ist gemäß Millard & Hedges (1996) bei Dentin ein t_0 von 20 - 50 ka und bei Schmelz von 800 - 2000 ka anzunehmen, wobei in Einzelfällen Abweichungen denkbar sind. Aufnahmeformelle wie early und linear uptake sind auch hier als Grenzfälle enthalten für $t_0 \ll t$ bzw. $t_0 \gg t$:

$$^{238}\text{U}(t) = ^{238}\text{U}_0 [1 - e^{-\lambda t}] \quad (4.4)$$

mit

U_0 : Sättigungsaktivität
 $\lambda = 1/t_0$: Aufnahmeparameter
 t_0 : Zeitkonstante.

Die zeitliche Entwicklung der Tochternuklide der Uranzerfallsreihe ist durch die Uranaufnahmefunktion ebenfalls festgelegt. Es ergeben sich gemäß Ikeya et al. (1997) die zeitabhängigen Aktivitäten von ^{234}U und ^{230}Th zu:

$$^{234}\text{U}(t) = ^{238}\text{U}(t) \cdot \left[\frac{1 - e^{-\lambda_{234}t}}{1 - e^{-\lambda t}} + \frac{r_0\lambda - \lambda_{234}}{\lambda_{234} - \lambda} \cdot \frac{e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_{234}t}}{1 - e^{-\lambda t}} \right] \quad (4.5)$$

bzw.

$$\begin{aligned} ^{230}\text{Th}(t) = ^{238}\text{U}(t) \cdot & \left[\frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{1 - e^{-\lambda t}} - \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \frac{e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}}{1 - e^{-\lambda t}} + \left(\frac{r_0\lambda - \lambda_{234}}{\lambda_{234} - \lambda} \right) \cdot \right. \\ & \left. \cdot \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda} \cdot \frac{e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_{230}t}}{1 - e^{-\lambda t}} - \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \frac{e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}}{1 - e^{-\lambda t}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

mit

r : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis
 $\lambda_{234}, \lambda_{230}$: Zerfallskonstanten von ^{234}U bzw. ^{230}Th .

Abb. 4.10 zeigt die Aktivitätsentwicklungen von ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th für ein geschlossenes System ohne nachträgliche Uranaufnahme sowie für Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 mit $t_0 = 20$ ka bzw. $t_0 = 100$ ka. Das initiale $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis ist jeweils 1,2. Die Aktivitäten von ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th zu einem Zeitpunkt t sind bei Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 gerade im Bereich bis 300 ka kleiner als die entsprechenden Aktivitäten bei einem geschlossenen System gemäß Gl. 2.23 und 2.24. Je größer die Zeitkonstante t_0 ist, desto größer fallen die Abweichungen der Aktivitäten von denen eines geschlossenen Systems aus.

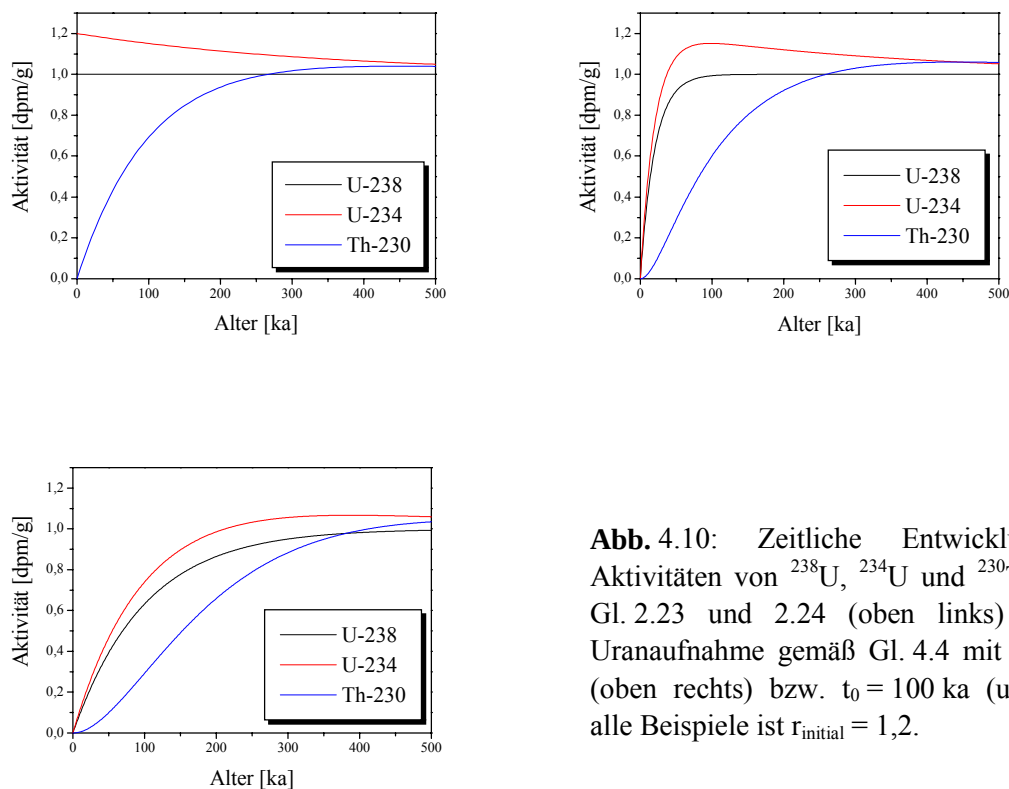


Abb. 4.10: Zeitliche Entwicklung der Aktivitäten von ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th gemäß Gl. 2.23 und 2.24 (oben links) und bei Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 mit $t_0 = 20$ ka (oben rechts) bzw. $t_0 = 100$ ka (unten), für alle Beispiele ist $r_{\text{initial}} = 1,2$.

Berechnet man für Proben, bei denen Uranaufnahme stattgefunden hat, U/Th-Alter gemäß Gl. 2.23 und 2.24, d.h. unter Annahme eines geschlossenen Systems, so unterschätzt man das Alter. Abb. 4.11 zeigt solche U/Th-Alter bei Uranaufnahme mit $t_0 = 20$ ka bzw. $t_0 = 100$ ka über einen Zeitraum von 500 ka. Die prozentuale Abweichung kann bei jungen Proben bis zu 50 % betragen. Je größer t_0 ist, desto stärker fällt die Abweichung über den gesamten datierbaren Zeitraum ins Gewicht. Für $t_0 = 100$ ka liegt die Abweichung anfangs bei 50 % und nimmt langsam auf etwa 30 % ab. Bei $t_0 = 20$ ka nimmt die Altersunterschätzung mit zunehmendem Alter prozentual schneller ab, bei einem Alter über 100 ka wird der Unterschied kleiner als 20 %.

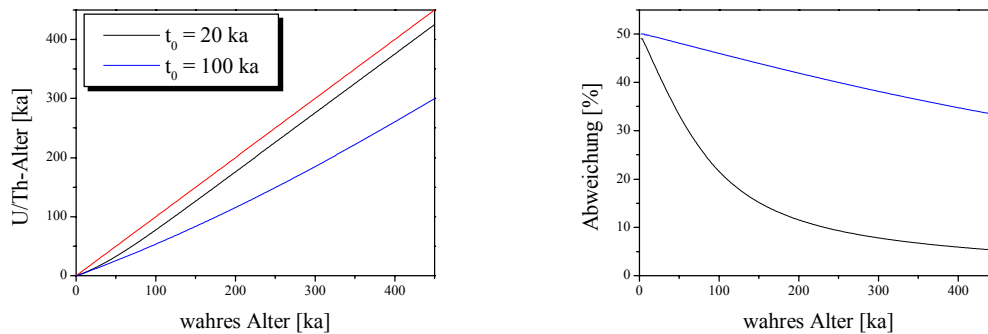


Abb. 4.11: U/Th-Alter von Proben mit Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 ($t_0 = 20$ ka bzw. $t_0 = 100$ ka), berechnet unter der Annahme eines geschlossenen Systems (Gl. 2.23 und 2.24) im Vergleich mit dem wahren Alter, $r_{\text{initial}} = 1,2$. Zusätzlich ist die 1:1-Gerade in rot eingezeichnet. Rechts ist die Abweichung der U/Th-Alter vom wahren Alter in Prozent dargestellt.

Die beschriebenen mathematischen Aufnahmemodelle berücksichtigen keine Uranabgabe- oder zusätzliche initiale Uranaufnahmeereignisse, die gemäß dem Diffusions-Adsorptions Modell von Millard & Hedges (1996) bei entsprechenden Änderungen der geochemischen Umgebungsbedingungen zu erwarten sind.

4.2.2 Uran- und Thorium-Gehaltsmessungen

4.2.2.1 ^{238}U -Gehalte

An Schmelz-, Dentin- und Zementproben verschiedener Zähne wurden TIMS-Messungen bezüglich des Uran- und Thoriumgehaltes durchgeführt. Es werden die mit Spaltspuren aufgezeigten Gradienten zwischen Schmelz, Dentin und Zement bestätigt. Prinzipiell läßt sich feststellen, daß Urangelhalte probenspezifisch sind. In den untersuchten Proben können bei Schmelz Urangelhalte bis zu $1,5 \mu\text{g/g}$ beobachtet werden. Typisch sind hier Werte von $0,2$ bis $1 \mu\text{g/g}$, ältere Proben weisen in der Regel etwas höhere Urangelhalte auf.

In Dentin und Zement sind höhere Urangelhalte zu finden als in Schmelz, die Unterschiede können bis zu zwei Größenordnungen umfassen. Zwischen Dentin und Zement gibt es bezüglich der Urangelhalte mit einigen Ausnahmen keine großen Unterschiede. Die Messungen an Dentin ergeben Urangelhalte bis zu $90 \mu\text{g/g}$, wobei die meisten Werte im Bereich bis $30 \mu\text{g/g}$ liegen. In Zement ist ein Spitzenwert von $130 \mu\text{g/g}$ zu beobachten, die meisten Werte streuen aber wie bei Dentin um $20 \mu\text{g/g}$. Abb. 4.12 zeigt die Urangelhalte in Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis des entsprechenden Zahnschmelzes (ermittelt gemäß Kapitel 3.6.3). Die Äquivalenzdosis sollte mit größer werdendem Alter sowie mit steigenden Urangelhalten zunehmen, es läßt sich aber bei den in dieser Arbeit vorgestellten Daten zwischen den Urangelhalten und der D_E keine direkte

Korrelation feststellen. Uranmessungen mittels ICP-MS an etwa 200 Schmelz- bzw. Dentinproben von Grün & Taylor (1996) zeigen jedoch eine leichte Korrelation zwischen Urangelalt und Äquivalenzdosis (Korrelationskoeffizient $r(\text{Schmelz}) = 0,66$ bzw. $r(\text{Dentin}) = 0,77$).

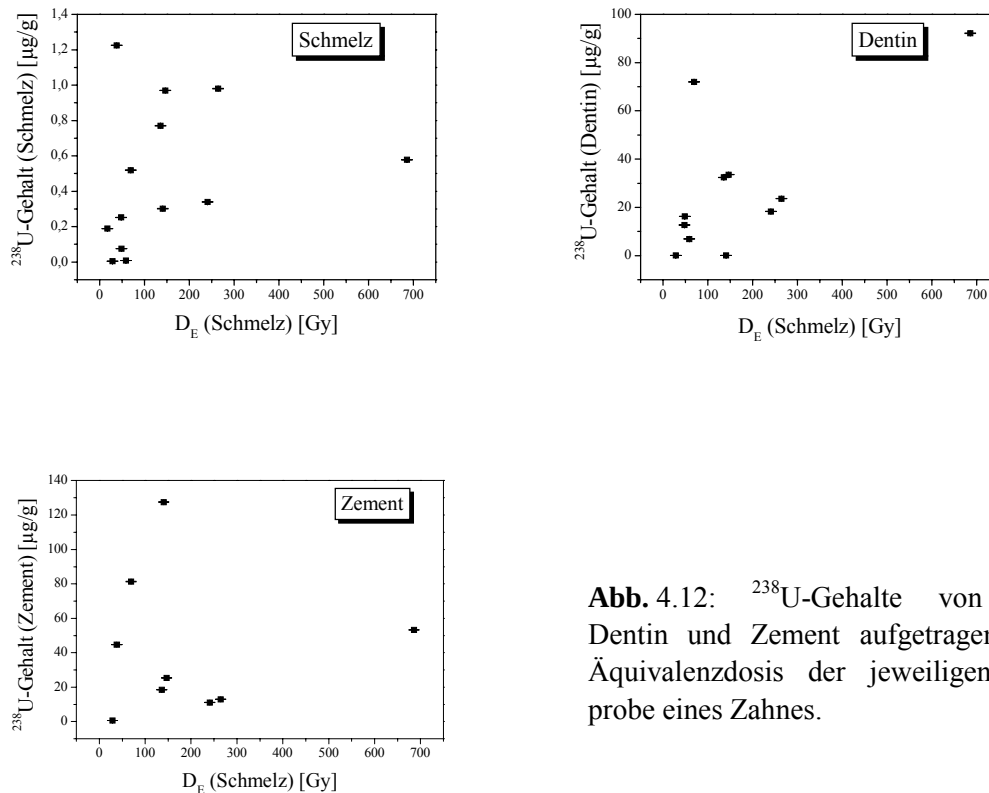


Abb. 4.12: ^{238}U -Gealte von Schmelz, Dentin und Zement aufgetragen über der Äquivalenzdosis der jeweiligen Schmelzprobe eines Zahnes.

Die Meßwerte in Abb. 4.12 zeigen deutlich, daß eine probenabhängige Uranaufnahme stattfindet, es sind zum Beispiel keine einheitlichen Sättigungswerte erkennbar. Proben verschiedener Herkunft zeigen bei den Urangelalten weniger eine zeitliche Abhängigkeit als vielmehr probenspezifische Unterschiede. Die Menge an Uran, die in einen Zahn mit der Zeit aufgenommen wird, ist von den in Kapitel 4.2.1 genannten Parametern abhängig. In Abb. 4.13 sind die Urangelalte von Dentin und Zement gegen den jeweiligen Gehalt einer Schmelzprobe des gleichen Zahnes aufgetragen, Abb. 4.14 zeigt die Gehalte von Dentin und Zement in Abhängigkeit voneinander. Bei einer starken Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen sollte sich eine Korrelation zeigen, da die äußeren Bedingungen jeweils gleich waren.

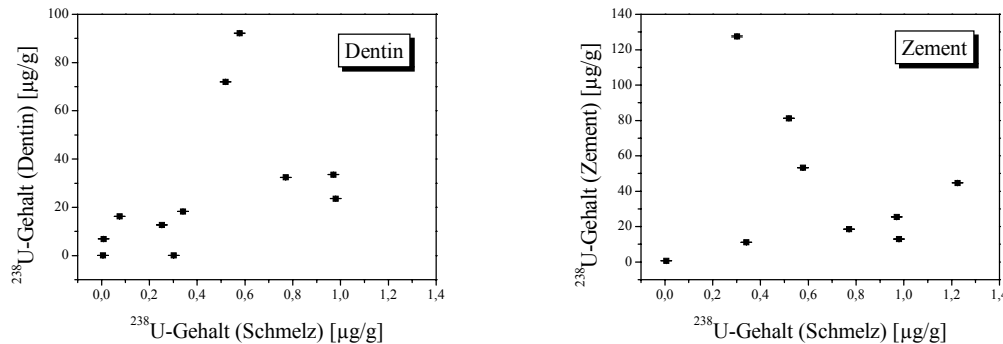


Abb. 4.13: Urangelhalte von Dentin und Zement aufgetragen gegen den Urangelhalt der jeweiligen Schmelzprobe.

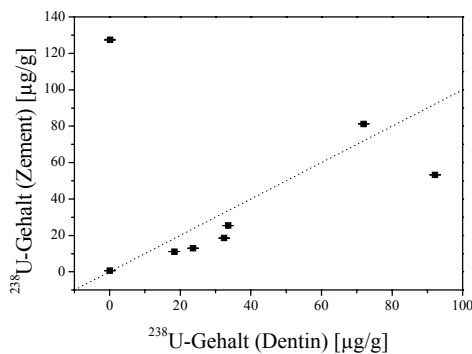


Abb. 4.14: Vergleich der Urangelhalte in Dentin und Zement. Zusätzlich ist die 1:1-Gerade eingezeichnet.

Zwischen den Urangelhalten in Schmelz und Dentin bzw. Zement ist kaum ein direkter Zusammenhang erkennbar. Es wären mehr Datenpunkte nötig, um gegebenenfalls „Ausreißer“ als solche identifizieren zu können. Die Urangelhalte von Dentin und Zement weisen weit mehr Ähnlichkeiten auf. Hier ist auf eine vergleichbare Uranaufnahme zu schließen. Es zeigt sich wie bei den Spaltspuren die Tendenz, daß der Urangelhalt in Dentin etwas größer ist als der in Zement. Offensichtlich spielen bei der Uranaufnahme die Materialeigenschaften von Schmelz, Dentin und Zement eine nicht zu vernachlässigende Rolle, es sind nicht nur die äußeren Bedingungen entscheidend.

4.2.2.2 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis

Neben dem ^{238}U -Gehalt bzw. der ^{238}U -Aktivität wird auch der entsprechende Wert des ^{234}U -Isotops gemessen. Es wird bei U/Th-Untersuchungen in der Regel das Aktivitätsverhältnis von ^{234}U und ^{238}U angegeben:

$$r = {}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U} \quad (4.7)$$

oder die Abweichung der ${}^{234}\text{U}$ -Aktivität von der ${}^{238}\text{U}$ -Aktivität in der Delta-Notation:

$$\delta^{234}\text{U} = \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (4.8)$$

Der Wert des Aktivitätsverhältnisses r in den untersuchten Proben hängt davon ab, welcher ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ -Wert im Porenwasser, aus dem Uran aufgenommen wird, vorliegt. Normalerweise ist bei gelöstem Uran im Grundwasser ein Wert $r > 1$ zu beobachten. Durch Alpha-Rückstoß-Energie beim Zerfall von ${}^{238}\text{U}$ in ${}^{234}\text{U}$ wird die Gitterbindung des ${}^{234}\text{U}$ geschwächt, wodurch ${}^{234}\text{U}$ bevorzugt aus Gesteinen herausgelöst wird. Deshalb findet man bei sekundär eingebautem Uran meist ein $r > 1$. In Gesteinen, aus denen Uran herausgelöst wurde, ist demgemäß $r < 1$. Bei Proben mit Altern von mehr als 1000 ka stellt sich wieder ein Aktivitätsgleichgewicht zwischen ${}^{238}\text{U}$ und ${}^{234}\text{U}$ ein. Findet jedoch ein permanenter Austausch von Uran mit dem Porenwasser statt, stellt sich bei dem Aktivitätsverhältnis r ein von eins abweichender Gleichgewichtswert ein.

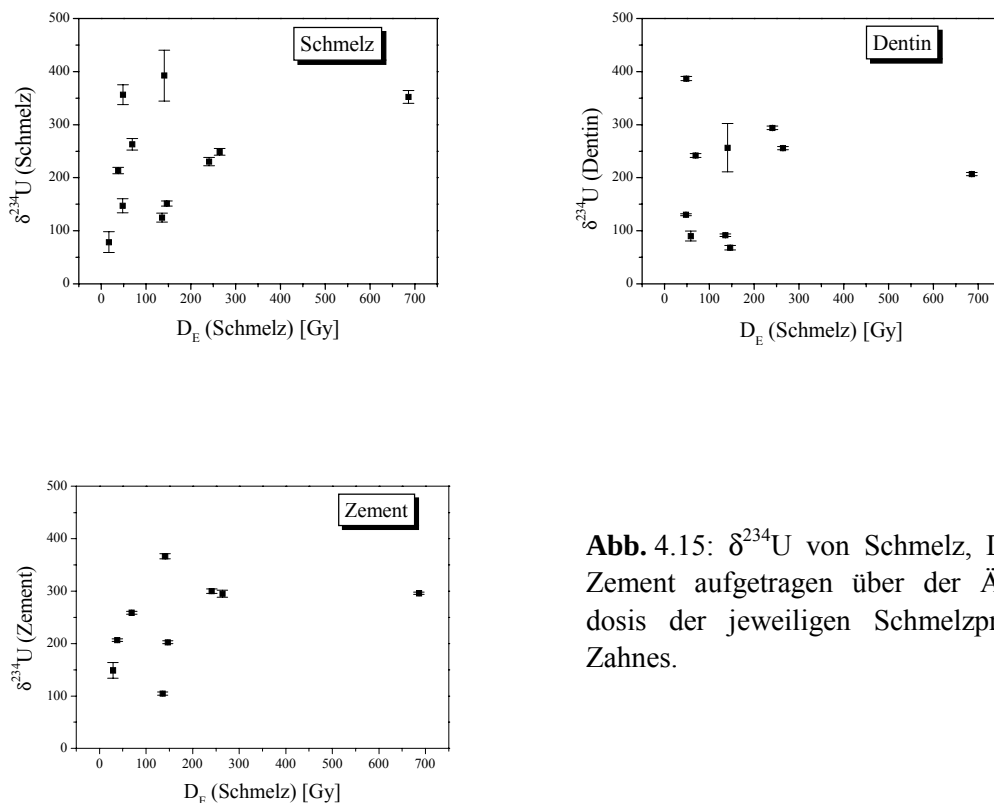


Abb. 4.15: $\delta^{234}\text{U}$ von Schmelz, Dentin und Zement aufgetragen über der Äquivalenzdosis der jeweiligen Schmelzprobe eines Zahnes.

Abb. 4.15 zeigt die gemessenen Aktivitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis D_E . Die D_E wird hier als unabhängige Größe gewählt, da sie im

Gegensatz zu Altersangaben für alle bearbeiteten Proben verfügbar ist. Dies ist keine optimale Lösung, weil die Äquivalenzdosis aufgrund ihrer Abhängigkeit von Urankonzentrationen in Sediment und Probe (Kapitel 5) nicht linear in ein Alter umgerechnet werden kann. Aufgrund fehlender Sedimente bei vielen Fundstellen ist die gewählte graphische Darstellung jedoch der beste Kompromiß. Es muß dabei beachtet werden, daß Proben mit einer kleineren D_E möglicherweise ein größeres Alter haben.

Die gemessenen Werte von $\delta^{234}\text{U}$ liegen zwischen 100 und 400, bei großen Werten der D_E ist keine signifikante Abnahme erkennbar. Bei einer angenommenen exponentiell sättigenden Uranaufnahme hängt der heute gemessene Wert vom initialen $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Wert sowie den Parametern U_0 und t_0 (Gl. 4.4) ab. Abb. 4.16 zeigt beispielhaft den $\delta^{234}\text{U}$ -Verlauf für $t_0 = 20$ ka bzw. 100 ka und $\delta^{234}\text{U}_{\text{initial}} = 200$.

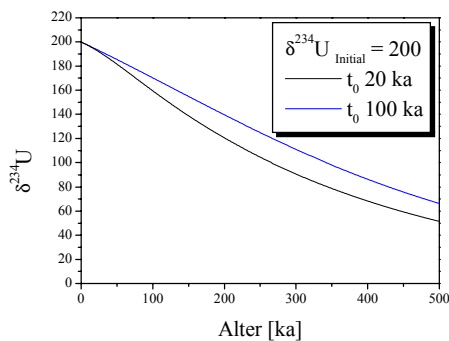


Abb. 4.16: Zeitliche Entwicklung von $\delta^{234}\text{U}$ bei Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 für $t_0 = 20$ ka und $t_0 = 100$ ka.

Da der initiale $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Wert der bearbeiteten Proben nicht bekannt ist, kann nicht entschieden werden, ob die Werte in Abb. 4.15 mit dem Aufnahmemeßmodell gemäß Gl. 4.4 in Übereinstimmung sind. Die Tatsache, daß für alle Proben in Schmelz, Dentin und Zement stets $r > 1$ gemessen wird, ist jedoch ein Hinweis darauf, daß es sich bei Zähnen um offene Systeme handelt. Dies hat zur Folge, daß ein ständiger Uran-Austausch mit dem Porenwasser stattfinden kann, wodurch sich ein $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Gleichgewichtswert einstellt.

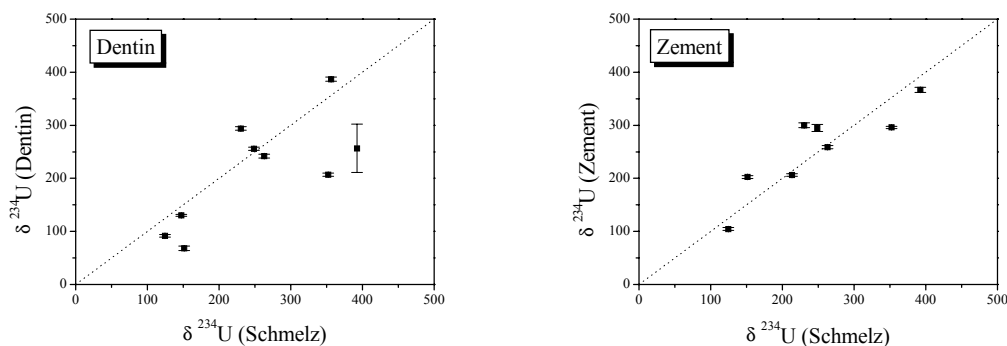


Abb. 4.17: Vergleich der $\delta^{234}\text{U}$ -Werte von Dentin und Zement mit denen von Schmelz. Zusätzlich ist die 1:1-Gerade eingezeichnet.

Sind Zähne offene Systeme, dann sollten die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Werte von Schmelz, Dentin und Zement übereinstimmen. Abb. 4.17 zeigt den Vergleich der Werte in Dentin und Zement mit denen in Schmelz, wobei zusätzlich die 1:1-Gerade eingezeichnet ist. Die $\delta^{234}\text{U}$ -Werte von Zement und Schmelz zeigen eine gute Korrelation, bei Dentin sind zwar größere Abweichungen zu erkennen, eine Korrelation kann trotzdem festgestellt werden. Aufgrund der Korrelation der $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Werte in Schmelz, Dentin und Zement, die alle größer als eins sind, wird vermutet, daß ein ständiger Uranaustausch zwischen adsorbierter und gelöster Phase stattfindet und Zähne generell als offene Systeme betrachtet werden müssen.

4.2.2.3 Thoriumgehalte

Thorium ist ein sehr partikelreaktives Element und ist deshalb geochemisch nicht mobil. Es werden stets die zwei verschiedenen Thorium Isotope ^{232}Th und ^{230}Th gemessen. ^{232}Th ist das Anfangsnuklid der natürlichen Thorium-Zerfallsreihe, ^{230}Th ist das Tochternuklid von ^{234}U .

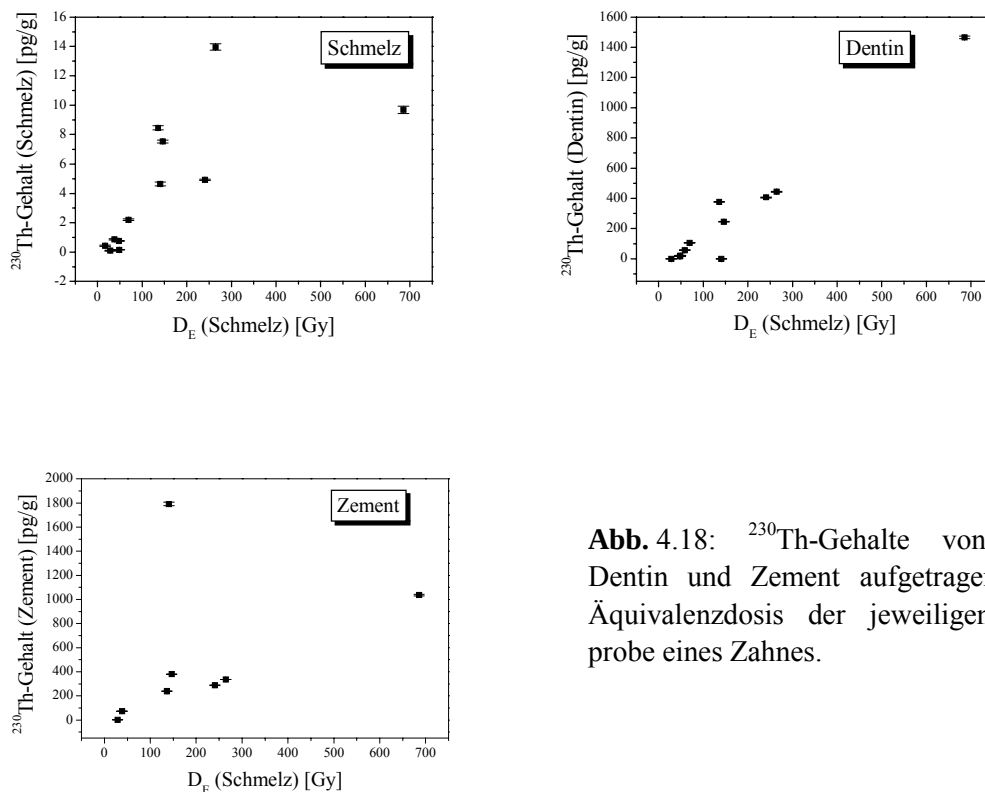


Abb. 4.18: ^{230}Th -Gehalte von Schmelz, Dentin und Zement aufgetragen über der Äquivalenzdosis der jeweiligen Schmelzprobe eines Zahnes.

In Schmelzproben ist kein ^{232}Th , das als Indikator für Verunreinigung genutzt werden kann, enthalten. In einigen Dentin- und Zementproben konnte zum Teil ^{232}Th in geringen Mengen nachgewiesen werden. Der ^{230}Th -Gehalt sollte mit zunehmendem Alter, abhängig vom Urangehalt, größer werden. Abb. 4.18 zeigt die gemessenen ^{230}Th -Gehalte in

Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis D_E der Proben. Es ist erkennbar, daß der ^{230}Th -Gehalt in Schmelz, Dentin und Zement mit zunehmender D_E ansteigt. Die Menge an ^{230}Th , die jeweils durch radioaktiven Zerfall entstanden ist, hängt sowohl vom Alter als auch vom Urangehalt der Probe ab, da ^{230}Th im Zahn ausschließlich durch Zerfall von ^{234}U produziert wird. In der rezenten Zahnprobe ist kein Thorium nachweisbar.

Da Thorium aufgrund seiner Partikelreaktivität als immobil betrachtet werden kann, wird das gesamte Thorium, das in dem Zahn entstanden ist, auch dort verbleiben. Im Thoriumgehalt ist somit die Altersinformation über den Zahn gespeichert, wobei die „U/Th-Uhr“ durch Aufnahme bzw. Abgabe von Uran verstellt werden kann.

4.2.3 U/Th-Alter

Da es sich bei Zähnen um offene Systeme handelt, sind U/Th-Alter mit großer Vorsicht zu betrachten. Aus den gemessenen Konzentrationen bzw. Aktivitäten der Schmelz-, Dentin- und Zementproben wurden trotzdem unter der Annahme eines geschlossenen Systems (early uptake) gemäß Gl. 2.23 und 2.24 U/Th-Alter bestimmt. Abb. 4.19 zeigt die Alter in Abhängigkeit von der Äquivalenzdosis D_E der Schmelzprobe des jeweiligen Zahnes.

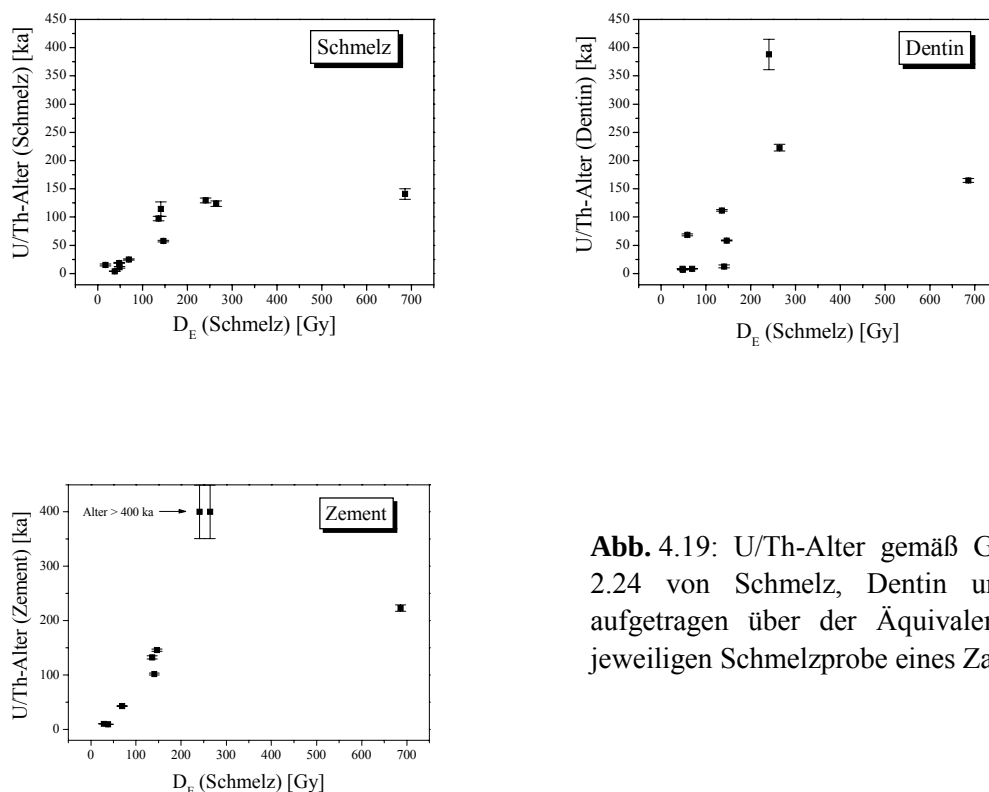


Abb. 4.19: U/Th-Alter gemäß Gl. 2.23 und 2.24 von Schmelz, Dentin und Zement aufgetragen über der Äquivalenzdosis der jeweiligen Schmelzprobe eines Zahnes.

Die U/Th-Alter der Proben nehmen mit steigender D_E zu. Im Fall einer Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 handelt es sich um Mindestalter. Bei Dentin und Zement sind jedoch auch offensichtliche Altersüberschätzungen feststellbar. Als Beispiel sei die Probe in Abb. 4.19 mit einer Äquivalenzdosis $D_E = 240$ Gy (Probe G08) und einem Alter > 400 ka (Zement) bzw. 388 ka (Dentin) genannt. Allein die Dosis, die aus dem Urangehalt in Dentin und Zement in einer Zeitspanne von 400 ka resultiert, wäre weit größer als die Äquivalenzdosis (vgl. Kapitel 5.2.2). Demgemäß muß die Probe jünger sein als für Zement und Dentin berechnet, was nur durch Uranverlust erklärbar ist. Dies bedeutet, daß U/Th-Alter von Zähnen grundsätzlich nur als Richtwerte anzusehen sind. Sie können auch nicht als Mindestalter betrachtet werden, da Uranverluste nicht ausgeschlossen werden können.

Abb. 4.20 und 4.21 zeigen den Vergleich der U/Th-Alter der drei Phasen Schmelz, Dentin und Zement. Prinzipiell sollten die Alter übereinstimmen, sie zeigen aber nur bedingt eine Korrelation. Die drei Phasen eines Zahnes ergeben zumeist nicht das gleiche U/Th-Alter, große Unterschiede sind durch Aufnahme- oder Abgabeereignisse zu erklären. Aus dem Vergleich der U/Th-Alter von Schmelz, Dentin und Zement ergeben sich Hinweise darauf, ob bei einem Zahn signifikante Uranverluste stattgefunden haben.

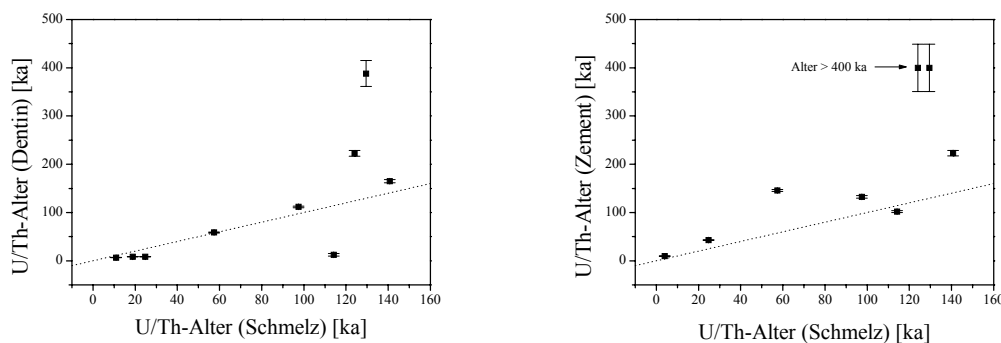


Abb. 4.20: U/Th-Alter von Dentin und Zement verglichen mit denen der entsprechenden Schmelzprobe. Zusätzlich ist die 1:1-Gerade eingezeichnet.

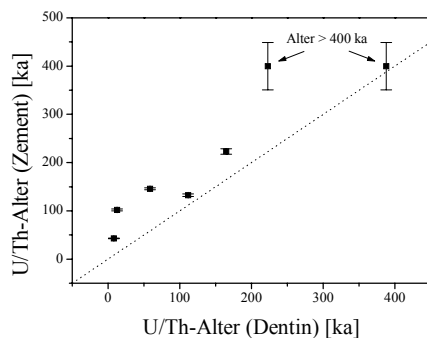


Abb. 4.21: Vergleich der U/Th-Alter von Dentin und Zement. Zusätzlich ist die 1:1-Gerade eingezeichnet.

Für Zahnschmelzproben können keine offensichtlichen U/Th-Altersüberschätzungen festgestellt werden. Ggesetzt den Fall, daß Schmelz von Verlustereignissen weitgehend verschont bleibt, können die U/Th-Alter als Mindestalter betrachtet werden. Es wurde versucht, eine Abschätzung des maximalen Uranverlustes bei Zement und Dentin zu bestimmen. Hierfür wurden Proben herangezogen, bei denen U/Th-Alter einen Hinweis auf Uranverluste geben. Unter der Annahme, daß das U/Th-Alter von Schmelz ein Mindestalter ist, wird berechnet, welche Urangelhalte in Zement bzw. Dentin nötig wären, damit sich das gleiche Alter wie für Schmelz ergibt. Dies wird mit dem gemessenen Wert verglichen. Der tatsächliche Uranverlust wird einen anderen Wert haben, da das U/Th-Alter von Zahnschmelz als Referenz nicht dem wahren Alter entspricht. Mit den Werten der Probe G08 aus Gramat läßt sich abschätzen, daß der Zement bis zu 40 % an Uran verloren hat, bei Dentin ist der Verlust mit maximal 29 % geringer. Es ist deutlich erkennbar, daß Zement mehr von der Uranabgabe betroffen ist als Dentin. Die Abschätzungen zeigen die Möglichkeit der Remobilisierung von Uran, das schon in Zement oder Dentin adsorbiert war. Offen bleibt der Zeitpunkt der Uranabgabe.

4.2.4 Bewertung der U/Th-Untersuchungen

Uran- und Thorium-Konzentrationen von Zahnschmelz, Dentin und Zement können mittels Thermionen-Massenspektrometrie äußerst präzise gemessen werden. Die hierfür notwendige Probenpräparation und das chemische Trennverfahren (Anhang A3) sind für Zahnproben geeignet. Bei den gemessenen Gehalten handelt es sich stets um lokale Werte, Spaltspuren-Analysen haben die Variabilität der Urangelhalte innerhalb eines Zahnes gezeigt.

Prinzipiell muß von einer nachträglichen Uranaufnahme ausgegangen werden, eine sättigende Aufnahmefunktion kann zur Beschreibung angenommen werden. Für alle fossilen Zahnproben zeigt sich, daß der Sättigungswert des Urangelhaltes von Schmelz um Größenordnungen kleiner ist als der von Dentin bzw. Zement. Dentin und Zement können bezüglich der Uranaufnahme als ähnlich betrachtet werden, wohingegen Schmelz offensichtlich aufgrund abweichender Materialeigenschaften (Koeffizient D/R) eine Sonderstellung einnimmt. Die Sättigungswerte von Dentin und Zement sind ebenfalls ähnlich, wobei der von Dentin etwas größer ist. Da Zement die äußerste Schicht eines Zahnes darstellt, geschieht die Uranaufnahme in Zement am schnellsten, er ist aber auch am ehesten von Leaching betroffen. In Schmelz ist die Uranaufnahme deutlich langsamer, Spaltspurenuntersuchungen verdeutlichen bei einer 40 ka alten Probe enorme Konzentrationsgradienten zwischen Schmelz und den anderen Zahnbereichen. Aufgrund der Abhängigkeit der Uranaufnahme von verschiedenen Parametern (Kapitel 4.2.1) ist diese schwer mit einem einfachen Modell zu beschreiben. Aus den vorgestellten Meßdaten läßt sich keine Systematik der Uranaufnahme ableiten.

Da es sich bei einem Zahn um ein offenes System handelt, ist eine U/Th-Altersbestimmung nicht möglich. Das U/Th-Alter kann durch die unbekannte Urangeschichte stark verfälscht sein; es kann gezeigt werden, daß die U/Th-Alter innerhalb eines Zahnes bei Schmelz, Dentin und Zement stark variieren. Bei Schmelz kann unter

Umständen aus dem U/Th-Alter auf ein Mindestalter geschlossen werden, in der Regel handelt es sich bei den U/Th-Altern von Zahnproben eher um Richtwerte.

Für die kombinierte Anwendung von U/Th-Messungen mit der ESR-Datierung muß genutzt werden, daß die heute in Schmelz, Dentin und Zement enthaltene Menge an Thorium ausschließlich aus dem aufgenommenen Uran während der Lagerungsdauer entstanden ist. Thorium verbleibt auch bei Uranverlusten im Zahn und wird als relevante Größe für die Modellierung der zeitabhängigen Dosisleistung verwendet (Kapitel 5.2).

Kapitel 5

Kombinierte ESR- und U/Th-Datierung

Die ESR-Altersbestimmungsmethode basiert auf zwei Säulen. Zum einen muß mittels einer Signalwachstumskurve aus dem natürlichen ESR-Signal in Zahnschmelz auf die Äquivalenzdosis geschlossen werden (Kapitel 3). Zum anderen muß für eine Altersbestimmung die (zeitabhängige) Dosisleistung, die sich aus der natürlichen Strahlungsexposition ergibt, für die Zahnschmelzprobe bestimmt werden.

In diesem Kapitel sollen die für eine Datierung relevanten Aspekte der Dosimetrie an Zahnschmelz vorgestellt werden. Es wird ein Modell zur kombinierten Anwendung von U/Th-Messungen und ESR-Datierung vorgestellt, welches hier zur Datierung von Equidenzähnen aus archäologischen Fundstellen benutzt wird.

5.1 Dosimetrie an Equidenzähnen

5.1.1 Strahlungsquellen

Die Bestimmung einer Äquivalenzdosis D_E mittels ESR ist in Kapitel 3 dargestellt. Die für das ESR-Datierungssignal verantwortlichen Radikale entstehen durch den Einfang von Elektronen in Fehlstellen, womit ein Teil der absorbierten Energie im Festkörper gespeichert wird. Der Zahnschmelz wirkt also als Dosimeter. Für eine Datierung muß die im Zahnschmelz wirksame natürliche Strahlung bekannt sein. Es wird in der Regel zwischen interner und externer Strahlung unterschieden. Die interne Strahlung folgt aus den Radionukliden im Zahnschmelz selbst und besteht hauptsächlich aus α - und β -Strahlung, aufgrund der Abmessungen der Zahnschmelzlamelle muß keine interne γ -Strahlung berücksichtigt werden. Die Quellen für externe Strahlung sind der restliche Zahn, das Sediment und die Höhenstrahlung.

Die neben dem ^{40}K -Isotop für ESR-Datierungen relevanten Radionuklide stammen aus den ^{232}Th -, ^{238}U - und ^{235}U -Zerfallsreihen. Bei den Uran-Zerfallsreihen sind im Zahn Ungleichgewichte aufgrund der Uranaufnahme zu berücksichtigen. Radonverluste werden vernachlässigt, da selbst Verluste bis zu 70 % im Dentin nur einen Einfluß von etwa 5 % auf die ESR-Alter zeigen (Bahain et al., 1992). Die aus den jeweiligen Konzentrationen der

radioaktiven Isotope resultierenden Dosisleistungen für eine homogene Matrix werden gemäß Adamiec & Aitken (1998) bestimmt.

Die Konzentration von Kalium in Sedimenten liegt meist im Prozentbereich, und hat eine dementsprechende Dosisleistung aus β - und γ -Strahlung zur Folge. In Zähnen selbst ist mit 0,04 % eine vernachlässigbare Menge Kalium enthalten (Driessens & Verbeeck, 1990). Die β -Strahlung von ^{87}Rb wird bei der Bestimmung der Dosisleistung im Fall von Zahnschmelzproben vernachlässigt. Aufgrund der geringen Reichweite wird die ^{87}Rb -Strahlung aus dem Sediment im Zahnzement vollständig absorbiert. In Zähnen kann aufgrund eines ungefähren Konzentrationsverhältnisses von K zu Rb mit einem Wert von etwa 200:1 (Warren, 1978) die ^{87}Rb -Dosisleistung (je 1 % K 0,019 Gy/ka) vernachlässigt werden. Auch die Dosisleistung aus ^{14}C ist vernachlässigbar.

Abhängig von der Fundstelle muß Höhenstrahlung berücksichtigt werden. Ihre Stärke wird beeinflusst durch die geographische Lage sowie die Mächtigkeit der überlagernden Sediment- bzw. Gesteinsschicht. Zum Beispiel muß die Höhenstrahlung in Höhlen normalerweise nicht berücksichtigt werden. Es kann gemäß Prescott & Stephan (1982) mit folgenden Werten gerechnet werden: An der Erdoberfläche bei einer geographischen Breite größer als 40° beträgt die Dosisleistung der Höhenstrahlung etwa $280 \mu\text{Gy/a}$. Die weiche Komponente hiervon wird von einer 0,5 m mächtigen Bodenschicht vollständig absorbiert. In 1 m Tiefe beträgt die Dosisleistung noch etwa $150 \mu\text{Gy/a}$. Die weitere Abschwächung der harten Komponente im Boden kann mit etwa 8,5 % je 100 g/cm^2 angenommen werden. Es ist demnach wichtig, die Art des Bodens einer Fundstelle für die Bestimmung der Dichte zu kennen. Ebenfalls muß bei einem Fund seine Tiefe im Boden bekannt sein. Eine mögliche Variation der Bedeckung einer Fundstelle während der Lagerungsdauer führt ebenso wie eine Änderung der Höhenstrahlung in der Vergangenheit zu einer größeren Unsicherheit der Höhenstrahlungs-Dosisleistung.

Die Energie radioaktiver Strahlung wird durch Wasser stärker absorbiert als durch Sediment bzw. einen Zahn. Ist in Sedimenten Wasser enthalten, so ist die Abschwächung stärker als für trockene Sedimente. Dies wird durch einen Wasserkorrekturfaktor berücksichtigt, wobei Wassergehalte über 5 % relevant sind. Gemäß Aitken (1985) läßt sich der Einfluß des Wassergehaltes auf die Dosisleistung folgendermaßen beschreiben:

$$\dot{D} = \dot{D}_{\alpha,\beta,\gamma} \frac{1}{1 + H_{\alpha,\beta,\gamma} \cdot W} \quad (5.1)$$

Hierbei ist W der trockene Wassergehalt, d.h. die Masse des Wassers pro Masse trockenen Sedimentes bzw. Zahnes:

$$W = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Sediment, trocken}}} \quad (5.2)$$

mit

$\dot{D}_{\alpha,\beta,\gamma}$: Dosisleistung für α -, β -, γ -Strahlung ohne Wasserabschwächung

$H_{\alpha,\beta,\gamma}$: Abschwächungsfaktor für α -, β -, γ -Strahlung ($H_{\alpha} = 1,49$; $H_{\beta} = 1,25$; $H_{\gamma} = 1,14$).

5.1.2 Geometrische Betrachtungen

Je nach Art der Strahlung muß den Reichweiten entsprechend externe Strahlung aus dem Umgebungssediment und den angrenzenden Zahnkomponenten berücksichtigt werden. Abb. 5.1 zeigt den Querschnitt eines Zahnes mit den geometrischen Vereinfachungen zur Berechnung der Abschwächung radioaktiver Strahlung.

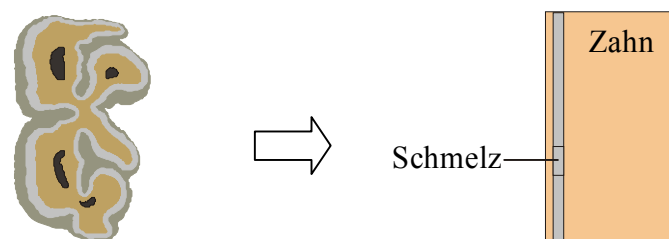


Abb. 5.1: Zahnquerschnitt mit der geometrischen Vereinfachung der Zahnschmelzlamelle.

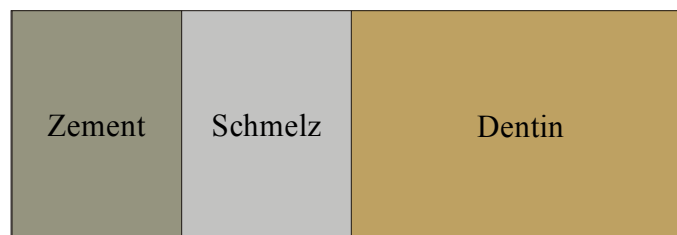


Abb. 5.2: Ausschnitt der Zahnschmelzlamelle mit angrenzender Dentin- bzw. Zementschicht (planare Geometrie).

Die einzelnen Anteile aus Sediment, Dentin und Zement an der gesamten externen Dosisleistung müssen aus der Geometrie und den Abschwächungsfaktoren für die verschiedenen Strahlungsarten bestimmt werden. Als Vereinfachung wird hierbei die skizzierte planare Geometrie für die Schmelzlamelle und die angrenzenden Schichten vorausgesetzt. Es findet eine Unterteilung in Schmelz (interne Strahlung) sowie direkt angrenzende Zement- bzw. Dentinschicht, restlicher Zahn und Sediment statt. Aufgrund der Reichweiten müssen jeweils folgende Strahlungskomponenten berücksichtigt werden:

- Sediment : γ -Strahlung, je nach Zementdicke auch β -Strahlung
- gesamter Zahn : γ -Strahlung
- Dentin bzw. Zement : β -Strahlung

- Schmelz : α -Strahlung, β -Strahlung

Es folgt eine Betrachtung der einzelnen Strahlungskomponenten und der daraus folgenden Dosisleistungen im Zahnschmelz.

5.1.3 Alpha-Strahlung

Beim α -Zerfall handelt es sich um monoenergetische Strahlung. Die maximale Reichweite von α -Strahlung der Nuklide der U- und Th-Zerfallsreihen in Festkörpern mit Dichten von 2 - 3 g/cm³ beträgt etwa 20 μ m. Die externe α -Strahlung muß nicht berücksichtigt werden, wenn von der Schmelzlamelle eine äußere, jeweils an Zement bzw. Dentin angrenzende Schicht mit einer Dicke von 50 - 100 μ m (d1 und d2 in Abb. 5.3) abgetrennt wird. Die interne α -Strahlung wird vollständig vom Schmelz absorbiert. Somit kann die interne α -Dosisleistung gemäß Adamiec & Aitken (1998) aus den Radionuklidgehalten von Zahnschmelz, der als infinite Matrix betrachtet wird, berechnet werden.

Gemäß Kapitel 2.2.4 muß die α -Effektivität in Zahnschmelz mit einem Faktor von $k_\alpha = 0,13 \pm 0,02$ (Grün & Katzenberger-Apel, 1994) berücksichtigt werden. Der Wassergehalt in Schmelz mit Werten von bis zu 3 % (Driessens & Verbeeck, 1990) kann in der Regel vernachlässigt werden (Blackwell et al., 1992).

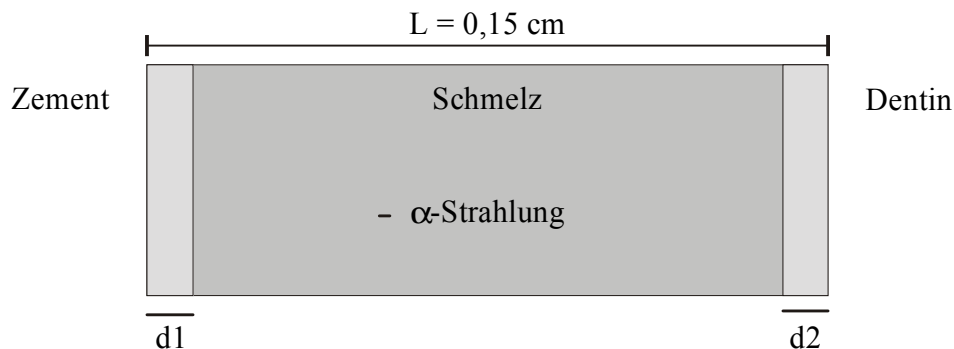


Abb. 5.3: Ausschnitt der Schmelzlamelle mit entfernten äußeren Schichten d1 und d2.

5.1.4 Beta-Strahlung

Für β -Strahlung ist ein kontinuierliches Energiespektrum charakteristisch, das je nach Emittent eine spezifische maximale Energie aufweist. Für das Energiespektrum kann eine mittlere Energie angegeben werden. Die kontinuierliche Energieverteilung erschwert eine einfache Kalkulation der aus β -Strahlung in einem Festkörper absorbierten Dosis. Als Faustregel gilt, daß die Reichweite von β -Strahlung in Zahnschmelz etwa 2 mm beträgt. Eine vereinfachte Betrachtung der β -Absorption ist mittels der sogenannten „One-Group“-Theory (O'Brien et al., 1964) möglich. Hierbei wird für eine β -Strahlungsquelle eine monoenergetische Strahlung angenommen, wobei die mittlere Energie der Verteilung

gewählt wird. Für diese kann ein Absorptionskoeffizient μ und damit die Abschwächung bestimmt werden. Prestwich et al. (1997) haben die One-Group-Theory für planare Geometrien, wie sie für Zahnschmelz vorausgesetzt werden, angewandt. Der große Vorteil dieser Näherung ist, daß sie relativ einfach in die Berechnung der Dosisleistungen zu integrieren ist und eine flexible Handhabung ermöglicht. Ein Vergleich mit β -Dosisleistungen, die sich aus Monte-Carlo-Berechnungen ergeben, zeigt bei den relevanten Dimensionen (bis 2 mm Reichweite) kaum Abweichungen zwischen den beiden Methoden (Brennan et al., 1997). Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde deshalb die One-Group-Theory genutzt.

Es wird nun die Abschwächung der als monoenergetisch angenommenen β -Strahlung für den Fall der planaren Geometrie dargelegt. Eine an die Schmelzlamelle grenzende homogene Schicht a (zum Beispiel Zement) wird als Strahlungsquelle betrachtet. Die Dosisleistung in einem Punkt der homogenen Matrix bei unendlicher Ausdehnung sei $\dot{D}_{0,a}$. Bei planarer Geometrie ist die Dosisleistung für eine angrenzende Schicht direkt an der Grenze $0,5 \cdot \dot{D}_{0,a}$. Die Dosisleistung in der angrenzenden Schicht nimmt mit der Entfernung von der Quellschicht ab, gemäß:

$$\dot{D}(x) = 0,5 \dot{D}_{0,a} e^{-\mu x} \quad (5.3)$$

mit

μ : Absorptionskoeffizient, wobei μ unterschiedlich ist für verschiedene Betastrahler.

Im konkreten Fall wird eine planare Schicht der Dicke L (Schmelz) mit zwei angrenzenden Bereichen a und b (Zement bzw. Dentin) betrachtet. Die in der Schicht (Schmelz) effektive externe Dosisleistung aus a ergibt sich zu (Bezeichnungen gemäß Abb. 5.3):

$$\begin{aligned} \dot{D}_{\text{extern, a}} &= \frac{1}{L - d_1 - d_2} \int_{d_1}^{L-d_2} \dot{D}(x) dx \\ &= 0,5 \frac{\dot{D}_{0,a}}{\mu(L - d_1 - d_2)} (e^{-\mu d_1} - e^{-\mu(L-d_2)}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

mit

L : Dicke der Schmelzlamelle

d1 : Dicke der entfernten Schmelzschicht, angrenzend an Bereich a (Zement)

d2 : Dicke der entfernten Schmelzschicht, angrenzend an Bereich b (Dentin)

$\dot{D}_{0,a(b)}$: Dosisleistung der infiniten Matrix, Bereich a (b).

Analog wird die Dosisleistung im Schmelz aus Schicht b bestimmt. Für den Fall, daß $d_1 = d_2 = d$ gilt, wird im Schmelz folgender Anteil Φ der infiniten externen Dosisleistung absorbiert:

$$\Phi_{\text{Schmelz, extern}} = \frac{1}{\mu(L-2d)} (e^{-\mu d} - e^{-\mu(L-d)}) \quad (5.5)$$

Der effektive Anteil der internen Dosisleistung ist demnach:

$$\Phi_{\text{Schmelz, intern}} = 1 - \Phi_{\text{Schmelz, extern}} \quad (5.6)$$

und die interne Dosisleistung kann bestimmt werden gemäß:

$$\dot{D}_{\text{Schmelz, intern}} = \Phi_{\text{Schmelz, intern}} \dot{D}_{\text{Schmelz, 0}} \quad (5.7)$$

mit

$\dot{D}_{\text{Schmelz, 0}}$: Dosisleistung der infiniten Matrix (Schmelz).

Es muß für die beiden angrenzenden Bereiche a und b jeweils die Dosisleistung $\dot{D}_0$ bestimmt werden. Bei einer Ausdehnung der Schicht, die größer als 2 mm ist, kann hierfür bei β -Strahlung die Dosisleistung der infiniten Matrix gemäß Adamiec & Aitken (1998) angenommen werden. Abb. 5.4 zeigt die entsprechende Geometrie des Zahnausschnittes mit der ungefähren Reichweite der β -Strahlung. Für die beiden Bereiche a und b muß $\dot{D}_0$ jeweils unterschiedlich bestimmt werden.

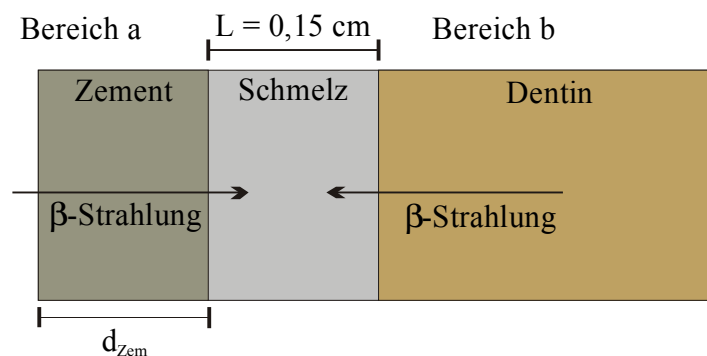


Abb. 5.4: Ausschnitt wie in Abb. 5.2 mit den Reichweiten der β -Strahlung.

5.1.4.1 Bereich a (Zement und angrenzendes Sediment)

Je nach Dicke des Zementes muß auch ein Anteil von β -Strahlung aus dem Sediment berücksichtigt werden. Die Zementschicht ist ein Absorber für β -Strahlung aus dem

Sediment und gleichzeitig β -Quelle für den Schmelz. Die Abschwächung der Dosisleistung aus dem Sediment durch die Zementschicht läßt sich analog Gl. 5.3 beschreiben mit einem Absorptionskoeffizienten für Zement μ_{Zem} . An der Grenzschicht zum Schmelz ist somit die effektive Dosisleistung aus dem Sediment:

$$\dot{D}_{Sed, eff} = \Phi_{Zem} \dot{D}_{Sed, 0} \quad (5.8)$$

wobei

$$\Phi_{Zem} = e^{-\mu_{Zem} d_{Zem}} \quad (5.9)$$

ist, mit

d_{Zem} : Dicke der Zementschicht.

Entsprechend ist die effektive Dosisleistung aus dem Zement:

$$\dot{D}_{Zem, eff} = (1 - \Phi_{Zem}) \dot{D}_{Zem, 0} \quad (5.10)$$

Für $d_{Zem} > 2$ mm ist dann nur noch die Zementdosisleistung wirksam. Die gesamte Dosisleistung des angrenzenden Bereiches a ist:

$$\dot{D}_{0, a} = \dot{D}_{Zem, eff} + \dot{D}_{Sed, eff} \quad (5.11)$$

5.1.4.2 Bereich b (Dentin)

Die Dicke der angrenzenden Dentinschicht ist für alle bearbeiteten Proben größer als 2 mm und kann somit als homogene Quelle betrachtet werden. Die β -Dosisleistung aus Schicht b im Schmelz ist also:

$$\dot{D}_{0, b} = \dot{D}_{Den, 0} \quad (5.12)$$

Die Abschwächung der β -Strahlung muß getrennt nach den unterschiedlichen Zerfallsreihen berechnet werden, da jeweils unterschiedliche Absorptionskoeffizienten μ wirksam sind. Ebenfalls muß die leicht zeitlich veränderliche Dichte von Dentin und Zement (Kapitel 2.6) berücksichtigt werden, da hierdurch auch μ zeitabhängig ist.

5.1.5 Gamma-Strahlung

Monoenergetische γ -Strahlung wird prinzipiell wie die β -Strahlung im vorherigen Abschnitt behandelt. Die Reichweite der γ -Strahlung in Sedimenten beträgt etwa 30 cm, dementsprechend ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten $\mu = 0,15 \text{ cm}^{-1}$ (Aitken, 1985). Abb. 5.5 zeigt die Skizze der Geometrie, die für die Bestimmung der Abschwächung von γ -Strahlung im Sediment bzw. im Zahn vorausgesetzt wird.

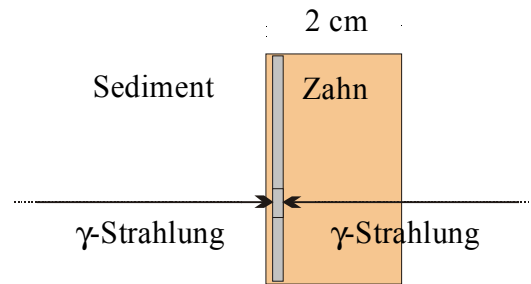


Abb. 5.5: Vereinfachte Geometrie des Zahnes zur Berechnung der Dosisleistung der γ -Strahlung im Schmelz.

Eine Abschwächung der γ -Strahlung innerhalb der Schmelzschicht gemäß Gl. 5.5 kann bei einer typischen Dicke von 1 - 1,5 mm vernachlässigt werden. Es ergibt sich für γ -Strahlung ein $\Phi_{\text{Schmelz, extern}} = 1$, die interne Komponente ist vernachlässigbar. Die Dosisleistung der externen Strahlung wird wie in Kapitel 5.1.4.1 und 5.1.4.2 getrennt nach zwei Bereichen bestimmt, die Berechnung der Abschwächung geschieht analog zur β -Strahlung gemäß Abb. 5.5.

5.1.5.1 Zahn und Sediment

An eine Seite des Schmelzes grenzt der restliche Zahn mit einer Dicke von 1 - 3 cm und daran anschließend das Sediment. Die γ -Strahlung aus dem Sediment wird im Zahn abgeschwächt, Φ_{Zahn} kann mit den entsprechenden Werten für γ -Strahlung gemäß Gl. 5.9 berechnet werden, und die effektive Dosisleistung $\dot{D}_{\text{Sed, eff}}$ ergibt sich gemäß Gl. 5.8. Weiterhin ist damit die effektive Dosisleistung des Zahnes festgelegt (Gl. 5.10). Die gesamte effektive Dosisleistung des zahnseitigen Bereiches ist die Summe aus der des Sedimentes und des Zahnes. Es muß jedoch für den Bereich, der als Zahn bezeichnet wird, eine Näherung bezüglich der Radionuklidkonzentrationen gemacht werden. Hierfür wird der Mittelwert der Konzentrationen in Dentin, Schmelz und Zement, gewichtet nach dem jeweiligen Anteil am Bereich Zahn (etwa 4:2:1 oder 4:1:1), angenommen.

5.1.5.2 Direkt angrenzendes Sediment

Die zweite Seite des Schmelzes ist annähernd in direktem Kontakt mit dem Sediment. Die Abschwächung durch die etwa 1 mm dicke äußere Zementschicht ist für die γ -

Strahlung vernachlässigbar. Für die effektive Dosisleistung des Sedimentes dieses Bereiches gilt analog zur β -Strahlung Gl. 5.12.

5.2 Datierung von Equidenzähnen

5.2.1 Kombinierte ESR-U/Th-Altersbestimmung

Grün et al. (1988) haben eine kombinierte U/Th- und ESR-Datierung unter Nutzung der Aufnahmefunktion Gl. 4.3 vorgeschlagen. Diese Möglichkeit der U/Th-ESR-Datierung wird von vielen Autoren angewandt (Rink, 1997), sie kann aber nur für den Fall durchgeführt werden, daß die U/Th-Alter Mindestalter der Proben darstellen. Das bedeutet konkret, daß das U/Th-Alter kleiner sein muß als das ESR-Alter für early uptake. Bei Uranverlusten ist die Methode gemäß Grün et al. (1988) nicht anwendbar. Dies betrifft bis zu 30 % aller Proben (Pike & Hedges, 2001).

U/Th-Messungen an Zähnen sind unabdingbar für die Bestimmung der zeitabhängigen Dosisleistung für Schmelz, Dentin und Zement. In der vorliegenden Arbeit konnte die Präzision der Uran- und Thorium-Messungen durch die TIMS-Meßmethode gegenüber Methoden wie α -Spektrometrie oder Neutronen-Aktivierungs-Analysen gesteigert werden. Je nach Urankonzentrationen in den einzelnen Bereichen und je nach Alter des Zahnes wird die Äquivalenzdosis zu großen Teilen von der Dosisleistung aus Dentin und Zement bestimmt. Die Urangeschichte, die sowohl Aufnahme als auch Abgabe beinhalten kann, ist mit den heute gemessenen Größen jedoch nicht rekonstruierbar. Deshalb ist eine diesbezügliche Annahme, die mit den Meßwerten verträglich sein muß, unumgänglich. Es wird in dieser Arbeit die physikalisch plausible Uranaufnahme gemäß Ikeya et al. (1997) (Kapitel 4.2.1) angenommen. Der daraus resultierende Verlauf der Aktivitäten ist in Abb. 4.10 gezeigt. Abb. 5.6 zeigt die prinzipielle Entwicklung der zeitabhängigen Dosisleistungen von α -, β - und γ -Strahlung der ^{238}U -Reihe in einer homogenen Matrix. Es ist jeweils der Anteil von ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th einschließlich der Tochternuklide (bezeichnet mit $^{230}\text{Th}_{\text{ff}}$) gemäß Adamiec & Aitken (1998) zu sehen. Für die Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 wird $^{238}\text{U}_0 = 1 \text{ dpm/g}$ und $t_0 = 20 \text{ ka}$ angenommen.

Es ist erkennbar, daß bei α - und γ -Strahlung die Dosisleistung hauptsächlich durch ^{230}Th und die sich hiermit im Aktivitätsgleichgewicht befindenden Tochternuklide bestimmt wird. Bei der dargestellten α -Dosisleistung ist die Effektivität k_α nicht berücksichtigt, es geht um den relativen Vergleich der Anteile von ^{238}U , ^{234}U und $^{230}\text{Th}_{\text{ff}}$. Die Dosisleistung der β -Strahlung ist anfangs durch ^{238}U bestimmt, mit fortschreitendem Alter nimmt der Anteil von ^{230}Th und dessen Tochternukliden zu und wird schließlich größer als der des ^{238}U . Abb. 5.6 kann entnommen werden, daß $^{230}\text{Th}_{\text{ff}}$ insgesamt einen großen Anteil an der Dosisleistung hat.

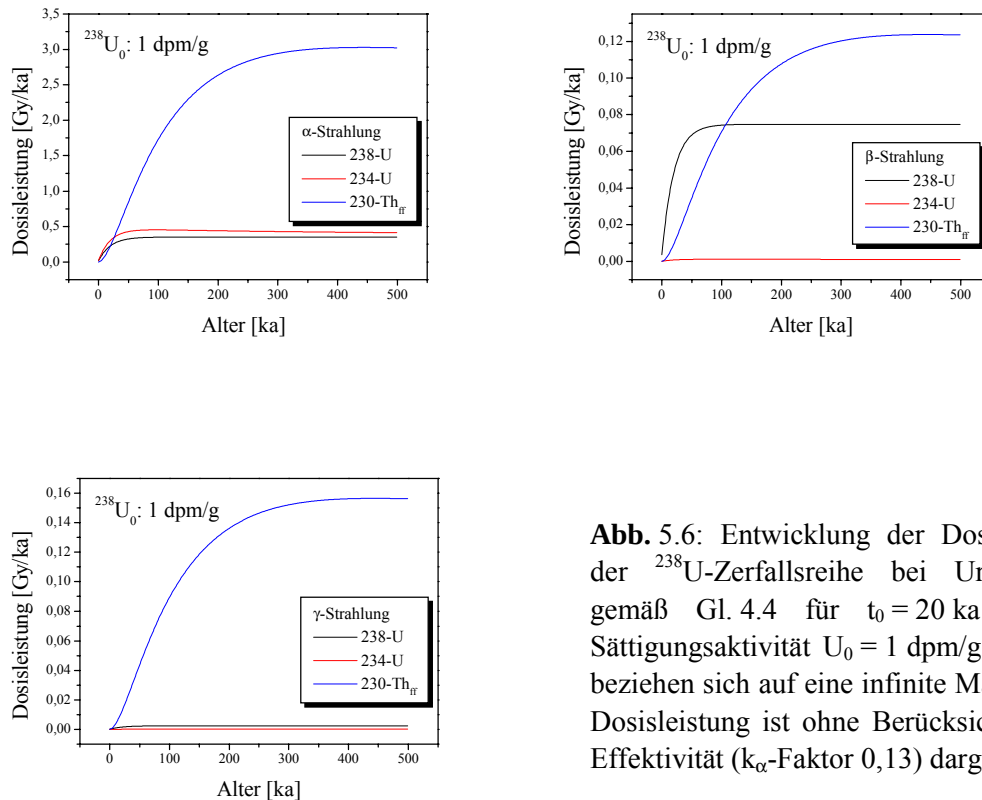


Abb. 5.6: Entwicklung der Dosisleistungen der ^{238}U -Zerfallsreihe bei Uranaufnahme gemäß Gl. 4.4 für $t_0 = 20$ ka und eine Sättigungsaktivität $U_0 = 1$ dpm/g. Die Werte beziehen sich auf eine infinite Matrix. Die α -Dosisleistung ist ohne Berücksichtigung der Effektivität (k_α -Faktor 0,13) dargestellt.

Der heute gemessene Urangelalt, der ein wichtiger Parameter bei der Methode gemäß Grün et al. (1988) ist, hat wenig Aussagekraft darüber, wie sich der Urangelalt während der Lagerungsdauer des Zahnes im Sediment entwickelt hat. Der heutige ^{230}Th -Gehalt ist durch den Zerfall des Urans im Laufe der Zeit entstanden. Er kann bei zeitlich unterschiedlichen Urangelalten durch Aufnahme- oder Abgabeereignisse als integraler ^{230}Th -Gehalt betrachtet werden. Wird Uran aus dem Zahn herausgelöst, so verbleibt das gesamte bis dahin entstandene Thorium im Zahn, nur die weitere Entwicklung der ^{230}Th -Aktivität wird durch Uranverluste verändert. Bei zusätzlicher Aufnahme größerer Mengen von Uran wird kein Thorium aufgenommen. Aus diesen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit der heutige ^{230}Th -Gehalt als relevante Größe für eine kombinierte ESR-U/Th-Datierung betrachtet.

Der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Methode einer kombinierten ESR-U/Th-Datierung liegt folgendes Prinzip zugrunde: Für Uran wird die sättigende Aufnahme-funktion (Gl. 4.4) angenommen, heutige Uran- und Thoriumkonzentrationen liegen als Randbedingungen vor, und es muß je ein t_0 für Schmelz, Dentin und Zement festgelegt werden. Zunächst wird, orientiert an den gemessenen Werten, eine anfängliche Sättigungs-aktivität U_0 für Schmelz, Dentin und Zement gewählt. Mit U_0 und t_0 ist die zeitliche Entwicklung von Uran und Thorium definiert und somit auch die zeitabhängige Dosisleistung festgelegt. Zusammen mit der konstanten Dosisleistung kann nun die Zeit T ermittelt werden, die für die Akkumulation der Äquivalenzdosis nötig ist. Für diesen

Zeitpunkt T ergibt sich für Schmelz, Dentin und Zement eine (modellierte) Thoriumaktivität $^{230}\text{Th}_{\text{mod}}$ gemäß Gl. 4.6. Diese muß mit der gemessenen Thoriumaktivität $^{230}\text{Th}_{\text{gem}}$ übereinstimmen. Ist das für alle drei Bereiche der Fall, so entspricht T dem Alter der Probe. Ergibt sich für einen oder mehrere Bereiche eine Abweichung zwischen gemessener und modellierter ^{230}Th -Aktivität, so wird die U-Sättigungshöhe variiert und erneut die Zeit T bestimmt. Abb. 5.7 zeigt schematisch den Ablauf der Altersbestimmung, für die ein ESR-Altersberechnungsprogramm („ESRA (Zahnschmelz)“) konzipiert wurde. Weitere Einzelheiten hierzu befinden sich in Anhang C.

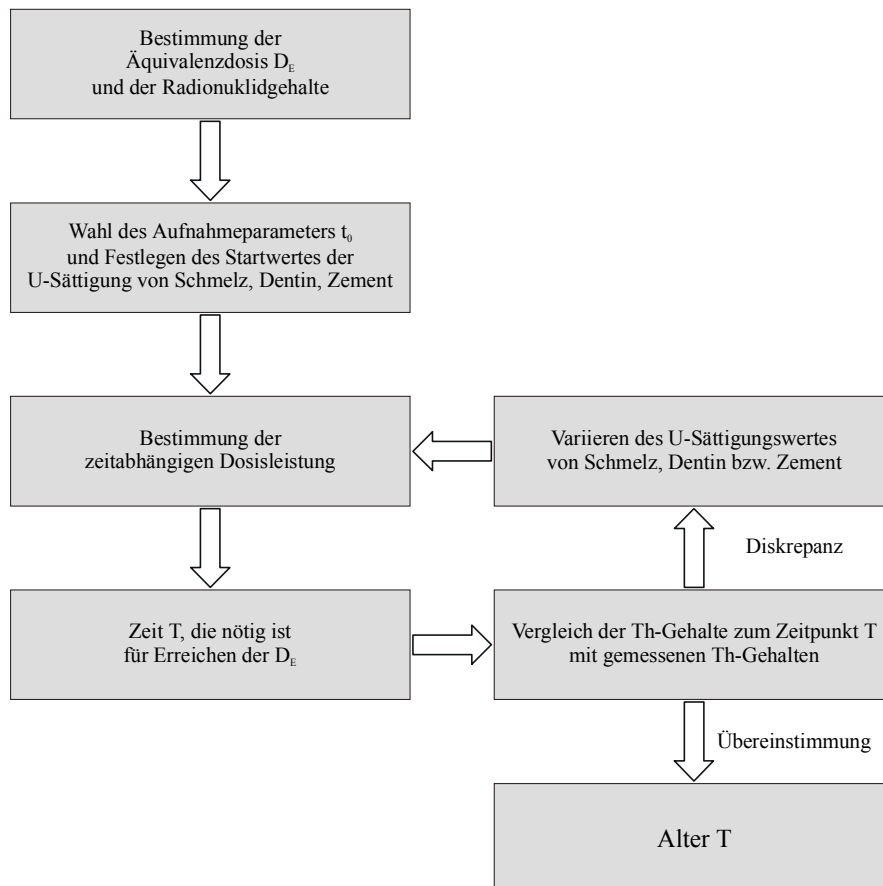


Abb. 5.7: Schema der kombinierten ESR-U/Th-Altersbestimmung.

Die Uranaktivität U_{mod} , die sich zur Zeit T ergibt, muß nicht mit dem gemessenen Wert U_{gem} übereinstimmen. Abweichungen geben darüber Auskunft, ob bei der bearbeiteten Probe Uranaufnahme oder -verlust dominiert. Der Wert der Uranaktivität bzw. des Urangehaltes, der sich aus der Altersbestimmung ergibt, kann analog zum Thoriumgehalt als integraler Wert betrachtet werden. Ist zum Beispiel U_{mod} kleiner als U_{gem} , hat ein Uranaufnahmeereignis stattgefunden. In diesem Fall sollte auch die Methode gemäß Grün et al. (1988) bzw. die im Kapitel 5.2.2 dargestellte Methode nach Grün (2000) angewendet werden können. Ist U_{mod} größer als U_{gem} , kann ein Uranverlustereignis vermutet werden. Ein Problem der vorgestellten Altersbestimmungsmethode liegt in der möglichen Unter- bzw. Überschätzung des ^{238}U -Anteils an der Dosisleistung, der für die β -Strahlung relevant

ist (Abb. 5.6). Die diesbezügliche Unsicherheit läßt sich aus dem Umfang der Abweichungen zwischen U_{mod} und U_{gem} abschätzen. Die Altersbestimmung muß zudem für verschiedene t_0 durchgeführt werden, um den Einfluß dieses unbekannten Parameters festzustellen. Die Zeitkonstante t_0 sollte im Rahmen der Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 gewählt werden.

Unter Berücksichtigung des Kapitels 5.1 können synthetische Daten für die Entwicklung der Äquivalenzdosis bei vorgegebenen Werten von U_0 , t_0 und Sedimentdaten erstellt werden. Mit den Werten für $D_E(t)$, $U(t)$ und $Th(t)$, die sich zum Zeitpunkt T ergeben, kann die Güte der Altersbestimmung getestet werden sowie deren Abhängigkeit von den Parametern t_0 für Schmelz, Dentin und Zement. Ferner kann zum Beispiel ein Uranverlust bei der Probennahme, das heißt zum Zeitpunkt T , simuliert werden, indem der Wert für U_{gem} variiert wird. Die Unsicherheit der Altersbestimmung durch die Festlegung der Zeitkonstante t_0 ist in Tab. 5.1 zu sehen. Es wurden Alter von zwei synthetischen Datensätzen S1 und S2 (Alter 50 ka bzw. 150 ka; $t_{0, \text{Schmelz}} = 1000$ ka, $t_{0, \text{Dentin}} = 100$ ka, $t_{0, \text{Zement}} = 50$ ka) mit verschiedenen Werten von t_0 (für Schmelz, Dentin und Zement gleich) bestimmt.

t_0 [ka]	Alter S1 [ka]	Alter S2 [ka]
1	$47,8 \pm 4,2$	$129,7 \pm 12,8$
10	$48,9 \pm 4,3$	$134,3 \pm 12,8$
100	$50,4 \pm 4,4$	$149,9 \pm 15,1$
1000	$50,5 \pm 4,6$	$156 \pm 16,4$
10000	$50,5 \pm 4,2$	$157,3 \pm 16,2$

Tab. 5.1: Abhängigkeit der Altersbestimmung von der Wahl der Zeitkonstanten t_0 für synthetische Probanden. Die bekannten Alter von S1 und S2 sind 50 ka bzw. 150 ka.

Bei älteren Proben zeigt sich eine größere Abhängigkeit des Ergebnisses von t_0 als bei jüngeren. Die Abweichung der berechneten mittleren Alter bei der Probe S2, die ein simuliertes Alter von 150 ka hat, beträgt bis zu 13 % ($t_0 = 1$ ka). Wenn t_0 deutlich kleiner ist als der wahre Wert, ist mit einer Altersunterschätzung zu rechnen, während ein zu groß gewähltes $t_0 = 10000$ ka eine Überschätzung von etwa 5 % zur Folge hat. Die Altersbestimmungen in dieser Arbeit werden standardmäßig mit der Kombination $t_{0, \text{Schmelz}} = 1000$ ka, $t_{0, \text{Dentin}} = 100$ ka, $t_{0, \text{Zement}} = 100$ ka durchgeführt. Eine Variation des heute gemessenen Urangehaltes bei der Altersbestimmung hat keinen Einfluß auf das Ergebnis. Die Altersbestimmungsmethode ist also unempfindlich bezüglich Uranverlusten, die eventuell bei der Probennahme, zum Beispiel durch Säubern der Zähne, auftreten können. Auch kurz zurückliegende Uranaufnahmeereignisse haben keinen Einfluß.

Die Fehlerbestimmung bei der Altersberechnung erfolgt mit der Monte-Carlo-Methode. Abb. 5.8 zeigt für die synthetische Probe S1 die Histogramme, die sich hieraus für das Alter und die modellierten Urangehalte bzw. -aktivitäten ergeben. Durch Fehlerannahmen, die an den Fehlern der Meßwerte orientiert sind, soll mit den synthetischen Daten die

Genauigkeit der Altersbestimmung abgeschätzt werden. Der Altersfehler von S1 liegt bei 8 % (2σ). Dieser resultiert unter anderem aus einem Sedimentdosisfehler im Bereich von 6 % und großen Fehlern der geometrischen Parameter (10 - 20 %). Die maximal erreichbare Genauigkeit des statistischen Fehlers liegt bei etwa 5 %. Hierbei handelt es sich um die Genauigkeit des Modellalters gemäß Gl. 4.4, wobei der systematische Fehler durch das unbekannte t_0 5 bis 15 % betragen kann.

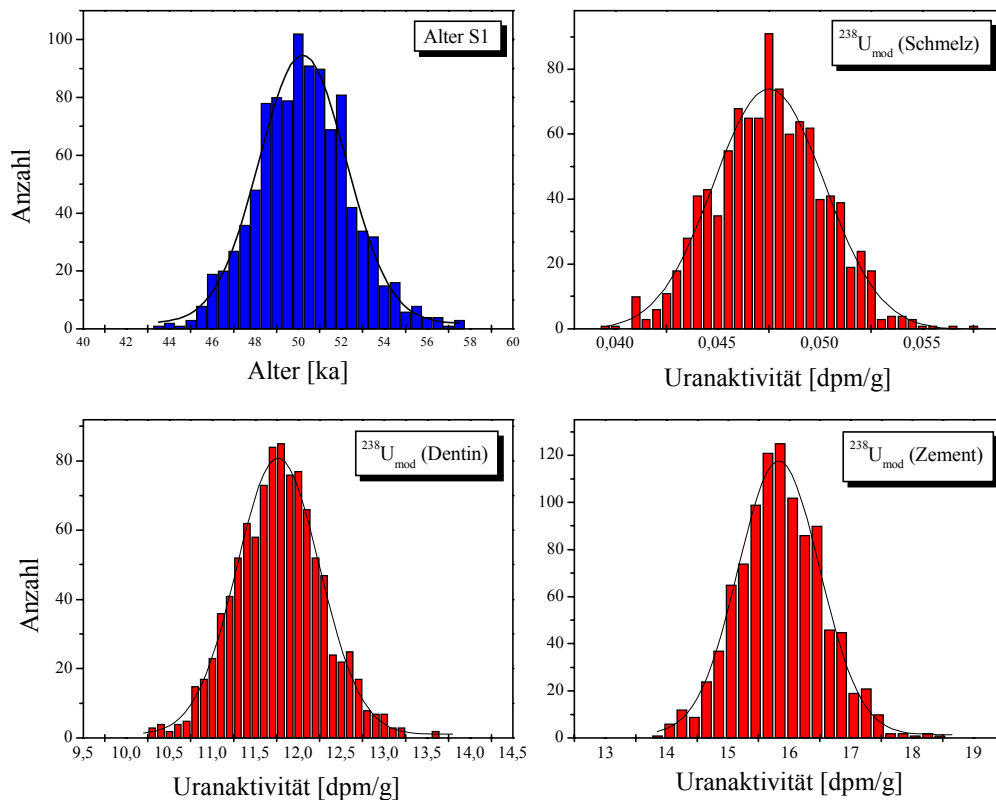


Abb. 5.8: Histogramme des Alters und der modellierten Uranaktivitäten ($^{238}\text{U}_{\text{mod}}$) bei kombinierter ESR-U/Th-Altersbestimmung (1000 Iterationen) für die synthetischen Daten S1 mit Fehlerannahmen der Einzelgrößen.

Abb. 5.9 zeigt die entsprechenden Histogramme der Probe AC. Hier macht sich beim Altersfehler stark bemerkbar, daß bei dieser relativ jungen Probe ($40,3 \pm 4$ ka) die Äquivalenzdosis hauptsächlich von der Strahlung des Sedimentes abhängt. Die Bestimmung der Radionuklidkonzentrationen im Sediment dieser Probe ist (bedingt durch leicht unterschiedliche Ergebnisse von α - und γ -Spektrometrie) mit relativ großen Fehlern behaftet (vgl. Kapitel 5.3.1), so daß der Fehler des Alters bei 10 % (2σ) liegt.

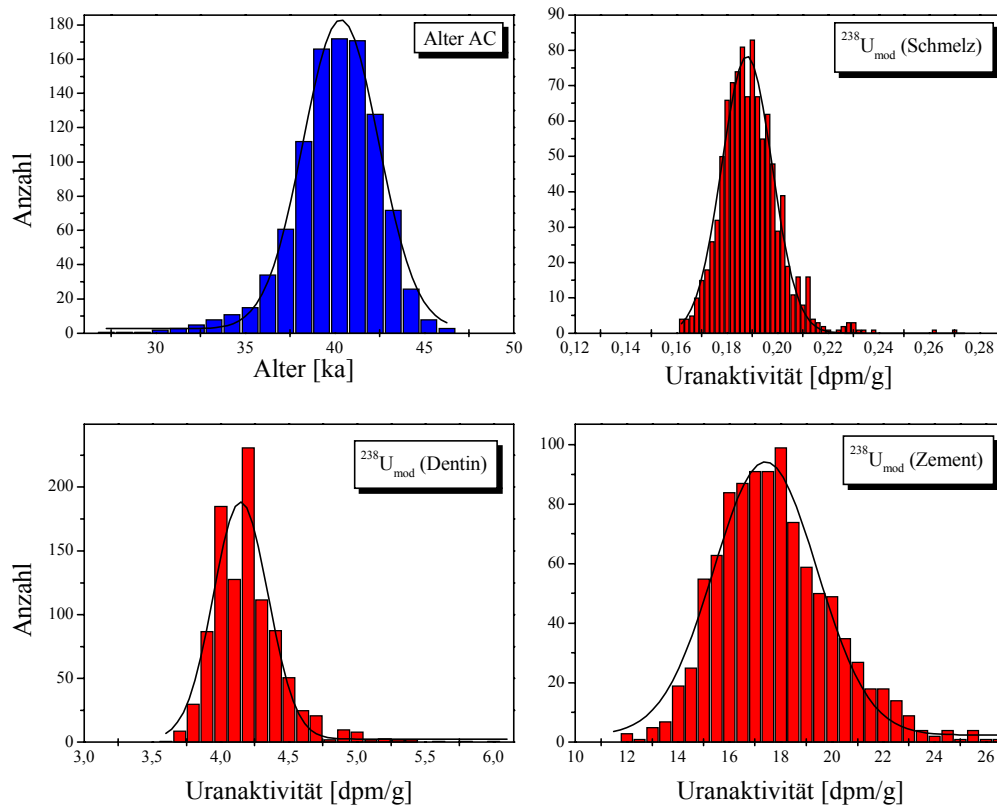


Abb. 5.9: Histogramme des Alters und der modellierten Uranaktivitäten ($^{238}\text{U}_{\text{mod}}$) bei kombinierter ESR-U/Th-Altersbestimmung (1000 Iterationen) für die Probe AC.

Tab. 5.2 zeigt die Ergebnisse der kombinierten ESR-U/Th-Datierung für die Proben, bei denen Sedimentproben zur Verfügung standen. Zusätzlich zu den ermittelten Altern ist ein Vergleich der gemessenen Urangehalte mit den modellierten Werten zu sehen. Bei der Probe AC kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, daß große Mengen Uran erst sehr viel später nach der Deposition in Dentin und Zement aufgenommen wurden. Dies erklärt die sehr kleinen U/Th-Alter und die Diskrepanz zwischen gemessenem und modelliertem Urangehalt. Für die heutigen ^{230}Th -Gehalte ist bei kontinuierlicher Uranaufnahme sehr viel weniger Uran nötig. Bei den Proben G08, G28, BR1 und zum Teil BR2 zeigen sich die in Kapitel 4.2.3 vermuteten Uranverluste. Die großen Mengen an Thorium können in der als Alter bestimmten Zeit nur entstehen, wenn im Vergleich zur gemessenen Urankonzentration bis zur doppelten Menge Uran aufgenommen wurde.

Bei der Probe SL2 zeigt sich wie bei der Probe AC eine Uranaufnahme, das Alter ist aber fast ausschließlich durch die Sedimentstrahlung bestimmt. Ein völlig entgegengesetztes Bild zeigen Zement und Schmelz der Probe SL1. Zusätzlich zu den ohnehin schon hohen Urangehalten scheint hier ein starker Uranverlust stattgefunden zu haben. Nur so sind die großen Thoriumgehalte erklärbar. Der extreme Unterschied zwischen Dentin und Zement bei dieser Probe gibt Anlaß, das Ergebnis dieser Altersbestimmung kritisch zu

betrachten. Auch muß berücksichtigt werden, daß im Fall der Probe SL1 die modellierte Dosis aus ^{238}U im Zement allein etwa 50 Gy beträgt und somit für über 30 % der Gesamtdosis verantwortlich wäre. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, daß durch die Modellierung des Urangelhaltes bei der Altersbestimmung eine Alters-Unterschätzung erfolgt. Trotzdem sind die Alter der Proben SL1 und SL2 im Rahmen der Fehler gleich.

Probe	D_E [Gy]	Alter [ka]	Schmelz $^{238}\text{U}_{\text{gem}}$ [µg/g]	Schmelz $^{238}\text{U}_{\text{mod}}$ [µg/g]	Dentin $^{238}\text{U}_{\text{gem}}$ [µg/g]	Dentin $^{238}\text{U}_{\text{mod}}$ [µg/g]	Zement $^{238}\text{U}_{\text{gem}}$ [µg/g]	Zement $^{238}\text{U}_{\text{mod}}$ [µg/g]
G08	240 ± 4	130,5 ± 10	0,34 ± 0,0005	0,59 ± 0,02	18,32 ± 0,04	40,8 ± 2,4	11,13 ± 0,02	28,8 ± 0,9
G28	265 ± 5	128,3 ± 8,6	0,98 ± 0,002	1,66 ± 0,1	23,61 ± 0,04	46,4 ± 2,4	12,98 ± 0,04	34,2 ± 1,9
BR1	135,8 ± 2	104,4 ± 8,4	0,77 ± 0,002	1,15 ± 0,08	32,44 ± 0,05	52,3 ± 3,5	18,54 ± 0,02	32,9 ± 2,1
BR2	148,5 ± 2,5	115,1 ± 10,2	0,97 ± 0,001	1,05 ± 0,08	33,54 ± 0,08	32,1 ± 2,4	25,43 ± 0,04	45 ± 1,6
AC	48 ± 1	40,3 ± 4,2	0,25 ± 0,004	0,25 ± 0,02	12,67 ± 0,01	5,5 ± 0,6	50 ± 5	23,3 ± 5,6
SL1	141 ± 2,5	93 ± 22	0,3 ± 0,002	0,62 ± 0,14	0,11 ± 0,0002	0,04 ± 0,01	127,48 ± 0,31	222 ± 45
SL2	51 ± 1	99,5 ± 12	0,08 ± 0,0001	0,023 ± 0,004	16,28 ± 0,03	0,58 ± 0,06	16,28 ± 0,03 *	0,58 ± 0,06

Tab. 5.2: Ergebnisse der kombinierten ESR-U/Th-Datierung. Die Zeitkonstanten t_0 wurden zu t_0 , Schmelz = 1000 ka, t_0 , Dentin = 100 ka und t_0 , Zement = 100 ka gewählt. Zusätzlich sind die gemessenen und modellierten ^{238}U -Konzentrationen angegeben. Alle Fehlerangaben entsprechen dem 2 σ -Vertrauensbereich (* Annahme).

Tab. 5.3 zeigt die Anteile der Strahlung der einzelnen Bereiche an der Gesamtdosis für die Proben aus Tab. 5.2. Da nicht für alle Größen die Verteilungen gemäß Abb. 5.8 bestimmt wurden, kann der Vertrauensbereich nicht angegeben werden. Deshalb ist dies nur ein qualitativer Vergleich. Deutlich erkennbar ist der Einfluß der Dosis aus dem Sediment inklusive Höhenstrahlung. Bei jüngeren Proben liegt der Anteil dieser Dosiskomponente bei 90 %, je älter die Proben sind und je mehr Uran bzw. Thorium in Dentin und Zement vorhanden ist, desto geringer wird der Einfluß des Sedimentes. Für Proben, bei denen keine Sedimente vorliegen, können nur Altersbereiche geschätzt werden, indem verschiedene Radionuklidkonzentrationen der Umgebung angenommen werden.

Probe	D _E [Gy]	Dosis aus Sediment [Gy]	Dosis aus Schmelz [Gy]	Dosis aus Dentin* [Gy]	Dosis aus Zement [Gy]
G08	240 ± 4	143,3 ± 8,9	12,8 **	58 **	27,6 **
G28	265 ± 5	140,7 ± 9	30,8 **	63,2 **	31,7 **
BR1	135,8 ± 2	60,5 ± 5	17,1 **	41,4 **	18,1 **
BR2	148,5 ± 2,5	64,4 ± 5,8	16,9 **	34,1 **	34,3 **
AC	48 ± 1	42,3 ± 3,5	1,6 **	1,5 **	2,9 **
SL1	141 ± 2,5	48,8 ± 13,6	8,9 **	2,5 **	81,6 **
SL2	51 ± 1	47,6 ± 2	2,1 **	0,8 **	0,6 **

Tab. 5.3: Anteil der Sedimentdosis an der Äquivalenzdosis D_E der Proben aus Tab. 5.2. (* Die Dentindosis beinhaltet auch die γ -Dosis des Zahnes gemäß Kapitel 5.1.5; ** Es wurden nicht für alle Größen die Verteilungen bestimmt, so daß die Fehler geschätzt werden mußten).

Die neue kombinierte ESR-U/Th-Altersbestimmungsmethode zeigt ermutigende Ergebnisse. Auch Zähne mit offensichtlichen Uranverlusten können hiermit datiert werden, ebenso wie Proben, bei denen Uranaufnahmeereignisse stattgefunden haben müssen. Da für die bearbeiteten Proben allerdings keine gesicherten Vergleichsalter vorliegen, kann die Qualität der ermittelten Alter nicht abschließend bewertet werden.

Die Beeinflussung der zeitlichen Entwicklung der Dosisleistung durch mehrere mögliche Uranaufnahme- und Uranabgabe-Ereignisse ist schwer abzuschätzen und kann deshalb bei der Altersbestimmung unmöglich im Detail modelliert werden. Die Uranaufnahme wird in dem vorgestellten Modell stark vereinfacht, mit einer entsprechenden Unsicherheit der Dosisleistung. Dieses Problem besteht allerdings bei allen bislang bekannten ESR- und U/Th-Datierungsmethoden für Zahnschmelz.

Bei der von vielen Autoren benutzten Aufnahmefunktion (Gl. 4.3) werden zwar U/Th-Messungen als Randwerte zur ESR-Datierung verwendet (Grün et al., 1988), der gemessene Urangehalt spielt jedoch durch die Bedingung, daß $CU(T) = CU_0$ sein muß, eine zentrale Rolle. Es wird dabei der Parameter p bei festem CU_0 variiert, bis zum Zeitpunkt T die Werte für $U(t)$ und $Th(t)$ mit den gemessenen U- und Th-Gehalten übereinstimmen und sich aus der Dosisleistung die gemessene Äquivalenzdosis D_E ergibt. Diese Bedingungen können bei Uranverlusten nicht gleichzeitig erfüllt werden. Auch bei der Bestimmung von „early uptake“ und „linear uptake“ ESR-Altern wird stets der gemessene Urangehalt als feste Größe verwendet. Die Arbeiten von Millard & Hedges (1996) und Pike & Hedges (2001), wie auch die Untersuchungen dieser Arbeit, zeigen jedoch, daß der gemessene Urangehalt in Zähnen keine verlässliche Größe ist.

Es wird deshalb vermutet, daß der Thorium-Gehalt als bestimmender Randwert zur Datierung besser geeignet ist als Uran, da bei Thorium davon ausgegangen werden kann, daß es geochemisch immobil ist. Die Wahl des gemessenen ^{230}Th -Gehaltes als zentrale Größe ist der entscheidende Vorteil der ESR-U/Th-Datierung gegenüber bisherigen Methoden.

5.2.2 Closed System Uranium Series (CSUS)-ESR-Datierung

Eine andere Möglichkeit der kombinierten ESR- und U/Th-Datierung hat Grün (2000) vorgeschlagen. Sie soll hier zum Vergleich kurz skizziert und auch auf die bearbeiteten Proben angewendet werden. Ausgehend davon, daß ein U/Th-Alter von Zahnproben die Zeit angibt, vor der die heute gemessene Menge Uran in den Zahn eingebaut wurde, kann die daraus resultierende Dosis bestimmt werden. Der Zahn wird nach diesem Aufnahmeereignis als ein quasi geschlossenes System betrachtet (Closed System Uranium Series, CSUS). Die ^{234}U - und ^{230}Th -Aktivitäten entwickeln sich gemäß Gl. 2.23 und 2.24 und legen die zeitabhängige Dosisleistung fest. Die aus den diesen Aktivitäten ermittelte Dosis kann von der Äquivalenzdosis D_E subtrahiert werden. Der verbleibende Rest der Äquivalenzdosis resultiert aus den Dosisleistungen des Sedimentes, der Höhenstrahlung und der ^{232}Th - und ^{40}K -Gehalte im Zahn.

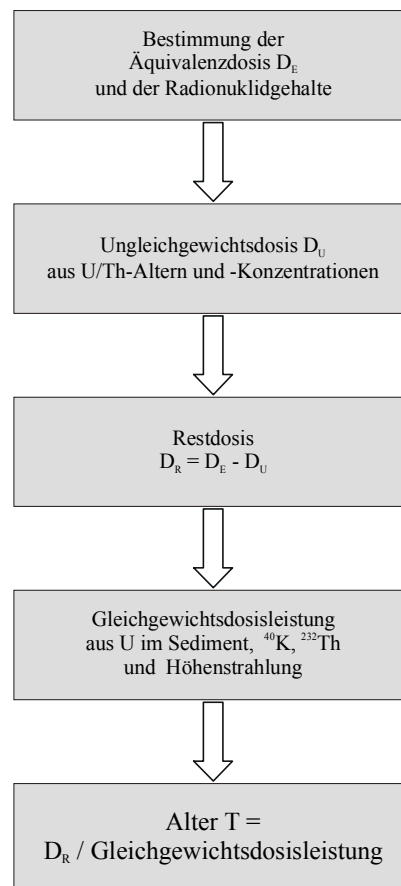


Abb. 5.10: Schema der CSUS-ESR-Altersbestimmung gemäß Grün (2000).

Diese kombinierte ESR-U/Th-Datierung (CSUS-ESR) ist anwendbar, wenn die U/Th-Alter Mindestalter sind. Im Fall von Uranverlusten kann hiermit nicht gearbeitet werden. Soweit dies möglich war, wurden für die bearbeiteten Proben neben der in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Methode auch Alter gemäß Grün (2000) bestimmt. Tab. 5.4 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden für die Proben, bei denen Sedimentproben vorlagen.

Probe	D_E [Gy]	ESR-U/Th-Alter [ka]	CSUS-ESR-Alter [ka]	Dosis aus CSUS- U/Th-Anteil [Gy]
G08	240 ± 4	$130,5 \pm 10$	-	402 ± 5
G28	265 ± 5	$128,3 \pm 8,6$	-	304 ± 13
BR1	$135,8 \pm 2$	$104,4 \pm 8,4$	$3,3 \pm 13$	$133,7 \pm 7$
BR2	$148,5 \pm 2,5$	$115,1 \pm 10,2$	$119,2 \pm 13,2$	$79 \pm 3,7$
AC	48 ± 1	$40,3 \pm 4,2$	$40,8 \pm 3,4$	$4,3 \pm 0,5$
SL1	$141 \pm 2,5$	93 ± 22	$194 \pm 19,2$	$32,6 \pm 3,8$
SL2	51 ± 1	$99,5 \pm 12$	96 ± 13	$2,2 \pm 0,04$

Tab. 5.4: Vergleich der Ergebnisse der CSUS-ESR-Datierung mit denen der kombinierten ESR-U/Th-Datierung aus Kapitel 5.2.1.

Für die Probe AC ist eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden festzustellen. Die Proben aus Gramat (G08, G28) und Bramefond (BR1) zeigen jedoch Uranverluste und können nicht mit CSUS-ESR datiert werden; allein die Dosis, die sich aus den U/Th-Altern der Proben G08 und G28 unter der Annahme eines geschlossenen Systems ergibt, ist größer als die Äquivalenzdosis D_E . Bei der Probe BR1 ergibt sich entsprechend nahezu der Wert der Äquivalenzdosis und somit ein offensichtlich sinnloses Alter. Das CSUS-ESR-Alter der Probe BR2 zeigt im Rahmen der Fehler eine Übereinstimmung mit dem ESR-U/Th-Alter. Für die Proben SL1 und SL2 ergeben sich mit der CSUS-ESR-Datierung widersprüchliche Ergebnisse. Während das Alter von SL2 mit 96 ± 13 ka mit dem in Kapitel 5.2.1 ermittelten übereinstimmt, ist das Alter von SL1 mit $194 \pm 19,2$ ka doppelt so groß. Angesichts der in Kapitel 5.2.1 genannten Kriterien ist auch dieses für die Probe SL1 bestimmte Alter sehr unsicher.

Nach Untersuchungen in Kapitel 4.2.1 ist es extrem unwahrscheinlich, daß das gesamte Uran ausschließlich durch ein einmaliges, schnelles Aufnahmeereignis in den Zahn gelangt. Die Annahme eines eher kontinuierlichen Prozesses, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, erscheint plausibler. Aufnahme- und Abgabeereignisse können zwar stattfinden, aber der gesamte Urangehalt wird sicher nicht auf einmal eingebaut. Auch die Annahme eines geschlossenen Systems scheint fragwürdig. Es handelt sich bei der CSUS-ESR-Methode um ein Modell, das zwar auch den heutigen Th-Gehalt in Form des U/Th-Alters berücksichtigt, aber wie bei der Methode unter Anwendung der Gl. 4.3 ist der Urangehalt ein bestimmender Parameter. Deshalb kann auch dieses Modell nur dann Anwendung finden, wenn die U/Th-Alter Mindestalter darstellen.

Der Vergleich der Ergebnisse in Tab. 5.4 zeigt den Vorteil der in Kapitel 5.2.1 vorgeschlagenen ESR-U/Th-Methode. Es kann hiermit für alle Proben ein Alter bestimmt werden, auch wenn sich offensichtlich Uranverluste zeigen. Das benutzte Uranaufnahmmodell scheint zudem in Hinblick auf Kapitel 4.2.1 physikalisch sinnvoller zu sein.

5.3 Ergebnisse der verschiedenen Fundstellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zahnproben von elf verschiedenen Fundstellen bearbeitet. In diesem Kapitel sollen vorliegende Informationen über diese Fundstellen sowie die jeweiligen Messungen und Ergebnisse vorgestellt und bewertet werden. Weitere Details der Meßergebnisse sind den Tabellen in Anhang D zu entnehmen. Tab. 5.5 am Ende dieses Kapitels gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit durchgeführten Datierungen.

5.3.1 Achenheim

5.3.1.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Der Zahn aus Achenheim im Elsaß wurde innerhalb einer 12 m mächtigen Lößablagerung, die etwa die letzten 70 ka umfaßt, gefunden. Rousseau et al. (1998) haben eine stratigraphische Gliederung der Ablagerungen mittels Messungen von magnetischen Suszeptibilitäten und Thermolumineszenz-Datierungen vorgenommen. Es handelt sich bei der bearbeiteten Probe um den Zahn eines *Equus ferus*, für den eine archäologische Einordnung ins Mittelpaläolithikum vermutet wird (pers. Mitteilung H.P. Uerpmann, Universität Tübingen). Wahrscheinlich entstammt die Probe der ersten Hälfte der letzten Eiszeit, sie wird älter als 40 ka geschätzt.

Der vollständige und sehr gut erhaltene Zahn (AC 74 Z V – 40 – H 0,80 aus SOL 74) läßt kaum Verfärbungen oder andere Kontaminationen erkennen und ist nicht spröde. Dementsprechend gut ließen sich Schmelzproben für ESR- (und TIMS-) Messungen aufbereiten. Die Proben wurden dem Mittelstück (Abb. 3.2) entnommen und gemäß Anhang A2 präpariert, es konnte bei der ESR-Probe eine 100 µm dicke äußere Schmelzschicht abgetrennt werden. Zement ließ sich nicht in ausreichenden Mengen für eine TIMS-Messung gewinnen, da dieser offensichtlich für eine Beprobung der Schmelzlamelle für $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen schon entfernt wurde (Abb. 3.2). Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe aus Achenheim erfüllt.

5.3.1.2 Messungen und Ergebnisse

Urangehalte dieses Zahnes konnten mittels Spaltspurenanalysen an zwei Querschnittsflächen sowie durch TIMS-Messungen an Dentin und Schmelz bestimmt werden. Die D_E -Bestimmung erfolgte mit einer Single-Aliquot Probe, und Radionuklidgehalte des umgebenden Sedimentes wurden gammaspektrometrisch bestimmt. Die im Rahmen der Arbeit von Rousseau et al. (1998) ermittelten Daten bezüglich des Wassergehaltes wurden freundlicherweise von der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt.

Die ESR-Untersuchungen ergeben für den Zahnschmelz eine D_E von 48 ± 1 Gy. Hieraus kann mittels kombinierter ESR-U/Th-Methode ein Alter von $40,3 \pm 4,2$ ka

bestimmt werden. Der relativ große Fehler (größer als 10 %) der Altersbestimmung resultiert in erster Linie aus Unsicherheiten bei der Bestimmung der Radionuklidgehalte des Sedimentes. Vergleichsmessungen von α - und γ -Spektrometrie ergaben für die ^{230}Th -Konzentrationen abweichende Werte, so daß der Fehler der Aktivität der ^{238}U -Zerfallsreihe bei fast 10 % liegt. Die Altersbestimmung der Probe AC wird als gesichert betrachtet. Die für den Zahn mit TIMS und Spaltspuren ermittelten Urangehalte zeigen eine gute Übereinstimmung. Aus den Ergebnissen der ESR-U/Th-Datierung folgt für Dentin und Zement ein Uranaufnahmeereignis, da der modellierte Urangehalt U_{mod} mehr als doppelt so groß ist wie der gemessene. Bei Schmelz zeigt sich eine Übereinstimmung zwischen U_{mod} und U_{gem} .

5.3.2 Salzgitter-Lebenstedt

5.3.2.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Bei der Fundstelle Salzgitter-Lebenstedt handelt es sich vermutlich um einen altsteinzeitlichen Lagerplatz. Hier wurden bei Ausgrabungen in etwa 5 bis 6 m Tiefe viele Artefakte und Knochen gefunden, darunter auch Schädelteile des „Prae-Neandertalers“. Nach botanischen und zoologischen Kriterien ist die Fundstelle in eine Kaltzeit einzuordnen, in der eine abklingende wärmere Phase noch spürbar war (Tode, 1982). ^{14}C -Datierungen an einer Humusschicht ergaben ein Alter größer als 50 ka (Vogel & Zagwijn, 1967). Die Fundstelle wird von Preul (1991) und anderen Archäologen in das Brörup oder Odderade Interstadial eingeordnet, das heißt, sie hätte ein Alter zwischen 58 und 65 ka. Dies ist die derzeit von vielen Archäologen akzeptierte zeitliche Einordnung. Aufgrund typologischer Merkmale der Feuerstein-Werkzeuge wird die Fundstelle zusammen mit anderen Fundstellen von Bosinski (1963) zu der „Lebenstedt-Gruppe“ zusammengefaßt. Diese wird dem Jungacheuleen zugeordnet. Nach Bosinski ist die Fundstelle Salzgitter-Lebenstedt älter als 130 ka und wird am Ende der Riß-Vereisung vermutet.

Die schluffig-feinsandige Fundschicht in etwa 5 m Tiefe liegt unterhalb des Grundwasserspiegels, der sich in etwa 1 m Tiefe befindet. Die Funde lagen demgemäß in einer mit Wasser gesättigten Schicht. Es wurden zwei verschiedene Zahnproben aus Salzgitter-Lebenstedt bearbeitet (SL1 und SL2), die aus zwei unterschiedlichen Grabungen stammen. Der Zahn SL1 wurde bei der Grabung von K. Grote im Jahr 1977 in der untersten Schicht (6 m Tiefe) gefunden. Es handelt sich um ein Reststück aus dem Bereich der Zahnwurzel, an dem im Jahr 1991 an der Forschungsstelle Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften α -spektrometrische Untersuchungen zur U/Th-Datierung durchgeführt wurden. Das Reststück ist im Wurzelbereich sehr dünn, Schmelzproben für ESR- und TIMS-Messungen ließen sich relativ gut präparieren. Es konnte auch eine etwa 70 μm dicke äußere Schmelzschicht abgetrennt werden. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe SL1 nur annähernd erfüllt. Der Zahn SL2 ist ein Sammelfund der Grabung von 1952 (A. Tode). Es handelt sich um einen vollständigen Zahn mit starken dunklen Färbungen, der Zahnschmelz weist fleckenartig schwarz gefärbte Bereiche auf und zeigt sich spröde. Zunächst wurde eine Schmelzlamelle über die ganze Länge des

Zahnes entnommen und von dieser ein nicht gefärbter Bereich ausgewählt. Beim Abschleifen der äußeren Schicht konnten aufgrund des spröden Materials nur ca. 75 µm entfernt werden. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe SL2 erfüllt.

5.3.2.2 Messungen und Ergebnisse

Es konnten TIMS-Messungen an Schmelz, Dentin und Zement der Probe SL1 bzw. an Schmelz und Dentin der Probe SL2 durchgeführt werden. Die Äquivalenzdosis in Zahnschmelz wurde jeweils mit einer Single-Aliquot Probe und die Radionuklidgehalte des Sedimentes mit Gammastrahlungsspektrometrie bestimmt.

Die D_E der Probe SL1 beträgt $141 \pm 2,5$ Gy und ist fast dreimal so groß wie die der Probe SL2 mit 51 ± 1 Gy. Auch bezüglich der gemessenen Urangelhalte zeigen die beiden Proben große Unterschiede (Tab. D.25), wobei die Werte von SL1 im Vergleich zu allen anderen bearbeiteten Proben sehr ungewöhnlich ausfallen. Der Uran- und Thoriumgehalt im Dentin des Zahnes SL1 ist kleiner als der im Schmelz. Der Zement weist dagegen einen um Größenordnungen höheren Gehalt auf. Die Dosisleistung aus Dentin ist daher verschwindend klein, während die aus dem Zement einen sehr großen Beitrag liefert. Die Probe SL2 zeigt dagegen „normalere“ Urangelhalte. Es ergeben sich ESR-U/Th-Alter für SL1 von 93 ± 22 ka und für SL2 von 99 ± 12 ka. Hierbei mußten für den Uran- und Thoriumgehalt des Zementes der Probe SL2 Annahmen getroffen werden (Anhang Tab. D.25). Die große statistische Unsicherheit des Alters der Probe SL1 resultiert aus dem Fehler der geometrischen Parameter. Die Dicke des äußeren Zementes ist zum Beispiel mit einem Fehler von 25 % behaftet. Da die β -Strahlung des Zementes für einen Großteil der Dosis verantwortlich ist, fällt der Altersfehler entsprechend groß aus. Zudem weisen die gammastrahlungsspektrometrischen Messungen des Sedimentes auf ein Ungleichgewicht im Sediment hin, wodurch die Unsicherheit der Sediment-Dosisleistung vergrößert wird.

Aufgrund der äußerst ungewöhnlichen U/Th-Gehalte und des Fehlers der Altersbestimmung ist das Ergebnis der Probe SL1 sehr unsicher. Allein die Tatsache, daß sich das Alter der Probe SL2 zu 99 ± 12 ka ergibt, spricht für eine Einordnung der Fundstelle im Altersbereich von etwa 100 ka. Dieses Alter entspricht keiner bislang angenommenen Einordnung der Fundstelle. Für eine gesicherte Datierung sollte eine weitere Vergleichsprobe bearbeitet werden.

5.3.3 Gramat

5.3.3.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Die Fundstelle Gramat im Departement Lot, Südfrankreich, ist nach Schätzung der Archäologen, die die Ausgrabungen vorgenommen haben, aufgrund der Fauna in das Sauerstoff-Isotopenstadium 5 zu stellen (pers. Mitteilung S. Costamagno, Universität Bordeaux). Von zwei vollständigen, sehr gut erhaltenen Zähnen (G08 und G28) der Fundstelle konnte jeweils eine Schmelzlamelle über die gesamte Länge des Zahnes

abgetrennt werden. Die ESR- und TIMS-Proben ließen sich problemlos präparieren, es konnte jeweils eine äußere Schicht von 100 µm abgeschliffen werden. Von den etwa 2 g schweren Lamellen wurde je ein Teilstück für eine Single-Aliquot Probe abgetrennt, der Rest diente als Multi-Aliquot Probe. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei den Proben aus Gramat erfüllt.

5.3.3.2 Messungen und Ergebnisse

Es wurden TIMS-Messungen an Schmelz, Dentin und Zement von den Proben G08 und G28 durchgeführt. Die Äquivalenzdosis in Zahnschmelz wurde jeweils mit der Single- und Multi-Aliquot Methode bestimmt. Sedimentproben zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Radionuklidgehalte lagen vor.

Aus der D_E der Probe G08 von 240 ± 4 Gy und der der Probe G28 von 265 ± 5 Gy können ESR-U/Th-Alter von $130,5 \pm 10$ bzw. $128,3 \pm 8,6$ ka bestimmt werden. Alle nötigen Meßdaten zur ESR-U/Th-Datierung mit Ausnahme des exakten Wassergehaltes und der Tiefe der Fundschicht liegen vor. Der Wassergehalt wird zu 15 % angenommen, und die Höhenstrahlung für eine Bodentiefe von 3 m berechnet. Trotz dieser zwei Annahmen wird die Datierung für gesichert gehalten. Der Anteil der Höhenstrahlung an der Gesamtdosis beträgt etwa 5 %, so daß hier eine größere Ungenauigkeit keinen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Altersbestimmung hat. Zudem wurde jeweils eine Altersberechnung mit 10 % bzw. 20 % Wassergehalt durchgeführt. Die Abweichungen der mittleren Alter betragen hierbei 3 % und liegen damit innerhalb des angegebenen Fehlerbereiches. Der Fundstelle Gramat kann durch die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ein Alter von 130 ± 10 ka zugeordnet werden. Eine Einordnung in das Sauerstoff-Isotopenstadium 5 ist somit möglich.

5.3.4 Bramefond

5.3.4.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Ebenso wie die Fundstelle Gramat wird Bramefond, Südfrankreich, aufgrund der Fauna dem Stadium 5 zugeordnet. Von zwei vollständigen, gut erhaltenen Zähnen (BR1 und BR2) aus Bramefond konnte jeweils eine Schmelzlamelle über die gesamte Länge des Zahnes abgetrennt werden. Die Lamelle der Probe BR2 erwies sich allerdings als spröde. Hiervon ließ sich nur ein Teilstück problemlos schleifen und als Single-Aliquot Probe nutzen. Von der etwa 2 g schweren Lamelle BR1 wurde homogen eine äußere Schicht von 70 µm abgeschliffen und ein Teilstück für eine Single-Aliquot Probe abgetrennt. Der Rest konnte als Multi-Aliquot Probe genutzt werden. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei den Proben aus Bramefond erfüllt.

5.3.4.2 Messungen und Ergebnisse

Neben TIMS-Messungen an Schmelz, Dentin und Zement der Proben BR1 und BR2 zur Bestimmung der Uran- und Thoriumgehalte wurde die Äquivalenzdosis in Zahnschmelz jeweils mit der Single-Aliquot und bei BR1 auch mit der Multi-Aliquot Methode bestimmt. Auch von der Fundstelle Bramefond war Sediment verfügbar, so daß die Radionuklidgehalte gemessen werden konnten.

Die D_E der beiden untersuchten Zahnschmelzproben beträgt $135,8 \pm 2$ Gy bzw. $148,5 \pm 2,5$ Gy. Die daraus berechneten ESR-U/Th-Alter der Proben ergeben sich zu $104,4 \pm 8,4$ ka bzw. $115 \pm 10,2$ ka. Zur Datierung mußten für den Wassergehalt (10 %) und die Abschwächung der Höhenstrahlung (3 m Bodentiefe) aufgrund fehlender Angaben Schätzungen verwendet werden. Der Anteil der Höhenstrahlung ist bei diesen Proben zwar etwas größer als bei den Proben aus Gramat, er ist jedoch kleiner als 10 %. Analog zu den Anmerkungen bei den Proben aus Gramat wird die Altersbestimmung der Fundstelle Bramefond als gesichert betrachtet. Das Alter kann mit 110 ± 15 ka angegeben werden, sie fällt damit in das Sauerstoff-Isotopenstadium 5.

5.3.5 Wannen

5.3.5.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Bei Wannen handelt es sich um eine Vulkanfundstelle in der Eifel. Der Ausbruch des Wannen-Vulkans wird auf etwa 200 ka vor heute datiert. Von dieser Fundstelle wurden zwei verschiedene Proben bearbeitet (WA1 und WA2). Der Zahn WA1 wurde in der tiefsten Fundsicht (Schicht 1 nach Turner, 1990) gefunden. Dies ist die erste Lößschicht im Vulkankrater, deren Alter wahrscheinlich dem Vulkan-Ausbruchsalter entspricht. Der Zahn WA2 stammt aus einer vermischten Fundsicht (Schichten 4/5 nach Turner, 1990). In dieser vermischten Schicht befindet sich stratigraphisch der Übergang zum Löß der letzten Kaltzeit. Nach der Morphologie wird der Zahn WA2 dem letzten Drittel der letzten Kaltzeit zugeordnet (Ende Würm). Aufgrund fehlender stratigraphischer Hinweise auf das Eem wäre allerdings auch eine Einordnung in die vorletzte Kaltzeit denkbar (Ende Riß).

Da von den beiden Zähnen nur Teilstücke zur Verfügung standen, kann die Geometrie der vollständigen Zähne nur geschätzt werden. Es lagen mehrere Reststücke aus verschiedenen Bereichen der Zähne vor. Die Probe WA1 war relativ gut zu bearbeiten, es konnte problemlos eine äußere Schicht von 100 µm entfernt werden. WA2 zeigte sich etwas spröder, es konnten aber trotzdem 100 µm entfernt werden. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei den Proben aus Wannen nur zum Teil erfüllt.

5.3.5.2 Messungen und Ergebnisse

Jeweils eine Single-Aliquot Probe wurde für ESR-Messungen präpariert. Die TIMS-Messungen an Schmelz und Dentin der Proben aus Wannen wurden zum Teil von R.

Eichstädter durchgeführt. Es sind keine Sedimente der Fundstelle und somit keine Informationen über Radionuklid- und Wassergehalte der Umgebung verfügbar.

Die D_E der Probe WA1 beträgt 206 ± 3 Gy und die der Probe WA2 $17,1 \pm 0,3$ Gy. Da jedoch keine Sedimente der beiden Fundschichten verfügbar sind, kann eine Datierung nicht durchgeführt werden. Die Annahme von verschiedenen Radionuklidkonzentrationen führt zu Altern, die in Tab. 5.5 eingetragen sind. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich dennoch mit großer Sicherheit schließen, daß die Probe WA2 in die letzte Kaltzeit einzuordnen ist und wahrscheinlich ein Alter zwischen 15 und 30 ka hat. Keinesfalls ist sie älter als 130 ka und kann damit nicht aus der vorletzten Kaltzeit stammen.

5.3.6 Mosbach

5.3.6.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Bei den sogenannten Mosbacher Sanden bei Wiesbaden handelt es sich um einen Fundhorizont aus dem Alt- und Mittelpleistozän, der in vier verschiedene Schichten unterteilt wird. Der älteste Teil (Mosbach I) wird deutlich älter als 900 ka angegeben, und der darüber liegenden Schicht (Mosbach II) wird ein Alter von etwa 890 ka zugeschrieben. Die Ablagerung der Hauptfundschiicht, Mosbach III, könnte vor ungefähr 700 ka begonnen haben, und für Mosbach IV wird kein Alter angegeben. Aufgrund der Fauna, die in den verschiedenen Schichten gefunden wurde, läßt sich Mosbach II in eine Warmzeit einordnen, Mosbach I und III zeigen Merkmale einer Übergangsauna. Viele der in Mosbach ausgegrabenen Fundstücke sind nicht stratifiziert und können auch nachträglich keiner der Schichten zugeordnet werden. Von der hier bearbeiteten Probe ist die Fundschiicht ebenfalls nicht bekannt.

Von der Fundstelle Mosbach lag ein vollständiger, äußerst gut erhaltener Zahn mit gelblich-brauner Färbung vor. Schmelz-, Dentin- und Zementproben wurden aus dem Zahnkronenbereich entnommen, wobei der Zahn möglichst wenig beschädigt wurde (Museumsstück). Der Zahnschmelz ließ sich gut bearbeiten, das Abschleifen der äußeren Schicht von 100 µm war problemlos möglich. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe MB2 erfüllt.

5.3.6.2 Messungen und Ergebnisse

Es wurden TIMS-Messungen an Schmelz, Dentin und Zement des Zahnes durchgeführt. Die Äquivalenzdosis in Zahnschmelz wurde mit einer Single-Aliquot Probe bestimmt. Es sind keine Sedimente der Fundstelle Mosbach und somit keine Informationen über Radionuklid- und Wassergehalte der Umgebung verfügbar.

Aufgrund der fehlenden Werte der Umgebungsdosisleistung kann auch für die Probe MB2 kein ESR-U/Th-Alter angegeben werden. Altersbestimmungen mit verschiedenen Annahmen der Sedimentdaten (Tab. D.25) machen jedoch deutlich, daß der Zahn mit einer Äquivalenzdosis von 685 ± 10 Gy und den in Tab. D.25 eingetragenen Thorium- und

Urangehalten keinesfalls älter als 250 ka ist. Der Altersbereich mit den angenommenen Radionuklidgehalten im Sediment beträgt etwa 180 - 210 ka. Selbst für den unmöglichen Fall, daß keine äußere Dosisleistung zu berücksichtigen wäre, ergibt sich ein Alter von 243 ± 15 ka. Da aber nicht bekannt ist, aus welcher Schicht der Zahn stammt, kann die Bedeutung dieses Maximalalters nicht beurteilt werden.

5.3.7 Villa Seckendorff

5.3.7.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Der Fundort Villa Seckendorff befindet sich bei Stuttgart-Cannstatt. Es handelt sich um Funde aus Spaltenfüllungen im Travertin der letzten Warmzeit (Stadium 5). Es wurden zwei Zahnproben unterschiedlicher Equidenarten bearbeitet (VS1 und VS2). Bei der Probe VS1 handelt es sich um einen Zahn eines *Equus ferus*. Dieser Fund wird in die erste Hälfte des letzten Glazials eingeordnet. Die Probe VS2 ist ein Zahn eines *Equus hydruntinus*, dessen Auftreten ein Hinweis auf ein relativ warmes Klima ist. Auch dieser Fund wird zeitlich der ersten Hälfte des letzten Glazials zugeschrieben.

Es lagen von beiden Zähnen nur Teilstücke der Zahnkrone vor, aus denen auf die Gesamtgeometrie geschlossen werden konnte. Bei der Probe VS1 zeigte sich der Zahnschmelz sehr spröde, das Schleifen der äußeren Schmelzschicht wurde dadurch erheblich erschwert. Da Schmelz-Teilstücke beim Schleifen zerbrechen, konnte nur eine Schicht von 50 - 100 µm abgetrennt werden, wobei ein genaues Vermessen dieser Schicht schwierig war. Zement ließ sich nicht in hinreichenden Mengen für eine TIMS-Messung abtrennen. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe VS1 nur zum Teil erfüllt. Auch die Probe VS2 besteht aus sehr sprödem Zahnschmelz, ein sicheres Abschleifen einer äußeren Schicht war kaum möglich. Nur sehr ungenau konnten schätzungsweise 50 µm entfernt werden, der Fehler dieser Angabe beträgt 50 %. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe VS2 nur zum Teil erfüllt.

5.3.7.2 Messungen und Ergebnisse

Es wurden ESR-Messungen an jeweils einer Single-Aliquot Probe vorgenommen, TIMS-Messungen wurden an Schmelz, Dentin und Zement durchgeführt. Von der Fundstelle Villa-Seckendorff sind keine Sedimente verfügbar, so daß Radionuklidwerte und Wassergehalt der Umgebung geschätzt werden mußten.

Mit angenommenen Sedimentdaten gemäß Tab. D.25 ergibt sich aus der D_E der Probe VS1 von $37,8 \pm 0,6$ Gy ein Altersbereich von 24 - 42 ka. Der Altersbereich der Probe VS2 mit einer D_E von 70 ± 1 Gy umfaßt entsprechend 26 - 37 ka. Die wahren Alter der beiden Proben können aber durchaus von diesen groben Angaben abweichen. Es kann deshalb auch nicht entschieden werden, ob es eine Altersdifferenz zwischen den beiden Proben gibt.

5.3.8 Vogelherd

5.3.8.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Die Vogelherdhöhle gehört zu einer Reihe von Höhlen im Lonetal (Schwäbische Alb), in denen zahlreiche Funde menschlicher Besiedlung gemacht wurden. Der im Rahmen dieser Arbeit analysierte Zahn ist ein Fund aus der Grabung Riek im Jahr 1931 im Eingangsbereich zur Höhle. Er wurde in einer Tiefe von etwa 4 m in einer ockergelben Lehmschicht (Schicht VII, vgl. Hahn et al., 1985) gefunden. Vermutlich handelt es sich um einen Zahn aus dem Mittelpaläolithikum (Mousterien), der älter als 40 ka ist.

Von dem Zahn lag ein Teilstück der Zahnkrone vor, von dem auf die Originalgeometrie geschlossen werden konnte. Der Zahnschmelz ließ sich gut bearbeiten, es konnte eine äußere Schicht von 100 µm entfernt werden. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe VH erfüllt.

5.3.8.2 Messungen und Ergebnisse

Es wurden TIMS-Messungen an Schmelz, Dentin und Zement des Zahnes durchgeführt. Die Äquivalenzdosis in Zahnschmelz wurde mit einer Single-Aliquot Probe bestimmt. Es sind keine Sedimente der Fundstelle Vogelherd und somit keine Informationen über Radionuklid- und Wassergehalte der Umgebung verfügbar.

Die Äquivalenzdosis $D_E = 27 \pm 1$ ergibt einen ungefähren Altersbereich von 25 - 49 ka, für den die gleichen Unsicherheiten wie bei den Proben vom Fundort Villa-Seckendorff gelten.

5.3.9 Bockstein

5.3.9.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Auch die Lokation Bockstein gehört zu den Fundstellen im Lonetal (Schwäbische Alb), die Spuren menschlicher Besiedlung aufweisen. Man unterscheidet zwischen Bocksteinhöhle, -grotte, -schmiede, -loch und -abhang. Die bearbeitete Probe stammt aus der Grabung am Bocksteinabhang vor der Bocksteinschmiede (Grabung Wetzel, 1953-1956) und wurde über einer rot gefärbten Schicht gefunden. Dies entspricht wahrscheinlich Schicht IV mit Löß bzw. braungelbem Lehm und Kalkschutt in einer Tiefe von etwa 1,2-1,9 m (Hahn et al., 1985). Vermutlich hat der Zahn ein Alter größer als 40 ka und ist in das Mittelpaläolithikum einzuordnen.

Aus dem Teilstück eines Zahnes, das für diese Arbeit zur Verfügung stand, kann auf die Originalgeometrie geschlossen werden. Die Probenpräparation war jedoch schwierig, da sich das Material sehr spröde zeigte. Trotzdem wurde im Mittel recht sicher auf beiden Seiten des Schmelzstückes eine 100 µm dicke Schicht entfernt. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe BS erfüllt.

5.3.9.2 Messungen und Ergebnisse

Die Äquivalenzdosis in Zahnschmelz wurden mit einer Single-Aliquot Probe bestimmt. Es sind keine Sedimente der Fundstelle Bockstein und somit keine Informationen über Radionuklid- und Wassergehalte der Umgebung verfügbar. Da keine TIMS-Messungen vorliegen, wird vorläufig auf eine Altersabschätzung verzichtet. Die mit einer Single-Aliquot Probe ermittelte D_E beträgt $22 \pm 0,3$ Gy.

5.3.10 Steinheim-Murr

5.3.10.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Die Kiesgrube Steinheim-Murr ist bekannt als Fundort eines gut erhaltenen menschlichen Schädels. Aufgrund der Elefantenfauna wurde von Adam (1954) eine Einordnung in das Mindel-Riß-Interglazial vermutet. Derzeit wird für die Fundstelle Steinheim-Murr ein Altersbereich von 250 bis 400 ka angenommen. Von hier wurden zwei Proben bearbeitet (SM1 und SM2). Der Zahn SM1 wurde im „antiquus-Schotter“ gefunden und ist wahrscheinlich dem „Steinheimer Thermal“ zuzuordnen. Dies entspricht dem Holstein-Interglazial. Der Zahn SM2 ist nicht stratifiziert, das $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis deutet aber auf eine kalte Phase hin. Deshalb wird für diese Probe bislang eine Einordnung in die Frühphase der Riß-Vereisung vermutet.

Von beiden Proben aus Steinheim-Murr lagen nur Teilstücke vor. Der Zahn SM1 zeigte sich derart spröde, daß ein homogenes Abschleifen der äußeren Schmelzschicht kaum möglich war. Die Dicke der tatsächlich entfernten Schicht konnte nur unzulänglich bestimmt werden, so daß hier ein großer Fehler vorliegt (etwa 75 ± 25 μm). Die für die ESR-U/Th-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe SM1 erfüllt, es verbleibt jedoch eine Unsicherheit bezüglich der Zahnabmessungen. Die Probe SM2 fällt durch eine starke dunkle Färbung des Schmelzes auf (Abb. 3.2), auch Dentin dieses Zahnes zeigt eine dunkelgraue Farbe. Es lagen nur Bruchstücke eines Zahnes vor, an denen keine Zementschicht vorhanden war. Vermutlich wurde der Zement für eine $\delta^{18}\text{O}$ -Beprobung entfernt, die Kerben sind in Abb. 3.2 deutlich erkennbar. Schmelzproben ließen sich gut präparieren, die an der Innenseite noch vorhandenen Dentinreste konnten mühelos abgetrennt werden. Der Zahn war bei weitem nicht so spröde wie die Probe SM1, das Abschleifen der äußeren Schmelzschicht war gut möglich. Es konnte sicher eine etwa 100 μm dicke Schicht entfernt werden. Die angenommene planare Geometrie ist bei dieser Probe erfüllt. Es ist jedoch nicht bekannt, welche Dicke die äußere Zementschicht hatte. Auch die genauen Zahnabmessungen müssen geschätzt werden.

5.3.10.2 Messungen und Ergebnisse

Es wurden ESR-Messungen an jeweils einer Single-Aliquot Probe vorgenommen. Von der Fundstelle Steinheim-Murr sind keine Sedimente verfügbar, so daß Radionuklidwerte und Wassergehalt der Umgebung geschätzt werden müßten. Da keine TIMS-Messungen

vorliegen, wird auf eine Altersabschätzung vorläufig verzichtet. Die mit der Single-Aliquot Methode ermittelten Äquivalenzdosen der Proben SM1 und SM2 betragen 480 ± 8 Gy bzw. 760 ± 16 Gy.

5.3.11 Cueva de la Carigüela

5.3.11.1 Fundstelle und Probenbeschreibung

Bei dem spanischen Fundort Cueva de la Carigüela handelt es sich um eine Höhle bei Piñar, Granada. Der Zahn eines *Equus hydruntinus* entstammt einer Grabung von J. Pellicer und wurde in der Schicht 5 gefunden (Uerpmann, 1976). Diese wird dem mittleren Neolithikum zugeordnet, für den Zahn wird ein Alter von etwa 5 bis 6 ka angenommen. Aufgrund der Annahme, daß es sich um eine vergleichsweise junge Probe handelt, wurde sie für Untersuchungen der zeitlichen Entwicklung von Urangelhalten in Equidenzähnen ausgewählt.

Aus Cueva de la Carigüela stehen keine Sedimente zu Verfügung. Die Fundhöhle befindet sich in einem sehr trockenen Gebiet, deshalb wurde der Wassergehalt im Sediment zu maximal 5 % angenommen. Die Höhenstrahlung kann in Höhlen vernachlässigt werden. Vom Schmelz des äußerst spröden Zahnes konnte nur eine äußere Schicht von etwa 50 µm entfernt werden, wobei der Fehler über 20 % beträgt. Die für die ESR-Datierung angenommene planare Geometrie ist bei der Probe CC1 erfüllt.

5.3.11.2 Messungen und Ergebnisse

Urangelhalte konnten sowohl mittels Spaltspuren als auch durch TIMS-Messungen bestimmt werden. TIMS-Proben lagen von Dentin und Schmelz des Zahnes vor, Zement ließ sich nicht in ausreichenden Mengen abtrennen. Die ESR-Messungen wurden mit einer Single-Aliquot Probe durchgeführt.

Die Äquivalenzdosis der Probe CC1 beträgt 60 ± 1 Gy. Ohne Sedimentdaten kann auch hier wieder nur ein Altersbereich geschätzt werden, der sich zu 46 - 90 ka ergibt. Daraus kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß dieser Zahn weitaus älter als 6 ka ist. Vermutlich muß er ins Mittelpaläolithikum eingeordnet werden.

5.3.12 Zusammenfassung der Datierungsergebnisse

Von vier der elf Fundstellen, von denen Zahnproben bearbeitet wurden, waren Sedimentproben zur Bestimmung der Dosisleistung verfügbar. Drei dieser Fundstellen konnten im Rahmen dieser Arbeit zeitlich eingeordnet werden: Bramefond und Gramat sind in das Stadium 5 zu stellen, das Alter des Zahnes aus Achenheim kann mit etwa 40 ka angegeben werden. Dagegen liegt das Alter von Salzgitter-Lebenstedt mit großer Unsicherheit um die 100 ka. Trotz fehlender Sedimente lassen sich weitere Ergebnisse für

die anderen Fundstellen anführen. So ist die Probe WA2 aus Wannen mit Sicherheit in die letzte Kaltzeit zu stellen. Das Alter entspricht der morphologischen Einordnung. Der Zahn aus Mosbach ist sehr viel jünger, als für diese Fundstelle zu erwarten war. Er hat vermutlich ein Alter um 200 ka.

Für die anderen Proben kann aufgrund fehlender Sedimente nur eine Größenordnung des Alters angegeben werden. In Tab. 5.5 sind die Datierungsergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich die Ergebnisse der CSUS-ESR-Datierung, die nur bei Proben anwendbar ist, deren U/Th-Alter Mindestalter sind, eingetragen.

Fundort	Probe	D _E [Gy]	Sediment vorhanden?	ESR-U/Th- Alter [ka]	CSUS-ESR- Alter [ka]	Kommentar
Achenheim	AC	48 ± 1	ja	40,3 ± 4,2	40,8 ± 3,4	gesichert
Bramefond	BR1	135,8 ± 2	ja	104,4 ± 8,4	3,3 ± 13	gesichert
	BR2	148,5 ± 2,3	ja	115,1 ± 10,2	119,2 ± 13,2	gesichert
Gramat	G08	240 ± 4	ja	130,5 ± 10	-	gesichert
	G28	264,7 ± 5	ja	128,3 ± 8,6	-	gesichert
Salzgitter- Lebenstedt	SL1	141 ± 2,5	ja	93 ± 22	194 ± 19,2	unsicher
	SL2	51 ± 1	ja	99,5 ± 12	96 ± 13	unsicher
Wannen	WA1	206 ± 3	nein	139 - 223 *	113 - 234 *	
	WA2	17,1 ± 0,3	nein	14 - 27 *	13,3 - 26 *	
Villa Seckendorff	VS1	37,8 ± 0,6	nein	24 - 42 *	23,7 - 45,2 *	
	VS2	70 ± 1	nein	26 - 37 *	42,6 - 81,4 *	
Vogelherd	VH	27 ± 1	nein	25 - 49 *	24,6 - 48 *	
Mosbach	MB2	685 ± 10	nein	182 - 210 *	-	U/Th-Dosis CSUS-ESR: 758 Gy
Cueva de la Carigüela	CC1	60 ± 1	nein	46 - 90 *	39,3 - 84,2 *	
Steinheim- Murr	SM1	480 ± 8	nein	-	-	
	SM2	760 ± 16	nein	-	-	
Bockstein	BS	22 ± 0,3	nein	-	-	

Tab. 5.5: Datierungsergebnisse dieser Arbeit; * bedeutet Altersabschätzung ausgehend von zwei unterschiedlichen Sedimentannahmen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden systematische Untersuchungen zum ESR-Spektrum von Zahnschmelz, hierbei speziell bezüglich des zur Datierung benutzten CO_2^- -Signals, durchgeführt. Desweiteren konnte durch U/Th-Analysen an Zähnen eine kombinierte ESR-U/Th-Datierungsmethode entwickelt werden.

Um eine gesicherte Bestimmung der Äquivalenzdosis D_E aus der Intensität des CO_2^- -Signals vornehmen zu können, wurden Messungen zur Zusammensetzung des Zahnschmelzspektrums, zum thermischen Verhalten des CO_2^- -Signals und zum Signalwachstum durch Bestrahlung durchgeführt. Die Untersuchungen zur Zusammensetzung des Zahnschmelzspektrums legen den Schluß nahe, daß das CO_2^- -Signal aus zwei Komponenten, einer isotropen und einer axialen, zusammengesetzt ist. Die axiale Komponente zeichnet sich durch eine größere Stabilität aus und wird zur D_E -Bestimmung herangezogen. Bei Peak-zu-Peak Auswertungen geschieht dies dadurch, daß die Peaks der axialen Komponente ausgemessen werden. Bei der in dieser Arbeit vorgestellten Spektrenauswertung durch digitale Anpassung von Referenzspektren wird die Intensität des axialen Signals direkt bestimmt. Es zeigt sich eine Übereinstimmung der mit den beiden Auswertungsmethoden bestimmten Äquivalenzdosen. Das bedeutet, daß weitere im Spektrum enthaltene langlebige Signale die CO_2^- -Signalintensität, die mittels Peak-zu-Peak Auswertung bestimmt wird, nicht beeinflussen.

Da sowohl in Zahnschmelz als auch in Karbonaten ein dem CO_2^- -Radikal zugeordnetes Signal zur Datierung benutzt wird, wurden vergleichende Untersuchungen zum thermischen Verhalten und zur Strahlungsempfindlichkeit mit Zahnschmelz und Foraminiferen durchgeführt. Das CO_2^- -Signal in Foraminiferen ist ein isotropes Signal, dessen Signalwachstum durch Bestrahlung aber ebenfalls auf zwei Komponenten schließen läßt.

Das CO_2^- -Signal in Zahnschmelz und Foraminiferen zeigt eine vorübergehende Intensitätszunahme durch Erhitzen bei Temperaturen um 120°C. Das Signalverhalten kann mit einem Modell erklärt werden, das einen Gleichgewichtszustand zwischen dem meßbaren Signal und einem sogenannten Precursor annimmt. Aufgrund der

vorübergehenden Zunahme der Signalintensität durch Erhitzen ist eine thermische Behandlung von Zahnschmelz nach einer künstlichen Bestrahlung nicht sinnvoll. Bei Foraminiferen dagegen wird durch das Erhitzen zusätzlich eine instabile CO_2^- -Signalkomponente entfernt, so daß in diesem Fall ein Erhitzen Sinn macht. Darüberhinaus wird auch ein störendes, das Spektrum mehrere Wochen lang überlagerndes, kurzlebiges Signal entfernt, wodurch eine Bestimmung der CO_2^- -Signalintensität erst möglich wird. Auch im Zahnschmelzspektrum entstehen durch künstliche Bestrahlung kurzlebige Signale. Diese haben nach etwa drei Tagen nur noch einen verschwindenden Einfluß auf die CO_2^- -Signalintensität. Die Reststruktur bei spektraler Zerlegung zeigt, daß die kurzlebigen Komponenten nach dieser Zeitspanne mit geringer Intensität im Spektrum enthalten sind. Basierend auf den Ergebnissen zum thermischen Verhalten des CO_2^- -Signals und Spektrenanalysen nach künstlicher Bestrahlung konnte ein Vorschlag für ein geeignetes Meßprotokoll für Zahnschmelzproben unterbreitet werden.

Die Bestimmung einer Äquivalenzdosis aus der CO_2^- -Signalwachstumskurve geschieht bei Zahnschmelzproben mittels Anpassung einer einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion. Bei Foraminiferenproben muß dagegen eine Summe aus zwei einfachen exponentiellen Sättigungsfunktionen benutzt werden.

Durch Spaltspuren-Untersuchungen konnten von verschiedenen Zahnproben Urankonzentrationskarten angefertigt werden. Es zeigen sich große Konzentrationsunterschiede zwischen Zahnschmelz und den beiden Komponenten Dentin und Zement. Die Grenzen der Zahnbereiche sind auch durch Spaltspuren auf einem Externdetektor scharf erkennbar. Eine diffusive Front von in den Schmelz eindringendem Uran läßt sich bei den Proben nicht feststellen. Allerdings zeigt die etwa 100 ka alte Probe WAL in Teilbereichen des Schmelzes, die nahezu direkten Kontakt mit dem Sediment hatten, erhöhte Urangehalte. Ansonsten treten solche erhöhten Urangehalte im Schmelz in Bereichen von Bruchstellen oder Verunreinigungen auf.

Präzise Messungen von Uran- und Thoriumgehalten in den verschiedenen Bereichen eines Zahnes mittels TIMS bestätigen die großen Konzentrationsunterschiede. Es läßt sich allerdings keine systematische Abhängigkeit des Urangehaltes von der Äquivalenzdosis feststellen. Der Urangehalt in Zähnen wird neben dem Alter von mehreren Faktoren bestimmt wie zum Beispiel Diffusion-Adsorptions-Koeffizient (D/R), Urangehalt im Porenwasser oder Erhaltungsgrad des Zahnes. Die Messungen zeigen deutlich, daß alle drei Zahnbereiche bezüglich Uran offene Systeme darstellen. Eine U/Th-Datierung allein führt deshalb nicht zu gesicherten Ergebnissen.

Uran wird nachträglich in einen Zahn aufgenommen, wobei die Sättigungskonzentration von Dentin und Zement um bis zu zwei Größenordnungen höher sein kann als die von Schmelz. Der zeitliche Verlauf der Uranaufnahme ist aus den Messungen nicht ableitbar, physikalisch plausibel erscheint jedoch die Annahme einer exponentiellen Sättigungsfunktion. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, kann Uran auch wieder aus dem Zahn herausgelöst werden. Deshalb sind U/Th-Alter auch nicht a priori als Mindestalter zu betrachten. Trotzdem sind Uran- und Thorium-Messungen mittels TIMS sehr wichtig für die Bestimmung der zeitabhängigen Dosisleistung.

In dieser Arbeit wird eine neue Methode der kombinierten ESR-U/Th-Datierung vorgeschlagen. Anders als bei bisher bekannten kombinierten Modellen wird als zentraler Randwert der gemessene ^{230}Th -Gehalt zur Bestimmung der zeitabhängigen Dosisleistung der Uranreihen in Zahnkomponenten benutzt. Da der gemessene Urangehalt sowohl durch Aufnahme- als auch durch Abgabeereignisse nachhaltig beeinflusst sein kann, kommt diesem bei der Dosisleistungsbestimmung keine zentrale Bedeutung zu. Unter der Annahme einer exponentiellen Sättigungsfunktion zur Beschreibung der Uranaufnahme, wird die gemessene ^{230}Th -Aktivität als ein Integral über die während der Lagerungsdauer aufgebaute Aktivität betrachtet. Da Thorium geochemisch immobil ist, kann davon ausgegangen werden, daß es nicht direkt von Uranaufnahme- oder Uranabgabeereignissen betroffen ist. Ein großer Vorteil der neuen Methode liegt darin, daß auch Proben, die offensichtlich Uranverluste zeigen und bislang nicht datiert werden konnten, hiermit datiert werden können.

Es wurden erfolgreiche Datierungen der Fundstellen Achenheim, Bramefond und Gramat vorgenommen. Die Zahnproben aus Gramat und Bramefond zeigen Uranverluste und konnten nur durch die neue, in dieser Arbeit vorgeschlagene kombinierte ESR-U/Th-Methode datiert werden. Die Fundstelle Salzgitter-Lebenstedt kann trotz vorhandener Sedimentprobe nicht abschließend datiert werden. Es tragen sowohl Meßungenauigkeiten als auch Unsicherheiten zum Beispiel durch die nicht genau bekannte Zementschichtdicke dazu bei, daß die Ergebnisse der Proben aus Salzgitter-Lebenstedt als nicht gesichert betrachtet werden müssen.

Von den anderen Fundstellen fehlen für eine Datierung Sedimentproben. Zumeist handelt es sich bei den bearbeiteten Zähnen um Fundstücke von Grabungen, die vor langer Zeit stattgefunden haben. Oft existieren keine Sedimente und sind heute auch kaum noch zu beschaffen. Trotzdem konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von weiteren Ergebnissen erzielt werden. Die Probe aus der Fundstelle Mosbach ist zum Beispiel mit Sicherheit nicht älter als 250 ka. Der Fund ist allerdings nicht stratifiziert, und somit ist auch die Zugehörigkeit zu einer der vier Hauptschichten nicht bekannt. Deshalb kann über die Bedeutung dieses Maximalalters nur spekuliert werden.

Die Frage der zeitlichen Einordnung der Probe WA2 aus einer vermischten Schicht kann klar beantwortet werden. Sie ist keinesfalls älter als 130 ka, ihr Alter liegt vielmehr im Bereich zwischen 14 und 30 ka. Die Probe ist demnach gegen Ende der letzten Kaltzeit einzuordnen. Ein unerwartetes Ergebnis zeigt sich auch für die Probe aus Cueva de la Carigüela, da sie wesentlich älter sein muß als bisher vermutet. Statt wie angenommen etwa 6 ka ist die Probe eher zwischen 46 und 90 ka alt. Diese Angabe beruht allerdings auf Annahmen zu Radionuklidkonzentrationen im Sediment und ist deshalb nicht gesichert. Ebenso konnten für weitere bearbeitete Proben Altersbereiche basierend auf Sedimentannahmen geschätzt werden.

6.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellte Datierungsmethode sollte Anwendung auf Zähne weiterer Fundstellen finden. Interessant wäre dabei auch die Altersbestimmung von

Proben, für die gesicherte Vergleichsalter vorliegen. Damit ließe sich die Qualität der Alter besser beurteilen. Wünschenswert wäre zudem, daß für die in dieser Arbeit aufgrund fehlender Sedimente noch nicht datierbaren Proben soweit möglich (Ersatz-) Sedimentbeprobungen durchgeführt werden. Dies würde die Unsicherheiten der Altersabschätzung erheblich einschränken. Für eine zeitliche Einordnung der Fundstelle Salzgitter-Lebenstedt sollte eine dritte Vergleichsprobe Aufschluß darüber geben, ob das Alter im Bereich von 100 ka zutreffend ist.

Um die kombinierte ESR-U/Th-Datierung zu verfeinern, sind noch weitere Untersuchungen zum Zusammenhang von Uran im Sediment, im Grundwasser und in den Zahnbereichen nötig. Auch die Frage, wodurch Uranaufnahme- oder Uranabgabeereignisse bewirkt werden, ist weitgehend ungeklärt. Eventuell wären Messungen weiterer Isotope im Zahn hilfreich, um die Urangeschichte eines Zahnes besser rekonstruieren zu können. Es bieten sich zum Beispiel Radium-Messungen, Uran-Blei-Untersuchungen oder ^{231}Pa -Messungen an. Auch wären Untersuchungen zu möglichen Ungleichgewichten im Sediment wichtig, da diese Einfluß auf die Dosisleistung haben.

Zusätzlich zu der in dieser Arbeit für β -Dosisleistungsberechnungen benutzten „One-Group“ Theory könnte noch die Monte-Carlo-Methode (zum Beispiel Monte Carlo N-Particle Transport Code, MCNP) Anwendung finden. Die Verbesserung der Ergebnisse wäre aber verglichen mit den durch die Geometrie bedingten Unsicherheiten eher klein. Durch eine Altersbestimmung mehrerer Zahnschmelzbereiche eines Zahnes könnte die Unsicherheit durch inhomogene Dosisleistungen verringert werden.

Die Geometrie, die in dieser Arbeit vorausgesetzt wird, ist auf Equidenzähne zugeschnitten. In archäologischen Fundstellen werden aber auch Zähne anderer Säugetiere gefunden. Es wäre deshalb angebracht, für typische Zähne (Elefant, Mammut) die entsprechende Geometrie für eine Altersbestimmung zu erstellen. Die vorgeschlagene Altersbestimmung kann dann auch auf solche Funde angewendet werden. Zudem kann die Kombination von ESR- und Uranreihen-Datierung auch bei anderen offenen Systemen wie zum Beispiel Muscheln Anwendung finden. Die Altersbestimmung solcher Proben ließe sich damit ebenfalls präzisieren.

Anhang A

Experimentelles

A1 Geräte

A1.1 ESR-Spektrometer

Alle Messungen von ESR-Spektren, die in dieser Arbeit benutzt werden, wurden im X-Band mit dem Spektrometer EMS104 der Firma Bruker durchgeführt. Dieses vergleichsweise kleine Laborgerät ist optimiert für dosimetrische Anwendungen. Ein Magnetfeld der Stärke 3480 G wird durch einen Permanentmagneten erzeugt. Durch Spulen kann es über einen Bereich von maximal 200 G variiert werden. Zur Messung der Absorption von Mikrowellenenergie wird dem Magnetfeld ein Wechselfeld mit einer Frequenz von 50 kHz aufmoduliert. Da mit dem Gerät EMS104 keine separate Messung von Mikrowellenfrequenz und Magnetfeld möglich ist, ist es nicht für eine Bestimmung von g-Werten geeignet. Die Kalibration von Signalintensität und g-Wert geschieht mittels einer DPPH-Standard-Probe. Die Temperatur im Hohlraumresonator beträgt während der Messungen zwischen 28 und 30°C. Eine prinzipielle Beschreibung von ESR-Spektrometern findet sich zum Beispiel in Weil et al. (1993).

A1.2 Thermionen-Massenspektrometer

Seit 1993 verfügt die Forschungsstelle Radiometrische Altersbestimmung von Wasser und Sedimenten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften über ein Feststoff-Thermionen-Massenspektrometer MAT 262 RPQ der Firma Finnigan. Die wichtigsten Eigenschaften sind weitgehend in Kapitel 2.3 dargestellt, Informationen über den Aufbau und die Inbetriebnahme des Gerätes finden sich in Bollhöfer (1996) und Frank (1997). Das Gerät ist für die Messung von Uran (bzw. Uranoxid) und Thorium (Thoriumoxid) optimiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Oxidmessungen durchgeführt. Hierbei muß eine Oxidkorrektur durchgeführt werden, die zum Beispiel in Neff (2001) beschrieben ist. Dort können auch Informationen über Isotopenverhältnisse der Uran- und Thorium-Spikes entnommen werden, ebenso wie die Meßroutine des Gerätes MAT 262 RPQ für Uranoxid bzw. Thoriumoxid.

A2 ESR-Proben-Präparation

Das Ziel des Verfahrens zur Präparation von ESR-Proben besteht darin, ein Stück der 1 - 1,5 mm dicken Schmelzlamelle in einem Zahn von Dentin bzw. Zement zu separieren. Eine Unterscheidung der verschiedenen Komponenten ist mittels UV-Licht (360 nm) sowie unter einem Binokular gut möglich. Zuerst muß die äußere Zementschicht entfernt werden. Anschließend wird das ausgewählte Zahnschmelzstück mit angrenzendem Dentin aus dem Zahn herausgefräst, und dann das Dentin entfernt. Die Probenbearbeitung erfolgt mit einem Diamantbohrer unter dem Binokular, Dentin und Zement werden ausschließlich mechanisch entfernt. Da Zement und Dentin in der Regel viel weicher sind als Schmelz, lassen sich beide Komponenten normalerweise gut bis auf die Schmelzoberfläche abtrennen, ohne diese zu beschädigen. Es wird stets mit UV-Licht kontrolliert, ob Dentin und Zement vollständig entfernt wurden.

Nach der Isolierung eines Stückes der Schmelzlamelle wird dessen Stärke mit einer Mikrometerschraube (Genauigkeit 2 µm) vermessen und anschließend die Oberfläche abgeschliffen (mindestens 50 µm). Danach wird die Stärke erneut gemessen, was für die Dosimetrie von β -Strahlung von Wichtigkeit ist. Bei porösen Proben kann das Problem auftreten, daß das Schmelzstück während des Schleifens auseinanderbricht. In diesem Fall ist unter Umständen das Vermessen der entfernten Schicht nicht genau möglich. Das Zahnschmelzstück wird nach dem Schleifen mit einem Achatmörser zerkleinert und anschließend gesiebt (Fraktion 125 - 250 µm).

A3 TIMS-Proben-Präparation

Die Probenvorbereitung entspricht weitgehend der der ESR-Proben. Für Zahnschmelzproben ist es wichtig, daß auch die kleinsten Reste von Dentin bzw. Zement entfernt werden. Dazu wird die Oberfläche des Zahnschmelzes geschliffen und unter dem Binokular auf Reinheit geprüft. Mit einem Mikrobohrer können Verunreinigungen gezielt entfernt werden.

Das im TIMS-Labor der Heidelberger Akademie der Wissenschaften standardmäßige Verfahren zur Aufbereitung von Karbonatproben mußte aufgrund des hohen Phosphatanteils in Apatit für die Zahnschmelzproben modifiziert werden. Die gesamte Aufbereitung erfolgt in einem Reinraumlabor unter Verwendung supra- bzw. instrapurierter Chemikalien. Folgender Ablauf wurde im Rahmen dieser Arbeit angewendet:

- Wiegen der Probe
- Lösen in 7 N HNO₃ (für organische Anteile ggf. 5 µl H₂O₂)
- ²³³U/²³⁶U-Doppelspike und ²²⁹Th-Spike hinzufügen
- Eindampfen der Lösung und Rückstand in 2 ml 8,5 N HCl aufnehmen
- Für chromatographische Trennung Probe auf mit HCl geladenen Ionentauscherharz (Dowex 1×8) in einer Säule geben und mit 10 ml HCl spülen, ergibt Th/Ca-Fraktion

- Säule mit 10 ml H₂O spülen, ergibt U/Fe-Fraktion
- Beide Fraktionen getrennt eindampfen und in 7N HNO₃ aufnehmen (Th/Ca: 2 ml; U/Fe: 0,5 ml)
- Dowex-Säule mit viel Wasser spülen und anschließend mit HNO₃ laden, Th/Ca-Fraktion auf Säule geben und mit 10 ml HNO₃ spülen, U/Fe-Fraktion auf Säule geben und mit 5,5 ml HNO₃ spülen
- Eluieren der Säulen mit jeweils 10 ml H₂O, HBr und HCl (in dieser Reihenfolge)
- Eluat eindampfen
- Rückstand in einen Tropfen HNO₃ aufnehmen, auf ein Rhenium-Filament aufbringen und eindampfen

Die Aufbereitung eines Probensatzes (vier Proben) hat eine Dauer von etwa fünf Tagen.

A4 Spaltspuren-Proben-Präparation

Für Spaltspurenuntersuchungen werden die möglichst vollständig erhaltenen Zähne mit einer Diamantsäge quer durchgesägt. Dies muß aufgrund der Zerbrechlichkeit mit großer Vorsicht durchgeführt werden. Eine Zahnhälfte wird am abgesägten Ende mindestens 1 cm tief in Epoxidharz eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes wird eine ca. 2-3 mm dicke Scheibe abgesägt. Die Oberfläche der Scheibe muß, bevor ein Externdetektor aufgebracht werden kann, mehrfach folgendermaßen geschliffen und poliert werden:

- Schleifen mit grobem Schleifpapier (180), um grobe Unebenheiten auszugleichen (ggf. auch, um die Dicke der Scheibe zu verringern). Die Dicke der Scheibe sollte 1-2 mm betragen.
- Mit feiner werdendem Schleifpapier (1000; 2400) eine möglichst ebene Oberfläche schaffen, danach die Proben in einem Ultraschallbad reinigen. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß die Probe nicht durch zu starke Beanspruchung zerbröselt.
- Polieren mit 3 µm Diamantpaste, danach die Oberfläche mit H₂O und Ethanol reinigen und mittels Binokular auf Kratzer und Unebenheiten überprüfen. Dieser Vorgang wird etwa dreimal wiederholt. Anschließend muß die Probe erneut im Ultraschallbad gereinigt werden.
- Polieren mit 0,25 µm Diamantpaste analog zu 3.

Anschließend wird ein Externdetektor aus Muskovit (Kaliumaluminiumsilikat) der Dicke 0,05 mm auf die glatte Oberfläche aufgebracht.

Die Neutronenbestrahlung der in dieser Arbeit vorgestellten Proben erfolgte am Forschungsreaktor in Gent. Je nach induzierter Radioaktivität muß die Probe nach der Bestrahlung mehrere Monate gelagert werden, damit die Strahlung abklingen kann. Nach Entfernen des Externdetektors wird dieser angeätzt, damit die Spaltspuren auf dessen Oberfläche besser erkennbar werden. Das Auszählen der Spaltspuren erfolgt an einem Mikroskop mit geeichtem Gitternetz.

A5 Bestrahlungen

Alle Single-Aliquot Bestrahlungen wurden mit einem Gammacell (Atomic Energy of Canada Limited - Commercial Products) des Deutschen Krebsforschungszentrums (DKFZ) in Heidelberg durchgeführt. Die Apatit-Dosisleistung der ^{137}Cs -Quelle betrug am 23.3.1998 11,514 Gy/min bzw. 10,918 Gy/min, abhängig von der Position im Gerät. Eine detaillierte Darstellung der Bestrahlungsquelle findet sich in Hoffmann (1998).

Die Multi-Aliquot Proben wurden von A. Wieser (Wieser Meßtechnik, München) mit einer ^{60}Co -Quelle bestrahlt.

Anhang B

Fehlerbetrachtung

B1 ESR

B1.1 Statistische Fehler der ESR-Messung

Die Bestimmung der Masse eines Aliquots geschieht mit einer Analysenwaage, deren Reproduzierbarkeit vom Hersteller mit $\pm 0,1$ mg angegeben wird. Dies entspricht bei Probenmengen von etwa 100 mg einem relativen Fehler von 0,1 %.

Der größte Fehler der ESR-Signalintensität resultiert aus der Reproduzierbarkeit der Einzelmessung. Untersuchungen hierzu sind für das ESR-Spektrometer EMS104 von Hoffmann (1998) durchgeführt worden und ergeben bei Normierung auf die Signalintensität einer Standardprobe eine Genauigkeit von 1,5 %. Die Reproduzierbarkeit der Signalintensität einer Standardprobe liegt bei 1 %.

Bei der Spektrenauswertung durch Ausmessen des Peak-zu-Peak Abstandes eines ESR-Signals muß individuell für jedes Spektrum das Signalrauschen bestimmt werden. Bei einer Auswertung mittels digitaler Anpassung muß der Fehler der Einzelanpassung und die Güte der Trennung der Signale berücksichtigt werden. Hierfür wird zum Beispiel bei der Anwendung der Software MFC neben der berechneten Signalintensität ein entsprechender Korrelationskoeffizient angegeben (Gomer et al., 1995).

Der statistische Gesamtfehler der ESR-Messung ergibt sich gemäß der Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Einzelgrößen.

Bei der Bestrahlung der Single-Aliquot Proben liegt die größte Unsicherheit in der Bestrahlungszeit. Sie läßt sich beim verwendeten Gammacell auf 0,1 min genau einstellen. Der Zeitfehler beträgt 1 s. Dies ist jedoch nur bei Bestrahlungszeiten unter einer Minute (Dosis kleiner 10 Gy) relevant. Durch Verwendung immer desselben Bestrahlungsröhrchens, eine gleichbleibende Positionierung bei der Bestrahlung sowie durch die kontinuierliche Rotation eines Drehtisches im Gammacell werden Inhomogenitäten bei der Bestrahlung vermieden. Die Unsicherheit der Bestrahlungsdosis ist in der Regel gegenüber der Unsicherheit der ESR-Messung vernachlässigbar.

B1.2 Fehler der D_E -Bestimmung

Die Bestimmung der Äquivalenzdosis D_E sowie deren Unsicherheit erfolgt durch Anpassung einer geeigneten Funktion (bei Zahnschmelz Gl. 2.18) an die gemessene Signalwachstumskurve. Dies wird in dieser Arbeit mit der kommerziellen Software Origin 5.0 durchgeführt. Bei der Anpassung der Parameter werden die Einzelmessungen mit dem Quadrat ihrer Fehler gewichtet. Der verwendete Levenberg-Marquardt-Algorithmus sucht dabei die Summe der quadratischen Abweichungen der Meßwerte von der Modellfunktion zu minimieren. Für die Güte der Anpassung wird der sogenannte reduzierte χ^2 -Wert angegeben.

B2 TIMS

Der Fehler der Einzelmessung mit dem verwendeten Thermionen-Massenspektrometer ist in der Regel durch die Reproduzierbarkeit festgelegt. Diese ist in Kapitel 2.3 beschrieben und in Neff (2001) nachzulesen. In Einzelfällen, zum Beispiel bei sehr niedrigen Thoriumgehalten, kann der Meßfehler auch größer sein als die Reproduzierbarkeit.

B3 Altersfehler

In die Altersberechnung geht eine Fülle von gemessenen Werten nichtlinear ein. Zur Bestimmung des Altersfehlers wird deshalb die Monte-Carlo-Methode angewendet. Für sämtliche fehlerbehaftete Einzelgrößen wird eine Gaußverteilung mit der Breite des jeweiligen Einzelfehlers erstellt. Es werden nun die verschiedenen Größen zufällig gemäß der Verteilung variiert und daraus ein Alter bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurden entsprechend jeweils 1000 Altersberechnungen durchgeführt, woraus sich eine Altersverteilung ergibt (Abb. 5.8 und 5.9). Aus den Histogrammen kann der Mittelwert sowie der 2σ -Vertrauensbereich bestimmt werden.

B4 Spaltspuren

Der Fehler einer Spaltspuren-Analyse setzt sich zusammen aus dem Fehler des K-Wertes (Gl. 4.2), der Unsicherheit des integralen Neutronenflusses (gemessen durch Detektoren auf beiden Seiten der Probe während der Bestrahlung) sowie durch den Fehler der Spaltspurendichte. Die Unsicherheit der Spaltspurendichte ist durch die Zählstatistik festgelegt. Der Fehler der Anzahl der Spaltspuren ergibt sich aus der Wurzel der Zählereignisse.

Anhang C

ESR-Altersberechnung (ESRA)

C1 Parameter

Zusätzlich zu den in Kapitel 5.2 dargestellten Prinzipien der Altersberechnung (Abb. 5.7 und 5.10) soll eine Übersicht über die im Programm ESRA benutzten Parameter sowie die eingehenden Größen gegeben werden.

ESRA (Zahnschmelz) setzt die in Kapitel 5.1 dargestellte planare Geometrie und die damit festgelegte Strahlungs-Abschwächung voraus. Dementsprechend müssen die geometrischen Größen bestimmt werden. Zur Altersberechnung werden neben der Äquivalenzdosis D_E Informationen über die internen und externen Strahlungsquellen benötigt. Uran- und Thorium-Messungen an Zähnen werden mittels TIMS durchgeführt. Für die Tochternuklide von ^{230}Th wird hierbei angenommen, daß sie sich im Aktivitätsgleichgewicht befinden. Radonverluste werden vernachlässigt. Für Zähne wird ein Kaliumgehalt von 0,03 % angenommen, der Wassergehalt von Zahnschmelz wird kleiner als 3 % geschätzt und der von Dentin zu 5 % angenommen. Der k_α -Faktor für die Berücksichtigung der α -Effektivität beträgt für Zahnschmelz 0,13. Die zeitabhängige Dichte der Zahnkomponenten resultiert in einer entsprechenden Zeitabhängigkeit der β -Abschwächung

Für die Berechnung der Dosisleistung der Umgebung werden die Aktivitäten bzw. Konzentrationen von ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th , sowie der Anteil an Kalium in Prozent im Sediment gemessen. Das Konzentrationsverhältnis von ^{235}U zu ^{238}U beträgt derzeit 0,00725. In der Regel wird für die natürlichen Zerfallsreihen im Sediment angenommen, daß sie sich im Aktivitätsgleichgewicht befinden. Hinweise auf Ungleichgewichte durch α - oder γ -spektrometrische Messungen werden, soweit dies möglich ist, mit einem größeren Fehler der Gleichgewichtsaktivität berücksichtigt. Sind die Ungleichgewichte groß, wird mit verschiedenen Gleichgewichtsaktivitätsannahmen die resultierende Unsicherheit bestimmt. Weiterhin werden Informationen über die Sedimentart und die Mächtigkeit der Bedeckung des Fundes sowie die geographische Lage zur Berechnung der Höhenstrahlung benötigt.

Umrechnungen von Konzentrationen in Aktivitäten werden gemäß den in Tab. C.1 eingetragenen Werten vorgenommen, die Zerfallskonstanten sind in Tab. C.2 aufgelistet.

Isotop	Konzentration [μg/g]	spez. Aktivität [dpm/g]
²³² Th	1	0,24717
²³⁸ U	1	0,74527
²³⁴ U	1	13871,6
²³⁰ Th	1	45773,3
²³⁵ U	1	4,9227
²³¹ Pa	1	104700

Tab. C.1: Umrechnung von Konzentrationen in spezifische Aktivitäten der einzelnen Isotope.

Isotop	Halbwertszeit [Ma]	Zerfallskonst. [ka ⁻¹]
²³² Th	13900	$4,9475 \cdot 10^{-8}$
²³⁸ U	4468	$1,5514 \cdot 10^{-7}$
²³⁴ U	0,246	$2,8177 \cdot 10^{-3}$
²³⁰ Th	0,0754	$9,1929 \cdot 10^{-3}$
²³⁵ U	704	$9,8458 \cdot 10^{-7}$
²³¹ Pa	0,0328	$2,1133 \cdot 10^{-2}$

Tab. C.2: Halbwertszeiten und Zerfallskonstanten der einzelnen Isotope.

C2 Dosisleistungen der Radionuklide

Gemäß Adamiec & Aitken (1998) werden die Dosisleistungen (Gy/ka) je μg/g ²³⁸U, ²³⁵U bzw. ²³²Th für die einzelnen Zerfälle der jeweiligen Zerfallsreihe bestimmt. Folgende Zerfallsabschnitte werden im Programm ESRA verwendet:

- ²³⁸U → ²³⁴U, ²³⁴U → ²³⁰Th und ²³⁰Th → ²⁰⁶Pb
- ²³⁵U → ²³¹Pa und ²³¹Pa → ²⁰⁷Pb
- ²³²Th → ²⁰⁸Pb

Die Dosisleistungen der Zerfallsreihen sind immer bezogen auf die Konzentration (bzw. Aktivität) des Anfangsgliedes der Zerfallsreihe (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th). Wird die Dosisleistung zum Beispiel von $^{230}\text{Th} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ benötigt, so muß die Aktivität von Thorium als Gleichgewichtsaktivität von ^{238}U betrachtet und in eine entsprechende ^{238}U -Konzentration umgerechnet werden.

Die Dosisleistung für ^{40}K wird je Prozent Kalium angegeben, die für ^{87}Rb je 100 $\mu\text{g/g}$ Rubidium.

C3 Tiefseesedimente

In Kapitel 3.6.4 werden ESR-Alter von Foraminiferen angegeben. Für den interessierten Leser sei hier kurz das Prinzip der Altersbestimmung aus der Äquivalenzdosis D_E sowie den Radionuklidkonzentrationen im Sediment skizziert. Das Programm ESRA (Foraminiferen), das gemeinsam von D. Hoffmann, C. Woda und C. Strobl erstellt wurde, ist nur für die Berechnung der ESR-Alter von Foraminiferen aus Tiefseesedimenten geeignet. Für diese werden folgende Annahmen getroffen:

- Aufgrund der sehr dünnen Foraminiferenschalen wird der Anteil der Radionuklide in den Schalen an der Strahlung vernachlässigt. Die Dosisleistung ist ausschließlich durch das umgebende Sediment festgelegt.
- Höhenstrahlung wird nicht berücksichtigt, da diese durch die Wassersäule abgeschirmt wird.
- Aufgrund des hohen Druckes am Meeresboden findet kein Radonverlust statt.

Die Aktivitäten der (heute) gemessenen Radionuklide im Tiefseesediment setzen sich folgendermaßen zusammen:

$$^{238}\text{U}_{\text{total}} = ^{238}\text{U}_{\text{eq}} + ^{238}\text{U}_{\text{aut}}$$

$$^{234}\text{U}_{\text{total}} = ^{234}\text{U}_{\text{eq}} + ^{234}\text{U}_{\text{aut, heute}}$$

$$^{230}\text{Th}_{\text{total}} = ^{230}\text{Th}_{\text{eq}} + ^{230}\text{Th}_{\text{aut, heute}} + ^{230}\text{Th}_{\text{ex, heute}}$$

$^{232}\text{Th}_{\text{eq}}$ und ^{40}K müssen nicht unterteilt werden. Der ^{235}U -Gehalt ergibt sich aus dem natürlichen $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Konzentrationsverhältnis.

Für die Bestimmung der Dosisleistung werden folgende Werte benötigt:

$$^{238}\text{U-Zerfallsreihe: } ^{238}\text{U}_{\text{eq}}, ^{238}\text{U}_{\text{aut}}, ^{234}\text{U}_{\text{aut, initial}}, ^{230}\text{Th}_{\text{ex, initial}}$$

$$^{235}\text{U-Zerfallsreihe: } ^{235}\text{U}_{\text{eq}}, ^{235}\text{U}_{\text{aut}}, ^{231}\text{Pa}_{\text{ex, initial}}$$

$$\text{sowie } ^{232}\text{Th}_{\text{eq}} \text{ und } ^{40}\text{K}$$

mit

Index „eq“ : Terrigener Anteil von Uran bzw. ^{232}Th , der sich mit allen Tochternukliden im Gleichgewicht befindet. Hierbei wird zwischen ^{238}U und ^{232}Th ein terrigenes Konzentrationsverhältnis $R = 0,65 \pm 0,2$ vorausgesetzt.

Index „aut“: Authigener Anteil von ^{238}U und ^{234}U , von dem zu Beginn keine Tochternuklide vorhanden waren.

Index „ex“ : Thorium-Exzeß-Anteil, d.h. zusätzliches ^{230}Th , das bei der Sedimentation aus der Wassersäule ausgewaschen wird (ohne Mutternuklid).

Aus der Dosisleistung der Gleichgewichtsanteile der Radionuklide sowie der Äquivalenzdosis D_E wird zunächst ein Start-Alter T_s bestimmt. Mit diesem werden die initialen Aktivitäten $^{234}\text{U}_{\text{aut,initial}}$, $^{230}\text{Th}_{\text{ex,initial}}$ und $^{231}\text{Pa}_{\text{ex,initial}}$ bestimmt. Damit sind alle Aktivitäten festgelegt. Es folgt die iterative Berechnung der Zeit T , die mit den resultierenden Dosisleistungen nötig ist, um die gemessene D_E zu akkumulieren. Diese Zeit wird mit dem Start-Alter verglichen. Weichen sie voneinander ab, so wird das Start-Alter variiert und der Vorgang wiederholt, bis das Start-Alter T_s und die ermittelte Zeit T übereinstimmen. Die Iteration erfolgt mittels Newtonverfahren, die Fehlerbestimmung mit der Monte-Carlo-Methode. In Abb. C.1 ist die Arbeitsweise des Programms ESRA (Foraminiferen) skizziert.

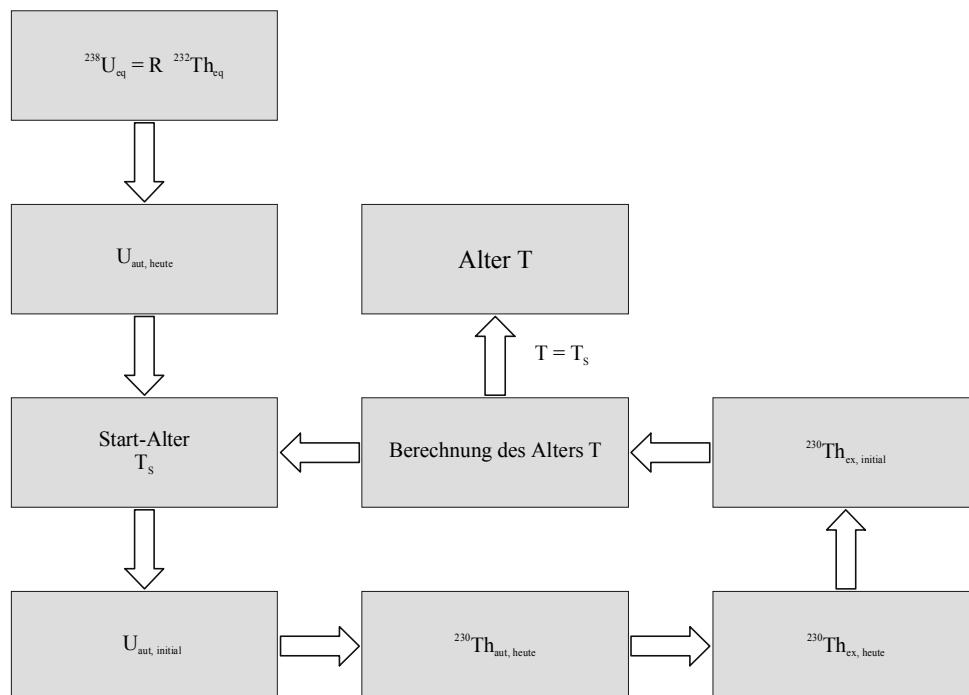


Abb. C.1: Arbeitsweise des Programms ESRA (Foraminiferen) (Hoffmann et al., 2000).

Anhang D

Datengrundlage

D1 ESR

D1.1 Signalentwicklung von CO₂⁻-Signal, Alanin-Signal und SO₂⁻-Signal bei 220°C

Heizdauer [min]	CO ₂ ⁻ -Signal Intens. [a.u.]	±	Alanin-Signal Intens. [a.u.]	±	SO ₂ ⁻ -Signal Intens. [a.u.]	±
0	6130000	61790	10000	600		
10	5370000	54220	303000	3530		
20	5230000	52750	335700	3857		
30	5100000	51470	348400	3984		
45	4980000	50260	358900	4089		
60	4890000	49440	358700	4087	5000	550
100	4710000	47640	354800	4048	30000	800
150	4590000	46430	346500	3965	68000	1180
250	4310000	43640	326700	3767	135000	1850
500	3990000	40390	289400	3394	245300	2953
750	3790000	38350	259500	3095	311600	3616
1250	3530000	35840	226500	2765	393000	4430
2130	3250000	33020	193000	2430	470200	5202
3000	3130000	31780	170900	2209	512100	5621
4090	2940000	29940	150100	2001	541200	5912

Tab. D.1: Signalintensitäten in Zahnschmelz bei 220°C.

D1.2 Signalwachstum Single-Aliquot B, Auswertung Peak-zu-Peak

Dosis [Gy]	BS1 Intens. [a.u.]	±	WA2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	RZ Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	AC1 Intens. [a.u.]	±
0	0,174	0,004	0,181	0,006	0	0	0	0	0,579	0,012
5	0,212	0,004	0,243	0,007	5	0,050	0,005	11	0,717	0,014
11	0,253	0,005	0,302	0,007	10	0,112	0,006	22	0,831	0,016
22	0,336	0,006	0,422	0,009	21	0,227	0,008	38	1,033	0,019
38	0,473	0,008	0,591	0,012	36	0,409	0,010	65	1,339	0,023
65	0,667	0,011	0,872	0,016	62	0,680	0,014	92	1,668	0,028
92	0,882	0,014	1,159	0,020	87	0,968	0,018	119	1,968	0,032
119	1,088	0,017	1,467	0,024	113	1,270	0,023	173	2,633	0,042
173	1,517	0,023	2,054	0,033	164	1,829	0,031	227	3,203	0,051
227	1,906	0,029	2,574	0,040	215	2,392	0,039	334	4,490	0,070
334	2,751	0,041	3,688	0,057	317	3,527	0,056	550	6,859	0,105
550	4,362	0,064	5,835	0,088	521	5,690	0,088	819	9,693	0,147
819	6,252	0,092	8,451	0,127	777	8,391	0,129	1088	13,194	0,199
1088	8,161	0,120	11,139	0,166	1032	11,101	0,169	1464	16,319	0,246
1464	10,590	0,155	14,261	0,213	1389	14,441	0,219	2109	22,370	0,336
2109	14,486	0,211	19,644	0,292	2000	20,058	0,304	3173	31,152	0,466
3173	20,289	0,296	27,518	0,408	3009	28,309	0,427	4237	38,193	0,571
4237	25,245	0,367	34,505	0,510	4017	35,175	0,530	6115	50,567	0,755
6115	33,203	0,483	44,069	0,651	5799	45,495	0,684	7991	57,331	0,856
7991	38,726	0,563	51,995	0,768	7578	53,665	0,806			

Tab. D.2: Single-Aliquot B (Peak-zu-Peak).

Dosis [Gy]	BR2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	CC1 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	G08 Intens. [a.u.]	±	G28 Intens. [a.u.]	±
0	1,715	0,030	0	0,740	0,017	0	2,827	0,045	3,425	0,059
10	1,830	0,032	10	0,875	0,018	10	2,961	0,047	3,679	0,063
20	1,970	0,034	20	1,002	0,020	26	3,203	0,050	3,869	0,065
36	2,158	0,036	36	1,199	0,023	51	3,460	0,054	4,202	0,071
61	2,460	0,041	61	1,535	0,028	77	3,768	0,059	4,532	0,076
87	2,747	0,045	87	1,864	0,033	102	4,086	0,064	4,795	0,080
112	3,029	0,050	112	2,140	0,038	153	4,665	0,072	5,538	0,092
163	3,665	0,059	163	2,815	0,048	205	5,245	0,081	6,161	0,101
215	4,189	0,067	215	3,364	0,056	307	6,430	0,098	7,478	0,122
317	5,371	0,085	317	4,664	0,076	511	8,572	0,130	9,941	0,160
521	7,584	0,118	521	7,060	0,113	766	11,292	0,170	12,911	0,207
776	10,273	0,159	776	9,943	0,157	1021	14,160	0,213	16,051	0,256
1031	13,090	0,201	1031	13,248	0,209	1378	17,380	0,261	19,506	0,311
1388	16,299	0,250	1643	19,105	0,302	1990	22,997	0,344	25,717	0,408
2000	21,967	0,336	2652	28,332	0,445	2999	31,302	0,467	35,049	0,554
3009	30,685	0,467	3660	36,342	0,570	4007	38,430	0,573	42,450	0,670
4017	37,521	0,570	5441	48,441	0,758	5788	48,956	0,729	54,313	0,855
5798	48,426	0,735	7220	56,367	0,881	7567	57,192	0,852	62,487	0,984
7577	56,400	0,855								

Tab. D.3: Single-Aliquot B (Peak-zu-Peak).

Dosis [Gy]	MB2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	BR1 Intens. [a.u.]	±	SL1 Intens. [a.u.]	±	SL2 Intens. [a.u.]	±	SM1 Intens. [a.u.]	±
0	5,322	0,079	0	1,330	0,021	1,117	0,018	0,412	0,009	5,085	0,078
10	5,380	0,080	11	1,486	0,023	1,255	0,020	0,501	0,010	5,224	0,080
26	5,506	0,081	27	1,661	0,026	1,406	0,022	0,637	0,012	5,418	0,083
51	5,681	0,084	54	1,929	0,030	1,633	0,025	0,869	0,015	5,684	0,087
77	5,896	0,087	81	2,208	0,034	1,860	0,028	1,096	0,019	5,976	0,092
102	6,051	0,089	108	2,423	0,037	2,032	0,031	1,292	0,021	6,185	0,095
153	6,469	0,095	162	3,021	0,046	2,539	0,038	1,748	0,028	6,809	0,104
205	6,796	0,100	216	3,462	0,052	2,903	0,044	2,153	0,034	7,279	0,111
307	7,608	0,112	323	4,585	0,068	3,799	0,057	3,062	0,047	8,403	0,128
511	8,976	0,132	539	6,529	0,097	5,460	0,081	4,724	0,072	10,459	0,158
766	10,619	0,156	808	8,967	0,132	7,413	0,109	6,796	0,102	12,862	0,194
1021	12,427	0,182	1077	11,583	0,170	9,441	0,139	8,692	0,130	15,369	0,231
1378	14,455	0,212	1453	14,181	0,208	11,677	0,171	82,496	1,212	18,527	0,278
1990	18,131	0,265	2098	19,172	0,281	16,002	0,234	15,305	0,227	23,690	0,355
2999	23,268	0,340	3162	26,646	0,390	22,069	0,322	21,490	0,318	31,581	0,472
4007	27,746	0,405	4226	32,519	0,475	27,280	0,398	26,830	0,396	38,035	0,568
5788	34,390	0,501	6104	41,653	0,608	35,453	0,516	34,699	0,511	47,765	0,712
7567	39,478	0,576	7980	49,007	0,716	41,260	0,601	40,752	0,601	54,891	0,818

Tab. D.4: Single-Aliquot B (Peak-zu-Peak).

Dosis [Gy]	SM2 Intens. [a.u.]	±	VH1 Intens. [a.u.]	±	VS1 Intens. [a.u.]	±	VS2 Intens. [a.u.]	±	WA1 Intens. [a.u.]	±
0	5,269	0,078	0,260	0,006	0,411	0,008	0,824	0,019	2,292	0,038
11	5,499	0,081	0,367	0,007	0,527	0,010	0,968	0,021	2,436	0,040
27	5,939	0,087	0,538	0,010	0,722	0,013	1,137	0,024	2,604	0,042
54	6,136	0,090	0,805	0,013	1,004	0,017	1,462	0,029	2,911	0,047
81	6,320	0,093	1,080	0,017	1,289	0,021	1,764	0,034	3,175	0,051
108	6,483	0,095	1,325	0,021	1,569	0,025	2,062	0,038	3,454	0,055
162	6,813	0,100	1,883	0,029	2,155	0,034	2,748	0,049	4,131	0,065
216	7,101	0,104	2,406	0,037	2,718	0,042	3,294	0,058	4,599	0,072
323	7,875	0,116	3,461	0,052	3,843	0,058	4,567	0,077	5,769	0,089
539	9,345	0,137	5,473	0,081	6,040	0,090	6,994	0,115	8,042	0,123
808	10,981	0,161	7,943	0,117	8,653	0,129	9,914	0,161	10,734	0,163
1077	12,803	0,187	10,453	0,154	11,424	0,169	12,803	0,209	13,460	0,204
1453	14,347	0,209	13,247	0,195	14,647	0,216	16,202	0,263	16,544	0,251
2098	17,829	0,260	18,383	0,269	20,066	0,296	22,245	0,360	22,092	0,334
3162	23,199	0,338	25,803	0,377	28,108	0,413	30,620	0,492	29,997	0,452
4226	27,846	0,405	31,819	0,465	35,928	0,528	38,389	0,616	36,788	0,553
6104	34,490	0,502	41,647	0,608	44,918	0,659	48,982	0,784	47,342	0,711
7980	39,214	0,571	47,870	0,699	51,872	0,761	56,633	0,907	54,400	0,816

Tab. D.5: Single-Aliquot B (Peak-zu-Peak).

D1.3 Signalwachstum Single-Aliquot B, Auswertung MFC - axiale Komponente

Dosis [Gy]	BS1 Intens. [a.u.]	±	WA2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	RZ Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	AC1 Intens. [a.u.]	±
0	0,172	0,001	0,178	0,001	0	0,000	0,000	0	0,564	0,002
5	0,209	0,001	0,238	0,001	5	0,061	0,000	11	0,684	0,003
11	0,248	0,001	0,297	0,001	10	0,120	0,001	22	0,817	0,004
22	0,330	0,001	0,411	0,001	21	0,236	0,001	38	0,994	0,004
38	0,459	0,001	0,585	0,002	36	0,415	0,002	65	1,305	0,005
65	0,657	0,002	0,858	0,003	62	0,686	0,003	92	1,614	0,007
92	0,863	0,003	1,144	0,004	87	0,973	0,004	119	1,912	0,008
119	1,077	0,003	1,439	0,005	113	1,272	0,005	173	2,524	0,010
173	1,487	0,005	2,001	0,007	164	1,802	0,008	227	3,119	0,013
227	1,864	0,006	2,527	0,009	215	2,387	0,010	334	4,352	0,018
334	2,675	0,008	3,624	0,014	317	3,500	0,015	550	6,654	0,027
550	4,246	0,014	5,739	0,021	521	5,658	0,025	819	9,399	0,038
819	6,074	0,020	8,254	0,030	777	8,289	0,036	1088	11,972	0,050
1088	7,905	0,025	10,848	0,039	1032	10,742	0,048	1464	15,775	0,065
1464	10,224	0,033	13,879	0,052	1389	14,302	0,062	2109	21,734	0,090
2109	14,141	0,049	19,159	0,071	2000	19,857	0,087	3173	30,182	0,128
3173	19,804	0,068	26,800	0,100	3009	28,017	0,125	4237	37,009	0,155
4237	24,540	0,083	33,495	0,119	4017	34,741	0,153	6115	47,055	0,191
6115	31,900	0,100	42,983	0,155	5799	44,738	0,196	7991	55,378	0,235
7991	37,300	0,113	50,212	0,186	7578	52,217	0,232			

Tab. D.6: Single-Aliquot B (MFC, axiale Komponente).

Dosis [Gy]	BR2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	CC1 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	G08 Intens. [a.u.]	±	G28 Intens. [a.u.]	±
0	1,684	0,009	0	0,725	0,004	0	2,767	0,011	3,339	0,020
10	1,790	0,009	10	0,840	0,005	10	2,860	0,011	3,517	0,021
20	1,910	0,010	20	0,985	0,005	26	3,124	0,012	3,695	0,023
36	2,085	0,011	36	1,172	0,006	51	3,402	0,014	4,052	0,025
61	2,405	0,013	61	1,465	0,008	77	3,693	0,015	4,257	0,026
87	2,675	0,015	87	1,719	0,010	102	4,026	0,016	4,648	0,029
112	2,960	0,016	112	2,101	0,011	153	4,565	0,018	5,341	0,033
163	3,539	0,020	163	2,658	0,015	205	5,182	0,020	5,932	0,037
215	4,050	0,023	215	3,280	0,018	307	6,288	0,025	7,142	0,045
317	5,153	0,031	317	4,470	0,025	511	8,421	0,034	9,552	0,060
521	7,272	0,045	521	6,738	0,037	766	11,080	0,045	12,371	0,078
776	9,779	0,061	776	9,415	0,052	1021	13,669	0,055	14,886	0,096
1031	12,353	0,078	1031	11,935	0,070	1378	16,958	0,068	18,861	0,121
1388	15,578	0,099	1643	18,434	0,113	1990	22,495	0,091	24,864	0,160
2000	21,007	0,135	2652	27,427	0,169	2999	30,585	0,126	33,853	0,219
3009	29,213	0,187	3660	34,823	0,214	4007	37,403	0,153	40,818	0,262
4017	35,720	0,225	5441	46,484	0,284	5788	47,500	0,192	52,001	0,332
5798	46,145	0,282	7220	54,866	0,342	7567	55,383	0,229	59,608	0,385
7577	53,675	0,317								

Tab. D.7: Single-Aliquot B (MFC, axiale Komponente).

Dosis [Gy]	MB2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	BR1 Intens. [a.u.]	±	SL1 Intens. [a.u.]	±	SL2 Intens. [a.u.]	±	SM1 Intens. [a.u.]	±
0	5,237	0,015	0	1,303	0,005	1,132	0,003	0,435	0,002	5,087	0,020
10	5,309	0,015	11	1,438	0,004	1,274	0,004	0,532	0,002	5,210	0,020
26	5,419	0,015	27	1,602	0,005	1,414	0,004	0,663	0,002	5,396	0,021
51	5,625	0,017	54	1,891	0,006	1,645	0,005	0,904	0,003	5,719	0,023
77	5,823	0,017	81	2,149	0,007	1,886	0,006	1,138	0,004	5,971	0,024
102	6,045	0,017	108	2,388	0,007	2,061	0,006	1,337	0,005	6,263	0,024
153	6,391	0,018	162	2,930	0,009	2,553	0,007	1,788	0,006	6,814	0,027
205	6,757	0,019	216	3,394	0,011	2,947	0,008	2,205	0,008	7,357	0,029
307	7,484	0,021	323	4,446	0,014	3,803	0,010	3,097	0,011	8,429	0,033
511	8,869	0,026	539	6,368	0,021	5,463	0,015	4,757	0,017	10,558	0,042
766	10,498	0,030	808	8,721	0,028	7,429	0,021	6,820	0,023	13,033	0,053
1021	12,214	0,035	1077	11,220	0,035	9,423	0,028	8,771	0,030	15,295	0,062
1378	14,283	0,042	1453	13,809	0,044	11,672	0,033	11,015	0,040	18,655	0,075
1990	17,941	0,052	2098	18,776	0,061	15,959	0,045	15,417	0,054	23,946	0,097
2999	23,012	0,070	3162	25,770	0,082	21,954	0,065	21,513	0,080	31,875	0,132
4007	27,354	0,080	4226	31,500	0,116	27,086	0,076	26,801	0,096	38,118	0,155
5788	33,883	0,096	6104	40,474	0,137	35,204	0,099	34,523	0,124	47,932	0,195
7567	38,823	0,113	7980	47,326	0,148	40,684	0,114	40,451	0,144	53,612	0,226

Tab. D.8: Single-Aliquot B (MFC, axiale Komponente).

Dosis [Gy]	SM2 Intens. [a.u.]	±	VH1 Intens. [a.u.]	±	VS1 Intens. [a.u.]	±	VS2 Intens. [a.u.]	±	WA1 Intens. [a.u.]	±
0	5,219	0,017	0,253	0,001	0,403	0,001	0,799	0,005	2,283	0,010
11	5,434	0,017	0,359	0,001	0,523	0,002	0,934	0,006	2,419	0,010
27	5,870	0,017	0,527	0,002	0,706	0,002	1,105	0,007	2,593	0,011
54	6,120	0,020	0,799	0,003	0,998	0,003	1,425	0,009	2,927	0,013
81	6,274	0,021	1,065	0,003	1,275	0,004	1,692	0,011	3,192	0,013
108	6,514	0,020	1,322	0,004	1,569	0,005	2,044	0,013	3,475	0,015
162	6,833	0,020	1,854	0,006	2,132	0,007	2,604	0,017	4,094	0,017
216	7,144	0,023	2,395	0,007	2,703	0,008	3,180	0,021	4,678	0,019
323	7,824	0,027	3,435	0,011	3,785	0,012	4,423	0,029	5,822	0,025
539	9,333	0,026	5,443	0,017	5,946	0,019	6,656	0,044	8,057	0,034
808	10,999	0,034	7,886	0,024	8,533	0,027	9,342	0,062	10,734	0,046
1077	12,866	0,037	10,289	0,030	11,146	0,035	12,115	0,084	13,196	0,058
1453	14,364	0,047	13,047	0,040	14,371	0,046	15,613	0,108	16,585	0,074
2098	17,901	0,061	18,128	0,057	19,775	0,063	21,609	0,150	22,273	0,098
3162	23,305	0,076	25,493	0,083	27,632	0,091	29,876	0,209	30,203	0,136
4226	27,970	0,089	31,437	0,104	33,884	0,109	36,566	0,255	37,120	0,164
6104	34,683	0,108	40,800	0,121	43,626	0,137	47,389	0,330	47,505	0,208
7980	39,428	0,123	46,809	0,152	50,462	0,164	55,000	0,388	54,520	0,244

Tab. D.9: Single-Aliquot B (MFC, axiale Komponente).

D1.4 Signalwachstum Single-Aliquot B, Auswertung MFC - isotrope Komponente

Dosis [Gy]	BS1 Intens. [a.u.]	±	WA2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	RZ Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	AC1 Intens. [a.u.]	±
0	0,261	0,008	0,203	0,007	0	0,000	0,000	0	0,665	0,020
5	0,291	0,008	0,303	0,008	5	0,060	0,002	11	0,928	0,021
11	0,344	0,009	0,405	0,010	10	0,163	0,004	22	0,872	0,026
22	0,509	0,012	0,554	0,012	21	0,336	0,008	38	1,295	0,030
38	0,724	0,016	0,747	0,021	36	0,693	0,017	65	1,776	0,044
65	0,870	0,026	1,166	0,029	62	1,114	0,025	92	2,215	0,052
92	1,334	0,032	1,522	0,035	87	1,542	0,033	119	2,304	0,050
119	1,393	0,029	1,847	0,034	113	1,790	0,032	173	4,173	0,091
173	2,262	0,055	3,009	0,066	164	3,127	0,067	227	3,938	0,071
227	2,512	0,053	3,121	0,060	215	3,390	0,057	334	6,435	0,137
334	4,653	0,102	4,704	0,112	317	5,780	0,118	550	10,152	0,211
550	7,147	0,167	8,359	0,178	521	9,300	0,188	819	15,008	0,315
819	10,247	0,244	12,455	0,268	777	14,029	0,288	1088	28,346	0,556
1088	12,285	0,293	16,710	0,344	1032	20,266	0,408	1464	22,824	0,457
1464	16,469	0,363	17,436	0,393	1389	21,420	0,410	2109	30,244	0,614
2109	20,844	0,516	25,775	0,559	2000	29,511	0,566	3173	42,677	0,990
3173	30,102	0,781	37,338	0,868	3009	42,069	0,923	4237	50,355	1,106
4237	36,123	0,913	51,048	1,019	4017	51,414	1,036	6115	91,256	1,637
6115	51,495	1,100	54,812	1,130	5799	64,667	1,233	7991	80,664	1,991
7991	64,589	1,595	74,338	1,812	7578	85,929	1,991			

Tab. D.10: Single-Aliquot B (MFC, isotrope Komponente).

Dosis [Gy]	BR2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	CC1 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	G08 Intens. [a.u.]	±	G28 Intens. [a.u.]	±
0	2,818	0,076	0	0,780	0,025	0	3,357	0,090	4,151	0,110
10	3,070	0,075	10	1,380	0,030	10	4,011	0,084	5,653	0,120
20	3,306	0,076	20	1,285	0,030	26	3,682	0,088	5,512	0,115
36	3,964	0,090	36	1,635	0,036	51	4,220	0,111	6,501	0,154
61	4,658	0,121	61	2,733	0,062	77	4,565	0,109	8,042	0,171
87	4,833	0,123	87	3,948	0,083	102	4,438	0,090	6,421	0,117
112	5,005	0,109	112	2,992	0,054	153	5,938	0,143	8,530	0,189
163	7,445	0,184	163	5,151	0,113	205	6,006	0,112	8,945	0,153
215	7,481	0,160	215	4,623	0,081	307	8,622	0,193	12,770	0,263
317	11,365	0,284	317	8,046	0,166	511	11,562	0,261	17,876	0,365
521	16,556	0,411	521	13,114	0,267	766	16,209	0,361	23,908	0,500
776	24,253	0,601	776	19,333	0,400	1021	21,615	0,449	33,050	0,673
1031	30,450	0,749	1031	29,581	0,595	1378	23,578	0,483	30,051	0,598
1388	34,850	0,856	1643	31,068	0,605	1990	33,482	0,669	42,150	0,829
2000	48,300	1,169	2652	44,820	1,003	2999	46,314	1,039	59,186	1,311
3009	71,168	1,829	3660	59,509	1,215	4007	55,595	1,160	72,103	1,466
4017	84,615	2,060	5441	76,148	1,467	5788	70,512	1,371	89,341	1,708
5798	101,821	2,371	7220	80,873	2,040	7567	85,304	2,058	112,563	2,631
7577	129,478	3,384								

Tab. D.11: Single-Aliquot B (MFC, isotrope Komponente).

Dosis [Gy]	MB2 Intens. [a.u.]	±	Dosis [Gy]	BR1 Intens. [a.u.]	±	SL1 Intens. [a.u.]	±	SL2 Intens. [a.u.]	±	SM1 Intens. [a.u.]	±
0	7,121	0,161	0	1,346	0,048	1,054	0,033	0,372	0,014	5,730	0,136
10	6,410	0,147	11	2,041	0,044	1,141	0,033	0,505	0,014	6,121	0,133
26	7,097	0,157	27	2,142	0,050	1,242	0,040	0,676	0,019	6,096	0,140
51	7,445	0,188	54	2,347	0,067	1,711	0,054	1,078	0,028	6,996	0,173
77	7,748	0,177	81	2,727	0,071	1,793	0,053	1,220	0,031	7,541	0,169
102	6,787	0,135	108	2,764	0,060	1,754	0,050	1,224	0,033	6,527	0,127
153	8,808	0,203	162	4,269	0,102	2,786	0,073	2,038	0,054	8,642	0,197
205	7,694	0,151	216	3,914	0,088	2,670	0,064	2,155	0,052	7,936	0,148
307	11,217	0,239	323	6,744	0,151	4,535	0,107	4,098	0,094	10,508	0,233
511	13,142	0,285	539	9,229	0,224	6,789	0,160	6,764	0,150	13,501	0,297
766	16,209	0,355	808	13,525	0,313	9,239	0,225	10,345	0,220	16,120	0,376
1021	19,400	0,408	1077	17,017	0,377	10,685	0,274	10,744	0,252	22,453	0,479
1378	20,453	0,428	1453	19,724	0,434	13,420	0,314	12,510	0,315	23,293	0,490
1990	27,452	0,554	2098	25,692	0,592	18,911	0,437	18,950	0,430	30,420	0,639
2999	35,882	0,819	3162	41,001	0,941	26,601	0,671	25,907	0,698	41,856	0,982
4007	42,749	0,899	4226	41,950	1,165	32,629	0,762	33,758	0,804	52,697	1,120
5788	50,939	1,008	6104	51,905	1,286	40,463	0,921	40,104	0,968	65,001	1,310
7567	62,978	1,497	7980	74,013	1,828	56,561	1,391	55,584	1,417	73,669	1,886

Tab. D.12: Single-Aliquot B (MFC, isotrope Komponente).

Dosis [Gy]	SM2 Intens. [a.u.]	±	VH1 Intens. [a.u.]	±	VS1 Intens. [a.u.]	±	VS2 Intens. [a.u.]	±	WA1 Intens. [a.u.]	±
0	4,743	0,173	0,284	0,008	0,484	0,011	1,089	0,027	2,227	0,064
11	5,045	0,167	0,520	0,012	0,675	0,015	1,350	0,030	2,422	0,062
27	6,171	0,165	0,715	0,016	1,023	0,021	1,587	0,035	2,621	0,067
54	5,608	0,211	1,073	0,029	1,484	0,035	2,357	0,057	3,476	0,090
81	5,720	0,213	1,537	0,036	1,857	0,041	2,993	0,065	3,543	0,086
108	5,527	0,166	1,576	0,033	1,906	0,036	2,485	0,049	3,302	0,076
162	7,279	0,206	2,680	0,066	3,100	0,068	5,268	0,114	6,000	0,131
216	5,715	0,188	2,794	0,060	3,399	0,060	4,972	0,087	4,787	0,094
323	7,289	0,274	4,698	0,111	5,740	0,120	7,147	0,152	6,757	0,162
539	11,499	0,278	7,689	0,175	9,363	0,193	13,021	0,265	11,489	0,243
808	12,446	0,357	11,741	0,261	13,353	0,283	18,989	0,396	16,153	0,346
1077	14,523	0,372	14,704	0,320	17,687	0,361	22,837	0,479	22,729	0,470
1453	14,711	0,461	17,221	0,384	20,835	0,408	25,197	0,498	20,272	0,446
2098	18,285	0,607	24,736	0,559	27,988	0,557	33,085	0,659	27,386	0,589
3162	26,366	0,803	33,808	0,872	40,162	0,903	46,507	1,048	37,617	0,925
4226	31,469	0,908	38,001	1,020	50,034	1,029	63,879	1,302	45,382	1,023
6104	37,381	1,037	56,454	1,169	67,028	1,258	70,023	1,393	59,786	1,243
7980	44,180	1,375	63,851	1,728	81,459	1,897	81,740	2,010	72,671	1,834

Tab. D.13: Single-Aliquot B (MFC, isotrope Komponente).

D1.5 Signalwachstum Single-Aliquot A und C (Probe Achenheim)

Dosis [Gy]	Single-Al. A Probe AC Intens [a.u.]	±	Single-Al. C Probe AC Intens [a.u.]	±
0	0,552	0,014	0,521	0,013
22	0,896	0,019	0,753	0,017
55	1,351	0,026	1,105	0,022
83	1,769	0,032	1,393	0,026
111	2,220	0,039	1,702	0,031
138	2,535	0,044	1,982	0,035
165	2,996	0,051	2,264	0,039
219	3,759	0,063	2,814	0,047
327	5,274	0,086	4,001	0,066
543	8,487	0,135	6,238	0,100
812	12,004	0,190	8,873	0,140
1082	15,492	0,244	11,510	0,180
1415	19,626	0,308	14,681	0,229

Tab. D.14: Single-Aliquot A und C.

D1.6 Multi-Aliquot Proben Zahnschmelz (Proben G08, G28)

Dosis [Gy]	Multi G08 vor Erh. Intens. [a.u.]	±	Multi G08 nach Erh. Intens. [a.u.]	±	Multi G28 vor Erh. Intens. [a.u.]	±	Multi G28 nach Erh. Intens. [a.u.]	±
0	2,923	0,047	3,032	0,048	2,965	0,048	3,114	0,050
9	3,043	0,048	3,147	0,050	3,064	0,050	3,203	0,052
22	3,227	0,051	3,341	0,053	3,241	0,052	3,389	0,055
45	3,527	0,056	3,647	0,057	3,495	0,056	3,674	0,059
68	3,758	0,059	3,922	0,061	3,792	0,061	4,002	0,064
90	4,066	0,064	4,229	0,066	4,078	0,065	4,320	0,069
136	4,676	0,073	4,868	0,076	4,616	0,073	4,863	0,077
180	5,157	0,080	5,348	0,083	5,159	0,081	5,438	0,085
270	6,303	0,097	6,527	0,100	6,211	0,097	6,569	0,102
450	8,392	0,128	8,688	0,132	8,294	0,128	8,685	0,134
675	10,840	0,164	11,233	0,170	10,727	0,165	11,423	0,175
900	13,212	0,199	13,722	0,207	13,105	0,200	13,819	0,211
1125	15,505	0,233	15,988	0,241	15,270	0,233	16,173	0,246
1350	17,576	0,264	18,056	0,271	17,294	0,263	18,271	0,277
1800	21,611	0,324	22,293	0,334	21,534	0,328	22,684	0,345
2700	28,986	0,434	29,832	0,446	28,529	0,431	30,011	0,453
3600	35,155	0,525	36,373	0,543	34,631	0,523	36,376	0,549
5400	44,923	0,670	46,011	0,686	44,725	0,674	46,629	0,703
7200	53,119	0,792	54,502	0,812	53,053	0,800	54,869	0,828
9000	59,738	0,890	60,605	0,903	58,468	0,881	60,518	0,912

Tab. D.15: Multi-Aliquot Zahnschmelz.

D1.7 Multi-Aliquot Probe Foraminiferen (Tiefe 76 cm)

Dosis [Gy]	Multi Foram vor Erh. Intens. [a.u.]	±	Multi Foram nach Erh. Intens. [a.u.]	±	Zeit nach Erh. [d]	Probe 1125 Gy Intens. [a.u.]	±	Probe 7200 Gy Intens. [a.u.]	±
0	2,548	0,044	2,600	0,045	0	21,40996	0,32966	38,91239	0,59462
9	2,694	0,047	2,868	0,049	1	21,40558	0,32971	38,72921	0,59202
23	3,103	0,053	3,401	0,058	3	21,14135	0,32572	38,1991	0,58401
45	3,792	0,063	4,111	0,068	6	20,80414	0,32049	37,85849	0,57868
90	4,940	0,080	5,408	0,087	9	20,77827	0,32021	37,84191	0,57858
135	6,045	0,097	6,566	0,105	14	20,39266	0,31424	37,32654	0,57059
180	7,066	0,112	7,743	0,123	21	20,3972	0,31432	37,59852	0,57473
270	8,901	0,140	9,762	0,153					
360	10,621	0,166	11,459	0,179					
450	11,861	0,185	12,821	0,199					
675	15,303	0,237	16,264	0,252					
900	17,650	0,273	18,863	0,291					
1125	19,981	0,308	21,410	0,330					
1350	21,903	0,337	23,333	0,359					
1800	25,517	0,394	26,690	0,412					
2250	27,973	0,429	29,191	0,448					
2700	29,423	0,451	29,995	0,459					
4500	35,144	0,538	35,072	0,536					
7200	39,286	0,600	38,912	0,595					

Tab. D.16: Multi-Aliquot Foraminiferen (PS1535-8, Tiefe 76 - 78 cm).**D1.8 Signalintensitäten bei 120°C - erstes Erhitzen**

Heizdauer [min]	Schm (bestr.) Intens. [a.u.]	±	Schm (nat.) Intens. [a.u.]	±	Foram (bestr.) Intens. [a.u.]	±	Foram (nat.) Intens. [a.u.]	±
0	0,26421	0,00457	0,20796	0,00375	1,31998	0,01951	0,17565	0,00293
10	0,28146	0,00483	0,21338	0,00383	1,37853	0,02036	0,18182	0,00302
20	0,28418	0,00487	0,21609	0,00387	1,38264	0,02042	0,18079	0,003
30	0,286	0,00489	0,2179	0,00389	1,39188	0,02055	0,1849	0,00306
45	0,28509	0,00488	0,21881	0,00391	1,39291	0,02057	0,18695	0,00309
60	0,28691	0,00491	0,22061	0,00393	1,39908	0,02066	0,1849	0,00306
80	0,28872	0,00493	0,22242	0,00396	1,4001	0,02067	0,1849	0,00306
100	0,286	0,00489	0,22152	0,00395	1,39805	0,02064	0,18747	0,0031
120	0,28691	0,00491	0,22061	0,00393	1,40113	0,02069	0,19004	0,00313

Tab. D.17: Signalintensitäten Zahnschmelz (Schm) und Foraminiferen (Foram) bei erstem Erhitzen (120°C).

Zeit nach Erhitzen [d]	Schm (bestr.) Intens. [a.u.]	±	Zeit nach Erhitzen [d]	Schm (nat.) Intens. [a.u.]	±	Zeit nach Erhitzen [d]	Foram (bestr.) Intens. [a.u.]	±	Foram (nat.) Intens. [a.u.]	±
0	0,28691	0,00491	0	0,22061	0,00393	0	1,40113	0,02069	0,19004	0,00313
1	0,28408	0,00486	1	0,22146	0,00395	1	1,40092	0,02068	0,18853	0,00311
2	0,28207	0,00483	2	0,21969	0,00393	2	1,39745	0,02063	0,18824	0,00311
5	0,27315	0,0047	3	0,22053	0,00393	5	1,37006	0,02024	0,18549	0,00307
7	0,27289	0,0047	6	0,21938	0,00392	6	1,36448	0,02016	0,18542	0,00307
9	0,27582	0,00474	7	0,22077	0,00394	8	1,3676	0,0202	0,18744	0,0031
12	0,2744	0,00472	9	0,21846	0,0039	9	1,36568	0,02017	0,18847	0,00311
14	0,27565	0,00475	10	0,21802	0,00389	12	1,36057	0,02009	0,18427	0,00305
16	0,27343	0,0047	13	0,21737	0,00388	14	1,36537	0,02017	0,18387	0,00305
19	0,27319	0,0047	15	0,2182	0,0039	16	1,35982	0,02009	0,18431	0,00305
21	0,27177	0,00468	17	0,21745	0,00389	19	1,3662	0,02018	0,18613	0,00308
23	0,27576	0,00474	20	0,21595	0,00387	21	1,35746	0,02005	0,18338	0,00304
27	0,27401	0,00471	22	0,21749	0,0039	23	1,36336	0,02014	0,18744	0,0031
33	0,27399	0,00471	24	0,2139	0,00383	26	1,34666	0,01989	0,18466	0,00305
36	0,2749	0,00473	27	0,21461	0,00384	28	1,35649	0,02005	0,18383	0,00305
120	0,26904	0,00466	29	0,2139	0,00384	30	1,35833	0,02006	0,18152	0,00301
			31	0,2148	0,00385	34	1,36034	0,02009	0,1842	0,00305
			35	0,213	0,00382	40	1,35107	0,01996	0,18219	0,00302
			41	0,21206	0,00381	43	1,35504	0,02002	0,18264	0,00303
			44	0,21267	0,00382	180	1,30927	0,01942	0,17934	0,00302
			180	0,21007	0,00375					

Tab. D.18: Signalentwicklung Zahnschmelz (Schm) und Foraminiferen (Foram) nach erstem Erhitzen.

D1.8 Signalintensitäten bei 120°C - zweites Erhitzen

Heizdauer [min]	Schm (nat.) Intens. [a.u.]	±	Foram (bestr.) Intens. [a.u.]	±	Foram (nat.) Intens. [a.u.]	±
0	0,21007	0,00375	1,30927	0,01942	0,17934	0,00302
10	0,21875	0,00387	1,41477	0,02096	0,19156	0,00319
20	0,22049	0,0039	1,41366	0,02094	0,19267	0,00321
30	0,22309	0,00393	1,41144	0,02091	0,18989	0,00317
45	0,22309	0,00393	1,40478	0,02081	0,19267	0,00321
60	0,22135	0,00391	1,40366	0,0208	0,18989	0,00317
80	0,22309	0,00393	1,40366	0,0208	0,19267	0,00321
100	0,22396	0,00395	1,41255	0,02092	0,19156	0,00319
120	0,22309	0,00393	1,41921	0,02102	0,19434	0,00323

Tab. D.19: Signalintensitäten Zahnschmelz (Schm) und Foraminiferen (Foram) bei zweitem Erhitzen (120°C).

Zeit nach Bestrahl. [d]	Schm (bestr. und nicht erh.) Intens. [a.u.]	±	Zeit nach Erhitzen [d]	Schm (nat.) Intens. [a.u.]	±	Foram (bestr.) Intens. [a.u.]	±	Foram (nat.) Intens. [a.u.]	±
0	0,25942	0,0045	0	0,22309	0,00393	1,41921	0,02102	0,19434	0,00323
0,25	0,26033	0,00452	1	0,22222	0,00392	1,36691	0,02026	0,19314	0,00321
1	0,26239	0,00455	2	0,22193	0,00392	1,36702	0,02026	0,18878	0,00315
2	0,26577	0,00459	3	0,22174	0,00391	1,35991	0,02016	0,18826	0,00314
3	0,26416	0,00457	4	0,21886	0,00387	1,34146	0,01989	0,18404	0,00308
6	0,2625	0,00454	6	0,21803	0,00385	1,32929	0,01971	0,17981	0,00302
8	0,26526	0,00459	8	0,21728	0,00384	1,31689	0,01952	0,1864	0,00311
10	0,26545	0,00459	10	0,21558	0,00382	1,31305	0,01947	0,18142	0,00304
13	0,26602	0,0046	13	0,21311	0,00378	1,32593	0,01967	0,18157	0,00305
15	0,26724	0,00462	17	0,21497	0,00382	1,31521	0,01951	0,17925	0,00301
17	0,26475	0,00458	20	0,20823	0,00371	1,30782	0,0194	0,18026	0,00303
20	0,26415	0,00457	23	0,21008	0,00373	1,31689	0,01952	0,17873	0,003
22	0,26488	0,00458	27	0,20855	0,00371	1,31648	0,01952	0,18297	0,00306
24	0,26542	0,00459	30	0,20954	0,00372	1,31495	0,0195	0,18092	0,00304
28	0,2657	0,00459							
34	0,26693	0,00461							
37	0,26565	0,00459							
120	0,26384	0,00459							

Tab. D.20: Signalentwicklung Zahnschmelz (Schm) und Foraminiferen (Foram) nach zweitem Erhitzen bzw. nach Bestrahlung ohne Erhitzen.

D2 TIMS

Lab. Nr.	Bez.	$\delta^{234}\text{U}$ [‰]	±	^{238}U [μg/g]	±	^{232}Th [ng/g]	±	^{230}Th [pg/g]	±	Alter [ka]	±
2208	SL-2s	392,6	47,9	0,301	0,002	n.d.		4,639	0,135	114,09	12,90
2209	SL-2z	366,7	4,7	127,478	0,306	42,090	0,282	1791,679	13,617	101,89	1,88
2210	SL-1d	257,2	45,3	0,105	0,0001	n.d.		0,234	0,040	12,52	2,74
2226	RZ1-1s	n.d.		<0,1		n.d.		n.d.			
2227	RZ1-1d	n.d.		0,005	0,0001	n.d.		n.d.			
2228	CC1-1s	n.d.		0,009	0,0001	n.d.		n.d.			
2229	CC1-1d	90,1	9,3	6,891	0,039	1,065	0,008	57,662	0,409	68,39	1,72
2230	SL-E31s	n.d.		0,001	0,0001	n.d.		n.d.			
2231	SL-E31d	386,6	3,9	16,277	0,033	1,374	0,007	22,025	0,154	6,7	0,07
2234	GO8-1s	228,9	7,7	0,342	0,0001	n.d.		4,929	0,049	129,6	4,07
2235	GO8-1d	289,9	3,3	18,319	0,037	0,588	0,003	406,251	2,438	388,77	27,01
2236	GO8-1z	296,3	4,4	11,127	0,022	6,434	0,045	288,797	2,513		
2237	WA2-2s	81,8	19,7	0,187	0,0001	n.d.		0,432	0,033	15,22	1,56
2250	G28-1s	246,2	6,4	0,978	0,002	n.d.		13,969	0,224	123,98	4,81
2251	G28-1d	255,8	3,2	23,614	0,040	5,052	0,027	444,254	2,577	222,68	5,93
2252	G28-1z	295,1	6,6	12,984	0,038	442,719	1,727	336,425	1,648		
2332	SL2-s2	294,6	70,1	0,060	0,0001	n.d.		1,318	0,171	373,66	
2333	SL2-s3	356,5	18,1	0,075	0,0001	n.d.		0,158	0,016	10,9	1,30
2334	SL2-d2	326,5	7,7	0,744	0,001	n.d.		n.d.			
2335	CC1-d2	89,5	9,7	5,897	0,018	n.d.		46,343	1,993	62,87	4,45

Tab. D.21: Ergebnisse der TIMS-Messungen.

Lab. Nr.	Bez.	$\delta^{234}\text{U}$ [‰]	±	^{238}U [μg/g]	±	^{232}Th [ng/g]	±	^{230}Th [pg/g]	±	Alter [ka]	±
2394	BR2-1s	151,4	5,1	0,967	0,001	n.d.		7,524	0,094	57,4	1,29
2395	BR2-1d	68,0	4,1	33,537	0,084	1,877	0,012	244,382	1,613	58,51	0,86
2396	BR2-1z	202,6	2,6	25,429	0,036	85,190	0,247	380,329	1,559	145,91	2,00
2397	BR1-1s	124,7	8,4	0,767	0,002	n.d.		8,448	0,144	97,46	3,93
2415	AC1-7s	147,4	13,3	0,252	0,0001	n.d.		0,751	0,020	18,79	0,79
2416	AC1-7d	130,2	2,0	12,673	0,011	n.d.		17,634	0,138	8,53	0,09
2417	BR1-1d	91,9	2,4	32,439	0,049	n.d.		375,836	2,030	111,73	1,55
2439	VH-1s	497,0	292,7	0,006	0,0001	n.d.		0,098	0,033	120,15	
2440	VH-1d	-42,5	153,2	0,048	0,0002	n.d.		0,261	0,060	46,69	26,04
2441	VH-1z	148,9	15,3	0,614	0,002	129,753	0,727	1,545	0,038	10,35	0,42
2442	BR1-1z	104,6	2,9	18,544	0,024	21,921	0,101	239,282	2,034	132,39	2,92
2457	VS1-2s	213,3	6,1	1,225	0,001	n.d.		0,875	0,043	4	0,22
2458	VS1-1z	206,5	2,4	44,710	0,054	26,500	0,117	73,718	0,693	9,49	0,11
2459	VS2-2s	263,1	10,8	0,519	0,001	n.d.		2,196	0,058	24,83	0,98
2460	VS2-2d	241,8	3,5	71,952	0,137	n.d.		105,767	0,518	8,18	0,07
2467	MB2-s	352,1	12,0	0,578	0,001	3,751	0,042	9,701	0,248	140,74	9,53
2468	MB2-d	207,1	3,0	92,136	0,157	1348,916	7,554	1467,216	8,216	164,79	3,16
2469	MB2-Z	295,9	2,3	53,277	0,064	5190,491	30,105	1036,875	6,947	223,14	5,84
2470	VS2-2Z	258,9	2,9	81,280	0,130	19,250	0,137	551,514	5,625	42,98	0,66

Tab. D.22: Ergebnisse der TIMS-Messungen.

D3 ESR-U/Th-Datierung

D3.1 Sedimentdaten

Probe	^{232}Th (dpm/g)	±	^{238}U (dpm/g)	±	^{40}K (%)	±	Wasser (%)	±	Tiefe	±	Höhenst. (mGy/a)	±
AC	2,790	0,100	2,450	0,200	1,830	0,070	20	5	10	1	0,030	0,002
BR1	1,230	0,040	1,970	0,050	0,290	0,020	10	3	3	0,2	0,150	0,030
BR2	1,230	0,040	1,970	0,050	0,290	0,020	10	3	3	0,2	0,150	0,030
CC	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	3	0,5	3	1	0,000	0,000
G08	3,600	0,200	2,750	0,070	1,310	0,030	15	3	3	0,2	0,150	0,030
G28	3,600	0,200	2,750	0,070	1,310	0,030	15	3	3	0,2	0,150	0,030
MB2	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	15	3	10	2	0,030	0,005
SL1	1,000	0,030	1,250	0,030	1,350	0,050	50	5	6	0,5	0,062	0,002
SL2	1,000	0,030	1,250	0,030	1,350	0,050	55	5	5,5	0,5	0,062	0,002
VH	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	20	3	4	0,5	0,088	0,005
VS1	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	15	3	2	0,5	0,125	0,010
VS2	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	15	3	2	0,5	0,125	0,010
WA1	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	15	3	10	2	0,030	0,002
WA2	3,200	0,200	2,400	0,200	1,500	0,200	15	3	3	1	0,100	0,010
Sed 2*	1,600	0,100	1,200	0,100	0,5	0,1						

Tab. D.23: Sedimentdaten, die zur Datierung benutzt wurden (Annahme für alle Proben: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ $^{230}\text{Th} = ^{238}\text{U}$; * Sedimentdaten-Annahme 2).

D3.2 Geometriedaten

Probe	Durchm. (cm)	±	Dicke L (cm)	±	d1 (cm)	±	d2 (cm)	±	Dicke Zem (cm)	±
AC	2	0,2	0,133	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,05	0,01
BR1	2	0,1	0,15	0,01	0,007	0,002	0,007	0,002	0,1	0,01
BR2	2,5	0,1	0,135	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,15	0,01
CC	2	0,1	0,125	0,005	0,005	0,002	0,005	0,002	0,125	0,01
G08	3	0,1	0,135	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,15	0,01
G28	3	0,1	0,135	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,15	0,01
MB2	3	0,1	0,11	0,005	0,01	0,002	0,01	0,002	0,15	0,02
SL1	1,5	0,1	0,13	0,01	0,007	0,002	0,007	0,002	0,04	0,01
SL2	1,5	0,1	0,12	0,01	0,0075	0,002	0,0075	0,002	0,1	0,01
VH	2	0,1	0,15	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,1	0,01
VS1	2	0,1	0,1	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,1	0,01
VS2	2	0,1	0,09	0,01	0,005	0,002	0,005	0,002	0,1	0,01
WA1	2	0,1	0,15	0,01	0,01	0,002	0,01	0,002	0,1	0,01
WA2	2	0,1	0,115	0,005	0,01	0,002	0,01	0,002	0,1	0,01

Tab. D.24: Geometriedaten, die zur Datierung benutzt wurden (Zem: Zement).

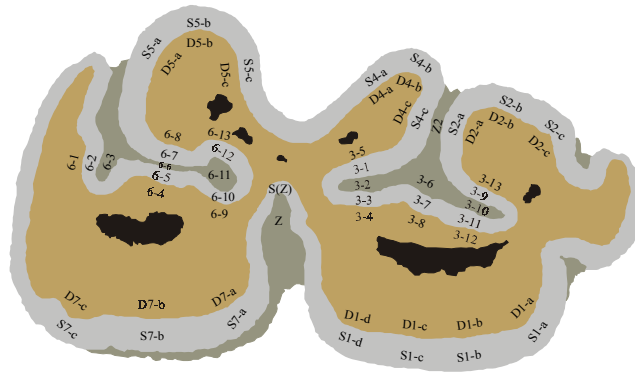
D3.3 Zahndaten

Probe	Art	D _E [Gy]	±	²³² Th (ng/g)	±	²³⁸ U (µg/g)	±	δ ²³⁴ U [‰]	±	²³⁰ Th (pg/g)	±	U/Th- Alter (ka)	±
AC	Sch	48	1	-	-	0,252	0,004	1,147	0,013	0,751	0,02	18,79	0,79
	Den			-	-	12,670	0,01	1,13	0,002	17,63	0,14	8,53	0,09
	Zem			-	-	50,000	5,000	1,13	0,05	70	7	9	1
BR1	Sch	135,8	2	-	-	0,770	0,002	1,247	0,008	8,450	0,140	97,460	3,93
	Den			-	-	32,440	0,050	1,092	0,003	375,84	2,030	111,73	1,55
	Zem			21,92	0,1	18,540	0,020	1,105	0,003	239,28	2,030	132,39	2,92
BR2	Sch	148,5	2,3	-	-	0,967	0,001	1,151	0,005	7,524	0,094	57,400	1,29
	Den			1,88	0,01	33,540	0,080	1,068	0,004	244,38	1,610	58,510	0,86
	Zem			85,19	0,25	25,429	0,036	1,203	0,003	380,33	1,560	145,91	1,996
CC	Sch	60	1	-	-	0,009	0,001	1,090	0,010	0,075	0,005	68,4	4
	Den			1,065	0,007	6,890	0,040	1,090	0,009	57,660	0,410	68,4	1,7
	Zem			-	-	5,897	0,017	1,090	0,009	46,340	1,990	62,870	4,45
G08	Sch	240	4	-	-	0,343	0,0002	1,231	0,008	4,932	0,049	129,40	4,1
	Den			2,16	0,001	18,320	0,037	1,294	0,003	406,30	2,400	388,10	27
	Zem			9,807	0,069	11,129	0,022	1,300	0,004	288,80	2,510	>400	
G28	Sch	264,7	5	-	-	0,980	0,002	1,249	0,006	13,970	0,220	123,70	4,8
	Den			5,052	0,027	23,614	0,040	1,256	0,003	444,30	2,600	222,70	5,9
	Zem			442,7	1,7	12,984	0,038	1,295	0,007	336,40	1,600	>400	
MB2	Sch	685	10	3,75	0,04	0,578	0,001	1,352	0,012	9,700	0,250	140,74	9,5
	Den			1348,9	7,55	92,140	0,160	1,207	0,003	1467,2	8,200	164,79	3
	Zem			5190,5	30	53,280	0,060	1,296	0,002	1036,9	6,900	223,10	5,8
SL1	Sch	141	2,5	-	-	0,300	0,002	1,392	0,048	4,640	0,130	114	13
	Den			-	-	0,105	0,0001	1,257	0,045	0,234	0,040	12,500	2,700
	Zem			42,1	0,28	127,48	0,310	1,367	0,005	1791,7	13,620	101,90	2,000
SL2	Sch	51	1	-	-	0,075	0,0001	1,356	0,018	0,158	0,016	10,900	1,300
	Den			1,374	0,007	16,280	0,030	1,386	0,004	4,930	0,050	6,700	0,007
	Zem			1,374	0,007	16,280	0,030	1,386	0,004	4,930	0,050	6,700	0,007
VH	Sch	27	1	-	-	0,006	0,0002	1,488	0,290	0,098	0,030	120,00	20,000
	Den			-	-	0,048	0,0001	0,958	0,153	0,261	0,060	46,820	20,000
	Zem			129,75	0,73	0,614	0,002	1,149	0,015	1,545	0,420	10,350	0,420
VS1	Sch	37,8	0,6	-	-	1,225	0,001	1,213	0,006	0,875	0,043	4,000	0,200
	Den			-	-	44,700	1,000	1,200	0,050	73,700	0,700	9,500	0,100
	Zem			26,5	0,12	44,710	0,050	1,207	0,002	73,720	0,700	9,500	0,100
VS2	Sch	70	1	-	-	0,519	0,001	1,263	0,011	2,196	0,058	24,830	1,000
	Den			-	-	71,950	0,140	1,242	0,004	105,77	0,001	8,180	0,070
	Zem			19,250	0,140	81,280	0,130	1,259	0,003	551,51	5,600	42,980	0,660
WA1	Sch	206	3	-	-	0,570	0,002	1,205	0,009	6,873	0,210	99,500	6,000
	Den			3,725	0,045	15,875	0,070	1,200	0,005	212,60	2,600	119,90	3,700
	Zem			-	-	14,000	0,100	1,200	0,010	200,00	5,000	120,00	6,000
WA2	Sch	17,1	0,3	-	-	0,430	0,002	1,113	0,026	1,395	0,100	21,100	2,200
	Den			7,38	0,1	2,650	0,010	1,058	0,006	1,430	0,100	3,380	0,260
	Zem			6	0,1	3,100	0,100	1,090	0,100	3,850	0,100	8,000	1,000

Tab. D.25: Radionuklididaten der Zahnkomponenten, die zur Datierung benutzt wurden; Annahmen für alle Proben: K = 0,03 %; Wassergehalt Schmelz < 3 %; Wassergehalt Dentin 5 % (Sch: Schmelz, Den: Dentin, Zem: Zement).

D4 Spaltspuren

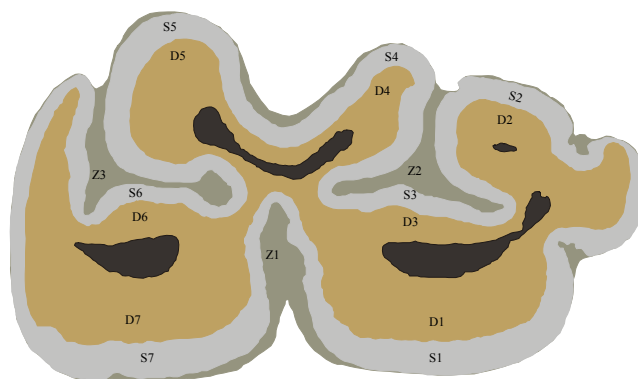
D4.1 Achenheim (AC1)



Schmelz	U-Geh [µg/g]	±	Dentin	U-Geh [µg/g]	±	Zement	U-Geh [µg/g]	±
S1a	0,13	0,04	D1a	12,33	0,54			
S1b	0,39	0,07	D1b	18,04	0,72			
S1c	0,04	0,02	D1c	15,62	0,64			
S1d	0,06	0,03	D1d	18,39	0,73			
S2a	0,05	0,03	D2a	15,35	0,63	Z2	44,47	1,51
S2b	0,17	0,05	D2b	15,52	0,64			
S2c	0,20	0,05	D2c	15,48	0,64			
3-1	0,33	0,07	3-4	20,08	0,78	3-2	61,03	2,07
3-3	0,06	0,03	3-5	19,76	0,77	3-6	63,15	2,26
3-7	0,22	0,05	3-8	17,04	0,69	3-10	59,79	2,15
3-9	0,23	0,05	3-12	18,65	0,74			
3-11	0,04	0,02	3-13	18,91	0,74			
S4a	0,32	0,06	D4a	20,59	0,79			
S4b	0,11	0,04	D4b	16,66	0,67			
S4c	0,38	0,07	D4c	18,99	0,75			
S5a	0,11	0,04	D5a	10,02	0,44			
S5b	0,22	0,05	D5b	10,16	0,44			
S5c	0,22	0,05	D5c	10,33	0,45			
6-2	0,53	0,08	6-1	37,28	1,30	6-3	70,57	2,48
6-5	0,22	0,05	6-4	20,39	0,79	6-6	78,68	2,72
6-7	0,13	0,04	6-8	12,44	0,54	6-11	57,78	2,09
6-10	0,31	0,06	6-9	24,59	0,92			
6-12	0,51	0,08	6-13	20,64	0,80			
S7a	0,28	0,06	D7a	15,66	0,64			
S7b	0,19	0,05	D7b	12,58	0,55			
S7c	0,56	0,09	D7c	21,10	0,81			
S(Z)	0,28	0,06				Z	68,89	2,43

Tab. D.26: Spaltspurenenergebnisse der Probe Achenheim (AC1).

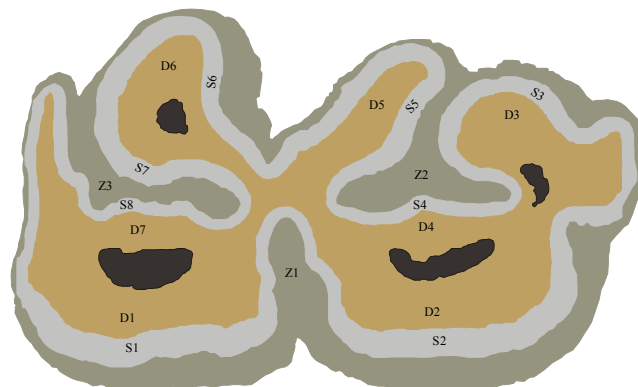
D4.2 Achenheim (AC2)



Schmelz	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$	Dentin	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$	Zement	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$
S1	0,12	0,04	D1	8,03	0,42	Z1	53,31	2,03
S2	0,12	0,04	D2	7,22	0,40	Z3	46,24	1,81
S3	0,06	0,03	D3	2,99	0,23	Z3	18,55	0,76
S4	0,03	0,02	D4	2,07	0,19			
S5	0,15	0,05	D5	3,32	0,25			
S6	0,14	0,05	D6	28,37	1,13			
S7	0,06	0,03	D7	31,08	1,19			

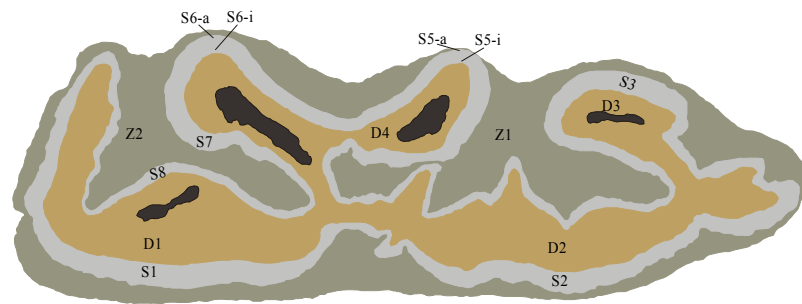
Tab. D.27: Spaltspurenergebnisse der Probe Achenheim (AC2).

D4.3 Cueva de la Carigüela (CC1)



Schmelz	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$	Dentin	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$	Zement	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$
S1	0,05	0,03	D1	6,37	0,37	Z1	5,02	0,31
S2	0,09	0,04	D2	7,29	0,40	Z3	4,27	0,29
S3	0,03	0,02	D3	7,34	0,40	Z3	3,53	0,26
S4	0,06	0,03	D4	6,00	0,35			
S5	0,05	0,03	D5	6,51	0,37			
S6	0,06	0,03	D6	5,51	0,33			
S7	0,11	0,04	D7	4,67	0,30			
S8	0,11	0,04						

Tab. D.28: Spaltspurenergebnisse der Probe Cueva de la Carigüela (CC1).

D4.4 Wallertheim (WAL)

Schmelz	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$	Dentin	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$	Zement	U-Geh [$\mu\text{g/g}$]	$\pm$
S1	0,58	0,10	D1	128,96	6,19	Z1	79,77	4,50
S2	0,52	0,09	D2	99,95	4,23	Z2	99,49	5,19
S3	2,72	0,22	D3	112,38	5,63			
S4	1,73	0,17	D4	132,65	6,31			
S5-a	4,33	1,22						
S5-i	0,18	0,16						
S6-a	4,39	0,39						
S6-i	0,09	0,05						
S7	3,10	0,24						
S8	1,67	0,17						

Tab. D.29: Spaltspurenergebnisse der Probe Wallertheim (WAL).

Literaturverzeichnis

- Adam, K.D. (1954). Die mittelpleistozänen Faunen von Steinheim an der Murr (Württemberg). *Quaternaria, Roma*, **1**, 131-144.
- Adamiec, G., Aitken, M. (1998). Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, **16**, 37-50.
- Aitken, M.J. (1985). Thermoluminescence dating. Studies in archaeological sciences. Academic Press, London.
- Aitken, M.J. (1990). Science-based dating in archaeology. Longman Archaeology Series, Longman, London.
- Alt, T. (1991). Grundlagen zur Datierung quartärer Zähne am Beispiel von zwei Elefantenzähnen. Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Bacquet, G., Vo Quang Truong, Vignoles, M., Trombe, J.C., Bonel, G. (1981). ESR of CO_2^- in X-irradiated tooth enamel and A-type carbonated apatite. *Calcified Tissue International*, **33**, 105-109.
- Bahain, J.-J., Yokoyama, Y., Falguères, C., Sarcia, M.N. (1992). ESR dating of tooth enamel: A comparison with K-Ar dating. *Quaternary Science Reviews*, **11**, 245-250.
- Barabas, M. (1989). ESR-Datierung von Karbonaten: Grundlagen, Systematik, Anwendungen. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.
- Barabas, M., Bach, A., Mangini, A. (1988). An analytical model for the growth of ESR signals. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **14**, 231-235.
- Barabas, M., Mudelsee, M., Walther, R., Mangini, A. (1992). Dose-response and thermal behaviour of the ESR signal at $g = 2.0006$ in carbonates. *Quaternary Science Reviews*, **11**, 173-179.
- Blackwell, B., Porat, N., Schwarcz, H.P., Debénath, A. (1992). ESR dating of tooth enamel: Comparison with $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ speleothem dates at la Chaise-de-Vouthon (Charente), France. *Quaternary Science Reviews*, **11**, 231-244.
- Bollhöfer, A. (1996). Uranreihen-Datierung diagenetischer Manganknollen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS): klimainduzierte Wachstumsschwankungen

- im Spätquartär. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.
- Bosinski, G. (1963). Eine mittelpaläolithische Formengruppe und das Problem ihrer geochronologischen Einordnung. *Eiszeitalter und Gegenwart*, **14**, 124-140.
- Bouchez, R., Cox, R., Herve, A., Lopez-Carranza, E., Ma, J.L., Piboule, M., Poupeau, G., Rey, P. (1988). Q-band ESR studies of fossil teeth: consequences for ESR dating. *Quaternary Science Reviews*, **7**, 497-501.
- Brennan, B.J., Rink, W.J., McGuirl, E.L., Schwarcz, H.P., Prestwich, W.V. (1997). Beta doses in tooth enamel by "one-group" theory and the ROSY ESR dating software. *Radiation Measurements*, **27** (2), 307-314.
- Callens, F.J., Verbeeck, R.M.H., Matthys, P.F.A., Martens, L.C., Boesmann, E.R. (1987). The contribution of CO_3^{3-} and CO_2^- to the ESR spectrum near $g = 2$ of powdered human tooth enamel. *Calcified Tissue International*, **41**, 124-129.
- Callens, F., Moens, P., Verbeeck, R., (1995). An EPR study of intact and powdered human tooth enamel dried at 400°C. *Calcified Tissue International*, **56**, 543-548.
- Çetin, O., Wieser, A., Özer, A.M., Fill, U., Regulla, D.F. (1993). Models of the $g = 2.0006$ ESR signal growth curve in carbonates. *Radiation Protection Dosimetry*, **47**, 675-678.
- Cevec, P., Schara, M., Ravnik, C. (1972). Electron paramagnetic resonance study of irradiated tooth enamel. *Radiation Research*, **51**, 581-589.
- Conard, N. J., Adler, D. S., Forrest, D. T., Kaszas, P. J. (1995). Preliminary archaeological results from the 1991 - 1993 excavations in Wallertheim. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, **25**, 13-27.
- Debuyst, R., Idrissi, S., Dejehet, F. (1997). Dispersive decay kinetics and dose responses of isotropic radicals in natural carbonates. *Ancient TL*, **15**, 30-35.
- Dennison, K.J., Oduwale, A.D., Sales, K.D. (1997). The anomalous ESR dating signal intensity observed for human remains from the Namu burial site on the island of Taumako, Solomon Islands. *Quaternary Science Reviews*, **16**, 459-464.
- DeOliveira, L.M., de Jesus, E.F., Rossi, A.M., Lopes, R.T., Rodrigues, L.N. & Barbosa, R.A. (1999). Energy dependence of EPR signal in synthetic and biological hydroxyapatite irradiated with photons. *Radiation Protection Dosimetry*, **84**, 511-514.
- Dickin, A.P. (1995). Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press, Cambridge.
- Doi, Y., Aoba, T., Okazaki, M., Takahashi, J., Moriwaki, Y. (1979). Analysis of paramagnetic centers in X-ray-irradiated enamel, bone and carbonate-containing hydroxyapatite by Electron Spin Resonance spectroscopy. *Calcified Tissue International*, **28**, 107-112.
- Driessens, F.C.M., Verbeeck, R.M.H. (1990). Biominerals. CRC Press, Boca Raton.
- Fattibene, P., Aragno, D., Onori, S. (1998). Effectiveness of chemical etching for background electron paramagnetic resonance signal reduction in tooth enamel. *Health Physics*, **75**, 500-505.

- Fattibene, P., Aragno, D., Onori, S., Pressello, M.C. (2000). Thermal induced EPR signals in tooth enamel. *Radiation Measurements*, **32**, 793-798.
- Frank, N. (1997). Anwendung der Thermionen-Massenspektrometrie zur Uranreihen-Datierung pleistozäner, mitteleuropäischer Travertinvorkommen. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.
- Geyh, A.G., Schleicher, H. (1990). Absolute age determination. Springer-Verlag, Berlin.
- Gomer, T., Brauers, T., Heintz, F., Stutz, J., Platt, U. (1995). MFC Version 1.98 - User Manual. Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, 173 S.
- Grün, R. (1989). Die ESR-Altersbestimmungsmethode. Springer-Verlag, Berlin.
- Grün, R. (1990). Dose response of the paramagnetic centre at $g = 2.0007$ in corals. *Ancient TL*, **8**, 20-22.
- Grün, R. (2000). An alternative model for open system U-series/ESR age calculations: (closed system U-series)-ESR, CSUS-ESR. *Ancient TL*, **18**, 1-4.
- Grün, R., Invernati, C. (1985). Uranium accumulation in teeth and its effect on ESR dating - a detailed study of a mammoth tooth. *Nuclear Tracks*, **10** (4-6), 869-877.
- Grün, R., Schwarcz, H.P., Zymela, S. (1987). Electron spin resonance dating of tooth enamel. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **24**, 1022-1037.
- Grün, R., Schwarcz, H.P., Chadam, J. (1988). ESR dating of tooth enamel: Coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **14** (1/2), 237-241.
- Grün, R., MacDonald, P.D.M. (1989). Non-linear fitting of TL/ESR dose-response curves. *Applied Radiation Isotopes*, **40**, 1077-1080.
- Grün, R., Beaumont, P.B., Stringer, C.B. (1990). ESR dating evidence for early modern humans at Border Cave in South Africa. *Nature*, **344**, 537-539.
- Grün, R., Katzenberger-Apel, O. (1994). An alpha irradiator for ESR dating. *Ancient TL*, **12**, 35-38.
- Grün, R., Jonas, M. (1996). Plateau tests and spectrum deconvolution for ESR dose determination. *Radiation Measurements*, **26**, 621-629.
- Grün, R., Taylor, L. (1996). Uranium and thorium in the constituents of fossil teeth. *Ancient TL*, **14**, 21-25.
- Grün, R., Kohno, H., Tani, A., Yamanaka, C., Ikeya, M., Huang, H.P. (1997). Pulsed ESR measurements on fossil teeth. *Radiation Measurements*, **27**, 425-431.
- Hahn, J., Müller-Beck, H., Taute, W. (1985). Eiszeithöhlen im Lonetal: Archäologie einer Landschaft auf der Schwäbischen Alb. Konrad Theiss Verlag, Stuttgart.
- Hayes, R.B., Haskell, E.H., Romanyukha, A.A., Kenner, G.H. (1998). Technique for increasing reproducibility in EPR dosimetry of tooth enamel. *Measurements Science Technology*, **9**, 1994-2006.

- Hayes, R.B., Haskell, E.H. (2000). A method for identification of interfering signals in EPR dating of tooth enamel. *Radiation Measurements*, **32**, 781-785.
- Hennig, G.J., Grün, R. (1983). ESR dating in quaternary geology. *Quaternary Science Reviews*, **2**, 157-238.
- Hoffmann, D. (1998). ESR-Datierung eines arktischen Sedimentbohrkerns. Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Hoffmann, D., Woda, C., Lomitschka, M., Mangini, A. (1999). Untersuchungen zur ESR-Datierung eemzeitlicher Muscheln aus Schleswig-Holstein. *Meyniana*, **51**, 113-124.
- Hoffmann, D., Woda, C., Strobl, C., Mangini, A. (2000). Electron Spin Resonance (ESR) Dating of deep sea sediments. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, **81** (48), F706.
- Hoffmann, D., Woda, C., Strobl, C., Mangini, A. (2001). ESR-dating of the Arctic sediment core PS1535: Dose response and thermal behaviour of the CO_2^- -signal in foraminifera. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 1009-1014.
- Hoffmann, D., Mangini, A. (subm.). Comparative studies on the CO_2^- -signal in tooth enamel and carbonates. (accepted by *Radiation Protection Dosimetry*).
- Hoffmann, D., Woda, C., Mangini, A. (subm.). Dose-determination in foraminifera: Analytical description of the CO_2^- -signal growth curve. (submitted to *Radiation Measurements*).
- Holcomb, D.W., Young, R.A. (1980). Thermal decomposition of human tooth enamel. *Calcified Tissue International*, **31**, 189-201.
- Idrissi, S., Bentourkia, M., Debuyst, R. (1999). Further comments on decay kinetics of isotropic radicals in carbonates. *Ancient TL*, **17**, 5-10.
- Ikeya, M. (1975). Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, **255**, 48-50.
- Ikeya, M. (1981). Paramagnetic alanine molecular radicals in fossil shells and bones. *Naturwissenschaften*, **68**, 474-475.
- Ikeya, M. (1982). A model of linear uranium accumulation for ESR age of Heidelberg (Mauer) and Tautavel bones. *Japanese Journal of Applied Physics*, **21**, L690-L692.
- Ikeya, M. (1993). New applications of Electron Spin Resonance: Dating, dosimetry and microscopy. World Scientific, Singapore.
- Ikeya, M., Ochiai, H., Tani, A. (1997). Total dose (TD) formula for uranium saturation-uptake model for ESR and TL dating. *Radiation Measurements*, **27** (2), 339-343.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L., Shackleton, N.J. (1984). The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record. In: Berger, A.L., Imbrie, J., Hays, J.D., Kukla, G., Saltzman, B. (eds), *Milankovitch and climate*, Reidel, Dordrecht, 269-305.

- Ivanovich, M., Harmon, R.S. (1992). Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences. Clarendon Press, Oxford.
- Jonas, M. (1995). Spectral deconvolution of the ESR dating signal in fossil tooth enamel. *Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology)*, **14**, 431-438.
- Jonas, M., Grün, R. (1997). Q-band ESR studies of fossil tooth enamel: Implications for spectrum deconvolution and dating. *Radiation Measurements*, **27**, 49-58.
- Jonckheere, R. (1995). De absolute ouderdomsbepaling van apatiet gebaseerd op uranium-fissiesporen: een methodologisch onderzoek. Dissertation, Universität Gent.
- Kenner, G.H., Haskell, E.H., Hayes, R.B., Baig, A., Higuchi, W.I. (1998). EPR properties of synthetic apatites, deorganified dentine and enamel. *Calcified Tissue International*, **62**, 443-446.
- Lee, H.-K., Rink, W.J., Schwarcz, H.P. (1997). Comparison of ESR signal dose-responses in modern and fossil tooth enamels. *Radiation Measurements*, **27** (2), 405-411.
- Marfunin, A.S. (1979). Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Springer-Verlag, Berlin.
- Marino, A.A., Becker, R.O. (1969). Temperature dependence of the EPR signal in tendon collagen. *Nature*, **222**, 164-165.
- Martínez Walter, M. (1994). ESR Datierung an Karbonaten mit dem SO_2^- -Radikal. Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- McDermott, F., Grün, R., Stringer, C.B., Hawkesworth, C.J. (1993). Mass-spectrometric U-series dates for Israeli Neanderthal/early modern hominid sites. *Nature*, **363**, 252-255.
- Miki, T., Ikeya, M. (1985). A plateau method for total dose evaluation with digital data processing. *Nuclear Tracks*, **10**, 913-919.
- Millard, A.R., Hedges, R.E.M. (1996). A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60** (12), 2139-2152.
- Molodkov, A., Hütt, G. (1985). ESR dating of subfossil shells: some refinements. In: Ikeya, M., Miki, T. (eds.), ESR dating and dosimetry. Ionics, Tokyo, 145-155.
- Müller-Beck, H. (1983). Urgeschichte in Baden-Württemberg. Konrad Theiss Verlag, Stuttgart.
- Neff, U. (2001). Massenspektrometrische Th/U-Datierung von Höhlensintern aus dem Oman: Klimaarchive des asiatischen Monsuns. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.
- O'Brien, K., Samson, A., Sanna, R., McLaughlin, J.E. (1964). The application of „one-group“ transport theory to beta ray dosimetry. *Nuclear Science and Engineering*, **18**, 90-96.
- Oduwale, A.D., Sales, K.D. (1994). Transient ESR signals induced by γ -irradiation in tooth enamel and in bone. *Quaternary Geochronology*, **13**, 647-650.

- Onori, S., Aragno, D., Fattibene, P., Petetti, E., Pressello, M.C. (2000). ISS protocol for EPR tooth dosimetry. *Radiation Measurements*, **32**, 787-792.
- Pike, A.W.G., Hedges, R.E.M. (2001). Sample geometry and U uptake in archaeological teeth: implications for U-series and ESR dating. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 1021-1025.
- Prescott, J.R., Stephan, L.G. (1982). Contribution of cosmic radiation to environmental dose - latitude, altitude and depths dependencies. *PACT*, **6**, 17-25.
- Prestwich, W.V., Nunes, J.C., Kwok, C.S. (1997). Beta interface dosimetry in the „one-group approximation“. *Radiation Physics and Chemistry*, **49**, 509-513.
- Preul, F. (1991). Die Fundgeschichte im Klärwerksgelände von Salzgitter-Lebenstedt und ihre Einordnung in die Schichtenfolge des Quartär. In: Der altsteinzeitliche Fundplatz Salzgitter-Lebenstedt Teil 2. *Fundamenta A*, **11** (2), Böhlau Verlag Köln.
- Rae, A.M., Ivanovich, M., Schwarcz, H.P. (1987). Absolute dating by uranium series disequilibrium of bones from the cave of La Chaise-de-Vouthon (Charente), France. *Earth Surface and Landforms*, **12**, 543-550.
- Rink, W.J. (1997). Electron Spin Resonance (ESR) dating and ESR applications in quaternary science and archaeometry. *Radiation Measurements*, **27** (5-6), 975-1025.
- Rink, W.J., Schwarcz, H.P., Smith, F.H., Radovic, J. (1995). ESR ages for Krapina hominids. *Nature*, **378**, 24.
- Rink, W.J., Hunter, V.A. (1997). Densities of modern and fossil dental tissues: Significance to ESR dating of tooth enamel. *Ancient TL*, **15** (2-3), 20-27.
- Romanyukha, A.A., Regulla, D., Vasilenko, E., Wieser, A. (1994). South ural nuclear workers: comparison of individual doses from retrospective EPR dosimetry and operational personal monitoring. *Applied Radiation Isotopes*, **45**, 1195-1199.
- Rousseau, D.-D., Zöller, L., Valet, J.-P. (1998). Late Pleistocene climatic variations at Achenheim, France, based on a magnetic susceptibility and TL chronology of loess. *Quaternary Research*, **49**, 255-263.
- Skinner, A.R., Chasteen, N.D., Shao, J., Blackwell, B.A.B. (2001). Q-band studies of the ESR signal in tooth enamel. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 1027-1030.
- Stringer, C.B., Grün, R., Schwarcz, H.P., Goldberg, P. (1989). ESR dates for the hominid burial site of Es Skhul in Israel. *Nature*, **338**, 756-758.
- Stringer, C.B., Grün, R. (1991). Time for the last Neanderthals. *Nature*, **351**, 701-702.
- Tiemei, C., Qi, C., Quan, Y., Yanqiu, H. (2001). The problems in ESR dating of tooth enamel of Early Pleistocene and the age of Longgupo hominid, Wushan, China. *Quaternary Science Reviews*, **20**, 1041-1045.
- Turner, E. (1990). Middle and Late Pleistocene macrofaunas of the Neuwied Basin Region (Rhineland-Palatinate) of West Germany. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz*, **37**, 135-403.

- Tode, A. (1982). Der altsteinzeitliche Fundplatz Salzgitter-Lebenstedt Teil 1. *Fundamenta A*, **11** (1), Böhlau Verlag Köln.
- Uerpmann, H.-P. (1976). Equus (Equus) caballus und Equus (Asinus) hydruntinus im Postpleistozän der Iberischen Halbinsel (Perissodactyla, Mammalia). *Säugetierkundliche Mitteilungen*, **24** (3), 206-218.
- Vogel, J.C., Zagwijn, W.H. (1967). Groningen Radiocarbon Dates 6. *Radiocarbon*, **9**, 86.
- Wagner, G.A. (1995). Altersbestimmung von jungen Gesteinen und Artefakten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Wagner, G.A., Van den Haute, P. (1992). Fission-track-dating. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Walther, R. (1995). Elektronen-Spin-Resonanz-Datierung an Silikaten: Grundlagen, Systematik und Anwendung am Beispiel von Quarzen und Feuersteinen. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.
- Walther, R., Barabas, M., Mangini, A. (1992). Basic ESR studies on recent corals. *Quaternary Science Reviews*, **11**, 191-196.
- Warren, S.E. (1978). Thermoluminescence dating of pottery: an assessment of the dose-rate from rubidium. *Archaeometry*, **20**, 69-70.
- Wieser, A. et al. (2000). The second international intercomparison on EPR tooth dosimetry. *Radiation Measurements*, **32**, 549-557.
- Weil, J., Bolton, J., Wertz, J. (1993). Electron Paramagnetic Resonance. Elementary theory and practical applications. A Wiley-Interscience Publication.
- Woda, C. (2000). Elektronen-Spin-Resonanz-Datierung von Quarz: Grundlagen, Systematik und Anwendungen unter Einbeziehung der Thermolumineszenz. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.
- Zeller, E.J., Levy, P.W., Mattern, P.L. (1967). Geologic dating by electron spin resonance. In: Symposium on radioactive dating and low level counting (I.A.E.A.) Proceedings, 531-540.

Epilog

Die drei Jahre, die ich mit dieser Arbeit zugebracht habe, haben mir viel Spaß gemacht. Ich konnte an einem faszinierenden Thema mit physikalischer und archäologischer Relevanz arbeiten und hatte zudem die Gewißheit, daß zumindest eine Hand voll Leute tatsächlich an den Ergebnissen interessiert ist. Zum Gelingen der Arbeit haben viele beigetragen. Deshalb möchte ich einem netten Brauch folgen und mich an dieser Stelle bei allen bedanken und einige hier namentlich nennen.

Prof. Dr. A. Mangini zeigte stets Begeisterung für mein Thema und hatte viele Ideen und Ratschläge auf Lager. Er ließ mir zudem immer völlig freie Hand bei der Arbeit. Geduldig ertrug er, daß ich ihm konkrete Alter der Proben erst am Ende der Arbeit mitteilen konnte (die Alter stehen auf Seite 140).

Prof. Dr. K. Roth war trotz des zunehmenden Berges an Arbeit, die er gerade in seinem Forschungssemester meiden wollte, spontan bereit, bei dieser Arbeit als Gutachter tätig zu sein.

Prof. Dr. Dr. H.P. Uerpmann mußte ebenso geduldig auf Ergebnisse warten, da sich im Laufe der Arbeit stets neue Probleme auftaten. Die Zusammenarbeit habe ich als äußerst angenehm empfunden. Leider sind einige Ergebnisse noch vage, aber wenn eventuell noch weitere Sedimente beschafft werden können, wäre eine Datierung aller Proben möglich.

Außerordentlich dankbar bin ich Dr. R. Jonckheere für die tatkräftige Unterstützung bei den Spaltspurenanalysen. Ohne seine Hilfe und Erfahrung hätte ich niemals in vergleichsweise kurzer Zeit die Untersuchungen an Zahnproben so erfolgreich durchführen können.

Prof. Dr. G.A. Wagner ermöglichte die Nutzung des Spaltspuren-Labors der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften.

Clemens danke ich für hilfreiche Diskussionen und kritische Anmerkungen zu meiner Arbeit. Auch die Unterstützung bei der Fehlersuche im Programm für die Altersberechnung war wichtig, genauso wie die Tätigkeit als Korrekturleser. Zudem hat er die Gamma-Messungen an den Sedimenten durchgeführt. Und vor allem sollen nicht die schönen Tagungen, an denen wir gemeinsam teilgenommen haben, in Vergessenheit geraten.

Uli war stets eine gute Adresse bei Software-Fragen, hat mir als Korrekturleser sehr geholfen und veranstaltet viel zu selten seine guten Partys.

Zwar bekommt nicht jeder einzeln sein Fett weg, aber die Arbeitsgruppe muß an dieser Stelle auf jeden Fall auch noch gelobt werden. Es ist sicher die beste Arbeitsgruppe, die ich kenne.

René verdanke ich eine kurze, schmerzlose Einführung in die TIMS-Chemie sowie in die Bedienung des Spektrometers.

Marcus und Sibylle haben ihren guten Willen unter Beweis gestellt und Alpha-Messungen an den Sedimenten durchzuführen versucht. Das hat zwar nicht so optimal funktioniert, aber der Wille zählt, und bei den nächsten Proben wird alles besser.

Rainer und Stephan haben durch die Organisation von Exkursionen wesentlich zur guten Stimmung in der Arbeitsgruppe beigetragen.

Informationen über Achenheim hat mir Susanne Lindauer von der Forschungsstelle Archäometrie bereitwillig herausgesucht, Thomas Schilles hat mir bei der Beschaffung von Literatur geholfen. Dr. U. Glasmacher stand stets bei Fragen und Problemen bei Arbeiten im Spaltspurenlabor zur Verfügung.

Dr. W. Kübler und Frau Kahn von der Abteilung für Strahlenschutz am Deutschen Krebsforschungszentrum (DKFZ) in Heidelberg haben die Nutzung des Gammacells für die Bestrahlung der Zahnschmelzproben ermöglicht. Die Bestrahlungen der Multi-Aliquot Proben hat Dr. A. Wieser (München) für mich durchgeführt.

Die Korrekturleser Anke und Kai haben sich tapfer unter anderem durch die „Erbsenzählerei“ im dritten Kapitel gequält.

Für die beste Schokoladenversorgung der Welt gebührt Uschi Amitai der große Milka-Orden am Lila Band. Nicht wenige meiner Kollegen haben ebenfalls von der wohlbekannten Schokoladenschublade profitiert.

Meinen Eltern, sowie meinen Geschwistern samt Partnern kann ich nur sagen: Eine bessere Familie gibt es nicht.

Carola bin ich für die letzten sieben Jahre dankbar. Zusätzlich war die Rundum-Versorgung während des Zusammenschreibens absolut grandios und das Korrekturlesen eine große Hilfe. Ich möchte ihr diese Arbeit widmen, ja, ja, ...

Die Arbeit wurde finanziell gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).