

Zur Frage der Zuverlässigkeit der ^{14}C -Altersbestimmung an Knochen

Übersicht

von

Mebus A. Geyh und Erika Guhlich

Mit 2 Tabellen

1. Problemstellung

Die Altersbestimmung von Knochenfunden steht im Mittelpunkt des Interesses der Archäologen, da bei vorgeschichtlichen Grabungen häufig kein anderes datierbares Material geborgen wird und dann auch nicht, wie es oft bei Holzkohlen, Hölzern o. ä. der Fall ist, die Frage nach der Altersgleichheit der Probe mit dem zu untersuchenden Objekt auftaucht (Krueger 1965).

Nach ersten, wenig erfolgreichen Versuchen mit ^{14}C -Altersbestimmungen an Knochen (Olson 1963) brachte die Untersuchung bestimmter Fraktionen, insbesondere der des sog. Kollagens, einen gewissen Fortschritt (Berger/Horney/Libby 1964; Krueger 1965; May 1955; Sinex/Favis 1959). Trotzdem wurden vereinzelt noch immer nachweislich falsche Zeitangaben erhalten (Tamers/Pearson 1965), so daß auch weiterhin berechtigte Zweifel an der Zuverlässigkeit von ^{14}C -Knochendaten bestehen blieben. Eine Änderung der Situation zeichnete sich erst ab, nachdem Haynes (Haynes 1967; Haynes 1968) auf Grund systematischer Untersuchungen die wichtigsten Ursachen für solche Fehlergebnisse angeben konnte.

2. Die „Kollagen“-Fraktion

Rezente Knochen bestehen zu 60 % aus Apatit, das offensichtlich auch Karbonat eingebaut hat, bis zu 25 % Kollagen (Proteine), 10 % leicht zersetzlichen Fetten und der Rest aus Kalziumfluoriden, Magnesiumphosphaten, Natrium- und Schwermetallsalzen u. a.

Das in heißem Wasser lösliche Kollagen, dem für die ^{14}C -Altersbestimmung an Knochen wichtigsten Bestandteil, ist chemisch recht resistent (Wykoff 1963).

Unter günstigen Lagerungsbedingungen sind noch nach 40 000 und mehr Jahren Kollagenanteile in der Größenordnung Promill vorhanden (Berger/Horney/Libby 1964; Krueger 1965).

Es lag daher nahe, zu versuchen, Altersbestimmungen an Knochenfunden mit Hilfe ihres Kollagenrestgehaltes durchzuführen. Sie blieben aber ergebnis-

los (Oakley 1958), weil die Zersetzungsgeschwindigkeit des organischen Anteils des Knochens von der Menge des Wassers abhängig zu sein scheint, die ihn während seiner Lagerung im Boden durchsetzt hat. Auch war zu erwarten, daß die organische Substanz in fossilen Knochen nur zu einem Teil aus Kollagen besteht. Ihr hoher Kalziumgehalt ermöglicht z. B. eine feste, chemische Bindung von Huminsäuren, die auch mit dem Grundwasser spurenweise zu dem Relikt gelangen können.

Diese Prozesse, die Abnahme des Kollagenanteils mit der Alterung und die gleichzeitige Zunahme des Huminsäuregehaltes, beeinflussen auch die Fehlerhaftigkeit von ^{14}C -Daten, sofern die Analysen an der gesamten organischen Knochensubstanz durchgeführt werden.

Die früheren Verfahren, Knochen für die ^{14}C -Untersuchung zu verkohlen (Pyrolyse) (May 1955), oder ihre gesamte organische Fraktion durch Dialyse (Sinex/Favis 1959) oder Hydrolyse (Berger/Horney/Libby 1964) zu extrahieren bzw. zu konzentrieren, nahmen keine Rücksicht auf mögliche Beimischungen von organischen Fremdstoffen. Erst die von Haynes entwickelte Methode (Haynes 1967) bringt eine Verbesserung, da sie die Abtrennung der Huminsäuren von der extrahierbaren organischen Fraktion („Kollagen“) vorsieht.

Falls die Möglichkeit besteht, wird zu Beginn der Knochen-Untersuchung mit Hilfe einer Stickstoff-Bestimmung an einigen mg Probe (Oakley 1963) der Kollagengehalt abgeschätzt (Stickstoff-Gehalt mit 2,5 multipliziert) und die zur ^{14}C -Analyse notwendige Probenmenge berechnet. Sie liegt im allgemeinen zwischen 100 bis 500 g.

Die Extraktion der „Kollagen“-Fraktion beginnt mit einer eintägigen Hydrolyse des oberflächlich gereinigten, gewaschenen und auf eine Korngröße von 0,5–2 mm \varnothing geschroteten Knochens, wobei zur Erzielung einer großen Ausbeute mit weniger als 10° C warmer, schwach konzentrierter, 1–2 n HCl, gegebenenfalls bei Unterdruck (Krueger 1965), gearbeitet wird. Im nächsten Schritt werden die Huminsäuren von der unlöslichen Restsubstanz mit kalter, 0,5%iger NaOH abgetrennt, wozu ungefähr ein Tag notwendig ist. Die „Kollagen“-Fraktion, eine gelblich-weiße bis bräunlich-graue Substanz, erhält man nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit und ausgiebigem Waschen.

Die ^{14}C -Daten dieser Fraktion sind im allgemeinen zuverlässig. Ausnahmen kommen vor, wenn z. B. Saprophyten o. ä. während der Lagerung der Knochen im Boden eine irreversible Zumischung organischer Fremdstoffen ermöglicht haben (Haynes 1967; Krueger 1965). Bislang ist keine direkte Methode bekannt, solche Fälle zu identifizieren.

3. Die „Apatit“-Fraktion

Eine Entscheidung darüber, ob das ^{14}C -Alter der „Kollagen“-Fraktion einer speziellen Probe zuverlässig ist, läßt sich im allgemeinen nach einer Parallelatierung des mineralisch gebundenen Kohlenstoffs im Knochenapatit fällen (Haynes 1968). Haynes stellte fest, daß von den zwei, im Knochen enthaltenen Karbonatfraktionen die des Knochenapatits („Apatit“-Fraktion) gegenüber

Essigsäure resistent ist und isotopisch nur äußerst langsam austauscht. Die andere läßt sich dagegen mit Essigsäure zersetzen und wird relativ leicht durch im Grundwasser gelöste Kohlensäure bzw. durch atmosphärisches CO_2 beeinflusst.

Eigene Untersuchungen zeigen – und das ist für kleine Proben wichtig –, daß bei der Behandlung der Knochen mit Essigsäure zur Extrahierung der „Apatit“-Fraktion keine merkliche Kontamination der „Kollagen“-Fraktion auftritt. Eine Probe, die ohne Essigsäurebehandlung ($\Delta^{14}\text{C} \approx 140\text{‰}$)^{*} ein ^{14}C -„Kollagen“-Alter von 900 ± 35 Jahren v. h. aufwies, ergab nach der Apatit-Extraktion 1055 ± 90 Jahre v. h.

Die „Apatit“-Fraktion liefert in den meisten Fällen mit der „Kollagen“-Fraktion übereinstimmende ^{14}C -Ergebnisse (Tabelle 1). Die essigsäure-lösliche Fraktion ergibt fast immer, möglicherweise als Folge von Isotopenaustausch, zu kleine ^{14}C -Alter (Berger/Horney/Libby 1964; Krueger 1965).

4. Eigene Erfahrung mit ^{14}C -Knochen-Altersbestimmungen

Die Ergebnisse von Haynes sind aus zwei Gründen überprüfenswert. Der teilweise zu geringe Kohlenstoffgehalt verhinderte, daß alle aus den drei untersuchten Knochenproben extrahierten Fraktionen datiert werden konnten. Außerdem mußte angenommen werden, daß unter aridem Klima gelagerte Proben anderen Einflüssen ausgesetzt waren als solche aus unseren Breiten.

Die daher notwendig gewordenen, ergänzenden Vergleichsuntersuchungen wurden bevorzugt an den Fraktionen durchgeführt, die nach Haynes zuverlässige Ergebnisse versprechen. Zusätzlich konnten vereinzelt altersgleiche Parallelproben von Hölzern, Holzkohle oder ähnlichem datiert werden (Tab. 2).

Ein aus dem Niedermoor bei einer Ausgrabung einer neolithischen Siedlung, Hüde I (Deichmüller 1968), gefundener Knochen eines Auerochsens zeigte für die „Kollagen“- , Gesamtkarbonat- und, was nicht erwartet wurde, auch für die Huminsäure-Fraktion übereinstimmende ^{14}C -Alter. Das könnte bedeuten, daß unmittelbar nach dem ersten Kontakt von Knochen mit Torfen eine Absättigung mit Huminsäuren erfolgt, so daß die Huminsäure-Fraktion das Alter der obersten Moorschicht zum Zeitpunkt der Einlagerung des Knochens angeben wird. Eine Beeinflussung des „Apatits“ durch im Grundwasser gelöste Kohlensäure ist bei solchen Fundbedingungen ziemlich unwahrscheinlich, da bei dem hohen Säuregehalt der Moore ein Bikarbonattransport so gut wie ausgeschlossen ist.

Es scheint sich demnach abzuzeichnen, daß in Mooren gelagerte Knochen für eine ^{14}C -Datierung ihrer „Kollagen“- und „Apatit“-Fraktionen im allgemeinen gut geeignet sind.

Bei einer anderen, zusammen mit Holzkohle aus den Kiesen des Verlandungsbereiches des Überlinger Sees von Herrn Dr. Schreiner, Freiburg, ent-

* $\Delta^{14}\text{C}$ ist die Bezeichnung für die ^{14}C -Konzentration, die z. B. für Proben aus dem Jahr 1950 100 ‰ modern beträgt.

Ergebnisse der ^{14}C -Datierung verschiedener Fraktionen von Knochen
nach Haynes (1967 und 1968)

Entnahmeort	C- Gehalt %	Koll. Gehalt %	Radiokohlenstoff-Alter (^{14}C -Jahre v. h.)				Vergleichs- dat. (Holzk.)
			„Kollagen“-Frakt.		„Apatit“-Fraktion		
			ohne Huminsäuren	mit	unlös.	lös.	
				in Essigsäure			
Lehner Site	0,6	7,0		7600±400	9980±220	1190± 90	11260±360
Domelo Site	0,5	0,1		11200±600	7780±150		11045±650
Hell Gap Site	3,7	48,0	8890±110	5430±110	9050±160	700±260	8600±300

Tabelle 1

nommenen Knochenprobe stimmte das ^{14}C -Alter der Holzkohle mit dem des „Kollagens“ überein. Das Karbonat des Apatits konnte nicht untersucht werden, weil sein Kohlenstoffgehalt zu gering war.

Ein den Erwartungen entsprechendes Alter lieferte auch ein von Herrn Dr. Fingerlin, Freiburg, bei Tiengen ergrabener Tierknochen, der entweder zu einer jungsteinzeitlichen Siedlung oder zu einem merowingischen Gräberfeld gehören mußte. Die Probe war in einer mit verlehmteten Löß gefüllten, unterhalb des Grundwasserbereiches gelegenen Grube eingebettet.

Unter extrem feuchten Bedingungen gelagerte Knochenfragmente aus der Rübeland-Höhle/Harz wurden für Herrn Prof. Dr. Sickenberg, Hannover, datiert. Aus dem Spätglazial sollten die unter einer dicken Schicht entdeckten Rentierknochen stammen. Die ^{14}C -Alter der „Kollagen“- und „Apatit“-Fraktionen sind gleich groß und entsprechen dem paläontologischen Befund. Offensichtlich war das Knochenapatit durch die Abdeckung vor dem Kontakt mit jüngerem Wasser geschützt, so daß ein möglicherweise stattgefundenener Isotopenaustausch keine Folgen zeigen konnte. Daß er vorkommen kann, beweisen die ^{14}C -Analysen an ständig von hartem Sickerwasser benetzten Höhlenbärenknochen aus der Mittelweichselzeit, die aus einem Geröllkegel von Kalkstein gezogen wurden. In diesem Fall ist das ^{14}C -Alter der „Apatit“-Fraktion viel zu klein. Die „Kollagen“-Daten fallen wie erwartet in den für das letzte Interstadial nachgewiesenen Zeitbereich (Geyh 1970).

Sehr günstige Lagerumstände für Knochen schienen bei archäologischen Untersuchungen verschiedener Kirchenbauten angetroffen worden zu sein. Die Proben waren nur mit mörtelartigem Bauschutt in Berührung gekommen

Eigene Ergebnisse der ¹⁴C-Datierung der „Kollagen“- und „Apatit“-Fraktion von Knochen- und Vergleichsproben

Probennummer Hv	Entnahmeort	Menge [g]	C-Gehalt mg/Knochen		¹⁴ C-Alter (Jahre v. h.)			Altersvermutung
			Koll. Frakt.	Apatit Frakt.	„Kollagen“	„Apatit“ Gesamt- Kalk*	Holzkohle Muscheln* Huminsäure** Gesamt org. Substanz***	
1879	Dümmner Hüde	500	5,3		5110± 90	5270± 125*	5010±155**	5600 bis 5200 Jahre v. h.
2238	Überlinger See	620	2,5		1345± 235		1345±125	keine
2574	Tiengen	115	13,0		1150± 60			7.-8. Jhdt. n. Chr. o. Jungst.-Zeit
2737/2738	Rübeland-Höhle	500	0,8	0,6	12850±1150	11410± 760		Spätglazial
2739	Rübeland-Höhle	500	0,7		11715± 980			Spätglazial
2742	Rübeland-Höhle	500	4,0		22370± 655			Mittlere Weichselzeit
2740/2741	Rübeland-Höhle	500	1,9	0,8	18755± 920	8445± 920		Mittlere Weichselzeit
939/1889	Unter-Regenbach	440	1,6		1625± 215		1065± 60***	9.-11. Jhdt. n. Chr.
940/1890	Unter-Regenbach	730	2,2		1500± 150		1320± 60***	9.-11. Jhdt. n. Chr.
2722/2723	Craillsheim	140	11,5	4,8	1170± 125	3010± 200		11.-12. Jhdt. n. Chr.
2724/2725	Craillsheim	300	9,7	1,8	1820± 55	955± 245		11.-12. Jhdt. n. Chr.
2720/2721	Craillsheim	280	10,3	2,2	920± 40	855± 170		7. Jhdt. n. Chr.
2897	Bahr el Ghazal	50			460± 180			500 Jahre v. h.
2896	Djourab	140					2320± 70*	ca. 3000 Jahre v. h.
2898	Toungour	120				2190± 165	1655± 55***	ca. 200 Jahre v. h.

Tabelle 2

und meistens vor oberflächlichem Sickerwasserzufluß durch Überdachung geschützt.

Zwei altersgleiche, mit Helioskleber leicht verkittete Menschenknochen aus einer früheren Grabung in Unterregenbach (Dr. Fehring, Stuttgart) sollten dem 9.-11 Jhdt. angehören. Die ersten ^{14}C -Analysen, die an der gesamten organischen Fraktion durchgeführt worden waren, ergaben innerhalb der Fehlergrenzen, den Erwartungen entsprechende, wenngleich auch zu stark differierende ^{14}C -Alter. Die anschließend vorgenommenen Altersbestimmungen an der blendend-weißen „Kollagen“-Fraktion wiesen die Proben bis zu sechs Jahrhunderte älter aus; auch stimmten die Einzelergebnisse jetzt besser überein. Offensichtlich mußte also doch eine organische Fremdstanz unbekannter Herkunft im Knochen enthalten gewesen sein. Archäologisch wird indessen die aus den letzten ^{14}C -Daten (nach dendrochronologischer Korrektur) folgende Einstufung der Proben in das 4.-7. Jhdt. n. Chr. abgelehnt. Das Ergebnis dieser Untersuchung bleibt somit unbefriedigend, weil auch der in Spuren enthaltene Helioskleber nicht eine so große Altersverschiebung bewirkt haben kann.

Gleichermaßen widersprüchliche Ergebnisse lieferten die ^{14}C -Analysen von unter ähnlichen Fundumständen bei einer Kirchgrabung in Crailsheim geborgene Menschenknochen. Die beiden jüngeren wurden auf Grund von Keramikgrabbeigaben in das 11.-12. Jhdt. n. Chr., der ältere in das 7. Jhdt. n. Chr. gestellt. Alle Proben befanden sich in mit Dolomitbrocken durchsetztem Tonmergel eines früheren Friedhofes, der maximal 200 bzw. 400 Jahre unüberbaut geblieben war.

Die „Kollagen“-Daten der beiden jüngeren Proben sind wieder um einige Jahrhunderte größer als erwartet. Die zugehörigen ^{14}C -Alter der „Apatit“-Fraktionen fallen in einem Fall zu groß, im anderen Fall zu klein aus. Derartig verwirrende Altersunterschiede lassen sich nur erklären, wenn man trotz der Überdachung der Fundorte eine Beeinflussung der Knochen während ihrer Lagerung in den Gräbern nicht ausschließt. In Frage kam sich fortwährend erneuerndes Porenwasser des Bodens.

Die ältere Probe zeigt zwar übereinstimmende ^{14}C -Alter der „Kollagen“- und „Apatit“-Fraktionen, doch widersprechen beide der archäologischen Einstufung. In diesem Fall ist allerdings nicht ganz auszuschließen, daß eine Ursache für das scheinbare Fehlergebnis in der noch vorhandenen Unsicherheit zu suchen ist, die bei der Umrechnung von ^{14}C -Daten aus den beiden nachchristlichen Jahrtausenden in konventionelle Alter besteht (Walton/Baxter 1968).

Die Ergebnisse dieses Probenkomplexes belegen, daß die Überdeckung von Fundplätzen nicht unbedingt eine Kontamination der verschiedenen, datierbaren Knochenfraktionen zu verhindern braucht.

Zum Vergleich wurden schließlich auch unter ariden Bedingungen gelagerte fossile Knochen aus dem Tibesti-Gebirge/Tschad untersucht. Bei ihnen konnten im Gegensatz zu den vorher besprochenen Proben keine sicheren Altersvor-

hersagen gemacht oder – mit einer Ausnahme – Paralleldatierungen anderer Substanzen durchgeführt werden. Aus diesem Grunde können diese Analysen nur einen geringen Beitrag zur Frage der Zuverlässigkeit von ^{14}C -Knochenaltersbestimmungen liefern.

Ein in Bahr el Ghazal (Dr. Ergenzinger, Berlin) in jüngeren Sedimenten gefundener Knochensplitter ergab mit 460 Jahren ein mit anderen Altersangaben korrespondierendes „Kollagen“- ^{14}C -Alter..

Ein kalkverkrusteter Knochen aus einem ausgetrockneten See in Djourab lieferte für die umhüllende Schicht aus Kalzit und die „Apatit“-Fraktion übereinstimmende Resultate. Dies könnte als ein Indiz für die Zuverlässigkeit der „Apatit“-Datierung angesehen werden, doch dürfte es ebenso wahrscheinlich sein, daß eine scheinbare Verjüngung des Knochenkalkes als Folge eines Isotopenaustausches mit der im Seewasser gelösten Kohlensäure entstanden ist, dessen Bikarbonat in der Kalkkruste enthalten sein wird.

Als letztes sei das ^{14}C -Analysergebnis eines, in einer spätneolithischen Siedlung in Tougour aufgefundenen, verkohlten Knochens genannt, von dem keine Huminsäuren abgetrennt wurden. Eine leichte ^{14}C -Altersverjüngung ist daher nicht ausgeschlossen. Die Übereinstimmung zwischen der archäologischen Altersvermutung und dem ^{14}C -Ergebnis ist überraschend gut.

5. Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen der bisherigen ^{14}C -Altersbestimmungen an der nach der Haynes-Methode hergestellten „Kollagen“-Fraktion scheint sich zu ergeben, daß die Zuverlässigkeit der Radiokohlenstoffdaten vorwiegend von der Abgeschlossenheit der Lagerumstände der Knochen gegenüber äußeren Einflüssen, kaum aber vom Klima bestimmt wird. Insbesondere scheinen Moore zur Konservierung der Knochen gut geeignet zu sein. Weniger günstig mögen die Bedingungen in überdachten Fundorten sein, bei denen die Proben durch aufsteigendes Grundwasser eine wechselnde Durchfeuchtung erfahren können.

Selbst in den ungünstigsten Fällen scheinen die „Kollagen“- ^{14}C -Alter um kaum mehr als einige Jahrhunderte vom wirklichen Alter abzuweichen. „Kollagen“-Datierungen können schon mit 100 bis 500 g Knochen durchgeführt werden.

Auch die „Apatit“-Fraktion liefert zuverlässige ^{14}C -Daten, wenn die Knochen während ihrer Lagerung vor ständiger Befeuchtung mit Sickerwasser geschützt waren. Anderenfalls sind merkliche Verjüngungen infolge Isotopenaustausches möglich. Dies wird der Grund dafür sein, warum bisher kein „Apatit“- ^{14}C -Alter wesentlich größer als 10000 Jahre (Polach 1970) bekannt geworden ist.

Wegen des geringeren Kohlenstoffgehaltes im Apatit sind für solche ^{14}C -Analysen minimal 200 g Knochen notwendig. Eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der „Apatit“-Fraktion mit dem Alter wird nicht erwartet, sofern ein direkter Kontakt mit dem Grundwasser ausgeschlossen war.

Bei Routinealtersbestimmungen sollte sowohl die „Kollagen“- als auch die „Apatit“-Fraktion der Knochen datiert werden, um die Zuverlässigkeit der Altersangaben durch Vergleich der Ergebnisse überprüfen zu können. Stimmen sie überein, wird ihr Mittelwert dem wahren ^{14}C -Alter sehr nahe kommen, anderenfalls darf den Analysendaten nicht unbedingt vertraut werden.

Literatur

- Berger, R., A. G. Horney u. W. F. Libby, 1964: Radiocarbon Dating of Bone and Shell from Their Organic Components. *Science*, 144, 999-1001.
- Deichmüller, J., 1968: Die neolithische Moorsiedlung Hüde I, Grafschaft Diepholz. Abschlußbericht. *Nachr. Nieders. Urgeschichte*, 37, 106-110.
- Geyh, M. A., 1970: Zeitliche Abgrenzung von Klimaänderungen mit ^{14}C -Daten von Kalksintern und organischen Substanzen. Beiheft *Geol. Jb.*, 98: „Beiheft zur Geophysik I“ (im Druck).
- Haynes, C. V., 1967: Bone Organic Matter and Radiocarbon Dating. *Radioactive Dating and Methods of Low-Level-Counting*, IAEA Wien, 163-168.
- Haynes, C. V., 1968: Radiocarbon Analysis of Inorganic Carbon of Fossil Bone and Enamel. *Science*, 161, 687-688.
- Krueger, M. W., 1965: The Preparation and Dating of Collagen in Ancient Bones. ^{14}C - and ^3H -Dating, Pulman/Wash., 332-337.
- May, I., 1955: Isolation of Organic Carbon from Bones for ^{14}C -Dating. *Science*, 121, 508.
- Oakley, K. P., 1958: Application of Fluorine, Uranium and Nitrogen Analysis to the Relative Dating of the Rhünda Skull. *Neues Jb. f. Geol. Paläont. Monatshefte*, 3-4, 130.
- Oakley, K. P., 1963: Dating of Skeletal Material. *Science*, 140, 488.
- Olson, E. A., 1963: The Problem of the Sample Contamination in Radiocarbon Dating. Ph. D. dissertation, Columbia University.
- Polach, H., 1970: Persönliche Mitteilung.
- Sinex, F. M. u. B. Favis, 1959: Isolation of Gelatin from Ancient Bones. *Science*, 124, 969.
- Tamers, M. A. u. F. J. Pearson, Jr., 1965: Validity of Radiocarbon Dates on Bone. *Nature*, 208, 1053-1055.
- Walton, A. u. M. S. Baxter, 1968: Calibration of the Radiocarbon Time Scale. *Nature*, 220, 475-476.
- Wyckoff, R. W. G. et. al., 1963: Collagen in Fossil Bone. *Proc. Nat'l. Acad. Sciences*, 50, 215.