

**2. Zwischenbericht zum F+E-Vorhaben:
„Altersbestimmung von Elfenbein und anderen tierischen Teilen, z.B.
Nashorn, Felle und Schildpatt“
Teilvorhaben: „Altersbestimmung“
FZK: 3510 86 0100**

Durch die Erstellung der Isotopensignatur mittels Analyse der Radionuklide ^{14}C , ^{90}Sr , ^{232}Th und ^{228}Th soll die Sicherheit der Datierung von Elfenbein gesteigert werden. Dazu soll eine gekoppelte Analysenmethode zur effizienten, nachweisstarken und genauen Aktivitätsbestimmung der Radionuklide entwickelt werden. Die Validierung der gekoppelten Analysenmethode soll anhand unabhängig zertifizierter Standards vollzogen werden. Es wird weiterhin geklärt, inwieweit die Datierungsmethode auch auf andere tierische Materialien übertragbar ist und ob sich auch andere Radionuklide zur Datierung eignen. Der Berichtszeitraum ist der 11. Januar 2011 bis 4. Juli 2011 und umfasst die folgenden Arbeitsschritte:

- Untersuchung der Abtrennung von Kalium-40 (^{40}K) als wichtigstes Störnuklid vom ^{90}Sr -Messpräparat. Dadurch wird sichergestellt, dass sich kein ^{40}K auf dem ^{90}Sr -Messpräparat befindet und sich die gemessene Zählrate ausschließlich aus nulleffektsbedingten Impulsen und Impulsen des ^{90}Sr ergibt.
- Die Validierung der Kombinationsmethode mit geeigneten, zertifizierten Materialien wird begonnen. Dadurch kann die Aussage getroffen werden, ob die Kombinationsmethode im Rahmen der Messungenauigkeit die richtigen Ergebnisse liefert.
- Es werden Vorbereitungen für die Erstellung der Verteilungskurve eines ganzen Stoßzahnes getroffen. Dazu wird der im Dezember 2010 in Montabaur abgeholte Stoßzahn optimal auseinander geschnitten.

Die damit verbundenen Arbeiten wurden von Frau Stefanie Schmied (Probenaufarbeitung, ^{90}Sr -Analytik) und Herrn Matthias Brunnermeier (^{14}C -, Thorium-Analytik) durchgeführt. Gemäß Antrag und Bewilligung wurden die Sachmittel entsprechend ausgegeben. Darüber hinaus wurde als Eigenleistung die Durchführung sämtlicher Messungen an Low-level-Kernstrahlungsmessgeräten des URA-Laboratoriums und an einem ICP-OES-Gerät der Zentralen Analytik der Fakultät Chemie/Pharmazie durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Abtrennung des ^{40}K vom ^{90}Sr -Messpräparat
 - 1.1 Einleitung
 - 1.2 Optische Emissionsspektrometrie
 - 1.3 Durchführung und Ergebnisse
 - 1.3.1 Kalium im Strontiumsulfatniederschlag
 - 1.3.2 Elutionsbereich Kalium

2. Validierung der Kombinationsmethode
 - 2.1 Einleitung
 - 2.2 ^{14}C
 - 2.3 ^{90}Sr und Th

3. Vorbereitungen zur Erstellung der Verteilungskurve in einem ganzen Stoßzahn

4. Probenbeschaffung
 - 4.1 BfN23 bis BfN32
 - 4.2 BfN38 bis BfN46
 - 4.3 Anfragen

5. Ausblick

1. Abtrennung des ^{40}K vom ^{90}Sr -Messpräparat

1.1 Einleitung

Das wichtigste natürliche Störradionuklid bei der Bestimmung von ^{90}Sr ist das ^{40}K . Natürliches Kalium besteht zu 0,012% aus dem radioaktiven Isotop ^{40}K , welches mit einer Halbwertszeit von ca. $1,28 \cdot 10^9$ Jahren u.a. durch einen β^- -Zerfall in das stabile ^{40}Ca übergeht. Diese, durch den β^- -Zerfall bedingte, ionisierende Strahlung kann, falls das ^{40}K nicht vollständig abgetrennt wird und sich dadurch auf dem ^{90}Sr -Messpräparat befindet, die Zählrate der ^{90}Sr -Messung falsch positiv beeinflussen. Daher ist es notwendig, zum einen die quantitative Abtrennung des ^{40}K bei der Ionenaustauschchromatographie zu untersuchen und zum anderen die Menge an Kalium im ^{90}Sr -Messpräparat, also im gefällten Strontiumsulfat, zu bestimmen. Dies geschieht mithilfe eines ICP-OES-Geräts (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry).

Kalium wird allgemein von Lebewesen aufgrund seiner sehr guten Löslichkeit über den Zufuhrpfad Boden-Pflanze-Nahrung aufgenommen.

1.2 Optische Emissionsspektrometrie

Die ICP-OES ist eine sehr vielseitige und extrem nachweisstarke Technik, um eine Vielzahl an Elementen in verschiedenen Matrices in Anwesenheit von anderen Elementen nachzuweisen. Für die Analyse mit dem zur Verfügung stehenden Gerät muss die zu untersuchende Probe flüssig vorliegen. Die Probenlösung wird mithilfe eines Pumpsystems angesaugt und letztendlich in ein Argonplasma transportiert. In diesem Argonplasma herrschen Temperaturen zwischen 5 000 K und 10 000 K, so dass Atome und Ionen aus der zu untersuchenden Probe entstehen und diese zur Emission von Licht angeregt werden. Mithilfe einer Optik werden diese Lichtemissionen spektral zerlegt und durch die elementspezifischen Wellenlängen kann auf die Anwesenheit des Elements geschlossen werden. Somit erhält man eine qualitative Aussage. Für eine quantitative Aussage wird die Intensität der Lichtemission herangezogen und mithilfe einer geeigneten Kalibrierung kann auch auf die Matrix der zu untersuchenden Probe eingegangen werden.

1.3 Durchführung und Ergebnisse

1.3.1 Kalium im Strontiumsulfatniederschlag

Nach Beenden der Sr-Analytik liegt ein Strontiumsulfatniederschlag (festes Pulver) vor (siehe 1. Zwischenbericht). Um den Kaliumgehalt in diesem zu bestimmen, muss er aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden. Dies geschieht mit einem Königswasseraufschluß. Dazu wiegt man ca. 20 mg Strontiumsulfat in ein Teflongefäß ein und gibt 6 mL Salzsäure (37%) und 2 mL Salpetersäure (65%) zu. Unter Kochen und Rühren lässt man nun aufschließen, bis die gelborange Färbung verblasst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 50 mL mit Wasser verdünnt. So erhält man schließlich eine Lösung, in der sowohl das Strontiumsulfat als auch das eventuell vorhandene Kalium vollständig gelöst ist. Diese Lösung wird dann mittels ICP-OES auf den Kaliumgehalt hin untersucht.

Bisher wurden insgesamt sechs Proben auf diese Weise auf ihren Kaliumgehalt hin untersucht, bei allen Proben erhielt man einen Wert für Kalium unterhalb der Nachweisgrenze. Daraus resultiert, dass sich die Zählrate des Sr-Präparats durch ^{40}K höchstens um 0,005 cpm erhöht, was bei einer durchschnittlichen Nulleffektszählrate von $(0,5 \pm 0,1)$ cpm vernachlässigbar ist. Somit ist gezeigt, dass sich auf dem Sr-Messpräparat vernachlässigbare Mengen an Kalium befinden und die Zählrate durch das Nuklid ^{40}K nicht erhöht wird.

2. Validierung der Kombinationsmethode

2.1 Einleitung

Zur Beurteilung der Richtigkeit der Kombinationsmethode, definiert als die systematische Abweichung zwischen dem Mittelwert und dem wahren Wert, wird die Analyse aller Nuklide mit zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt. Die verwendeten zertifizierten Referenzmaterialien sind Standards mit bekannter Aktivität an ^{14}C , ^{90}Sr und den Thoriumisotopen ^{230}Th und ^{232}Th .

2.2 ^{14}C

Für die Validierung der ^{14}C Analytik kommt ein ^{14}C Standard der Internationalen Atomenergie Behörde (IAEA) zum Einsatz. Bei diesem handelt es sich um Oxalsäure (IAEA-C7) deren Aktivität an ^{14}C in der Einheit pMC (percent modern carbon) angegeben ist. Der angegebene Wert ist $(49,53 \pm 0,12)$ pMC (M. Le Clercq et al., 1998. New ^{14}C reference materials, Radiocarbon, 40(1), 295-297). Die Durchführung der Analyse erfolgt nach dem optimierten Verfahren, das im ersten Zwischenbericht detailliert beschrieben ist. Insgesamt konnten bis jetzt zwei Analysen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse für die Analysen des Oxalsäurestandards (IAEA C-7)
Die Unsicherheit bezieht sich auf ein Vertrauensniveau von 95%

Analysenummer	Anzahl der Messungen	pMC
1	1	$48,5 \pm 2,9$
2	7	$51,1 \pm 3,0$

Beide Ergebnisse zeigen dass die Analytik im Rahmen der Messgenauigkeit sinnvolle Ergebnisse liefert. Um dieses Ergebnis zu verifizieren sind noch weitere Analysen geplant.

2.3 ^{90}Sr und Th

Da Knochenasche der Elfenbeinasche relativ ähnlich ist, wird ein Standardreferenzmaterial bestehend aus kontaminierter Menschen- und Rinderknochenasche im Verhältnis 1:22 des National Institutes of Standards & Technology für die Analysen verwendet. Die darin enthaltenen Aktivitäten an ^{90}Sr und ^{230}Th sowie ^{232}Th sind bekannt und zertifiziert. Insgesamt werden vier kombinierte Sr- und Th-Analysen, wie sie im 1. Zwischenbericht beschrieben wurden, durchgeführt. Bis zur Abgabe des 2. Zwischenberichts konnte bereits eine Analyse durchgeführt werden, die Ergebnisse aller vier Analysen können im folgenden Zwischenbericht dargelegt werden.

3. Vorbereitungen zur Erstellung der Verteilungskurve in einem ganzen Stoßzahn

Um die Verteilung der Nuklide längs eines Stoßzahnes zu untersuchen, wurde ein Stoßzahn (Bezeichnung: TZ-05 MIE 22912 bzw. BfN7, abgeholt aus Montabaur) mithilfe einer Bandsäge in geeignete Teilstücke zersägt. Zuerst wurde der Stoßzahn der Länge nach in zwei Teile (rechts und links) unterteilt:



Abb. 3.1: Erster Sägeschritt

Anschließend wurde die rechte Hälfte in jeweils 4 cm große Stücke radial zersägt:



Abb. 3.2: Zweiter Sägeschritt

Durch diese Vorgehensweise wurden insgesamt 45 Einzelstücke (Bezeichnung BfN7_R1, BfN7_R2, usw.) der rechten Stoßzahnhälfte erhalten. Die linke Stoßzahnhälfte dient vorerst als Zweitprobe.

4. Probenbeschaffung

4.1 BfN23 bis BfN32

Diese Proben wurden uns über das BfN aus verschiedenen Zoos (Basel, Wuppertal und Hagenbeck) zur Verfügung gestellt. Bei diesen zehn Proben handelt es sich um die Spitzen der Stoßzähne von Elefanten. Wie wertvoll diese Proben sind, wird sich erst nach Erstellung der Verteilungskurve in einem ganzen Stoßzahn herausstellen.

4.2 BfN38 bis BfN46

Neun unabhängig datierte Proben wurden uns von Stefan Ziegler zur Verfügung gestellt. Alle Proben wurden an der Basis des Stoßzahns entnommen.

Tab. 4.1: Todesjahr und Massen der unabhängig datierten Proben

Interne Probenbezeichnung	Todesjahr	Masse in g
BfN38	2010	11,73
BfN39	2007	10,12
BfN40	2007	13,24
BfN41	1998	18,74
BfN42	1999	12,90
BfN43	1990 od. 1996	13,00
BfN44	1997	11,61
BfN45	1994	9,92
BfN46	2011	12,94

4.3 Anfragen

Weitere Anfragen haben wir an das Elfenbeinmuseum in Erbach, an das Staatliche Museum für Naturkunde in Stuttgart, an das Senckenberg Museum in Dresden, an das Naturkundemuseum der Humboldt-Universität in Berlin und an Dr. Heidecke, Universität Halle, gerichtet. Bis auf die Universitäten Berlin und Halle haben die Einrichtungen uns entweder abgesagt oder besitzen nur unbrauchbare Proben. Herr Dr. Mayer aus Berlin wird den Probenbestand zeitnah prüfen und von Herrn Dr. Heidecke haben wir noch keine Rückmeldung.

5. Ausblick

Die in der Leistungsbeschreibung genannten Ziele für den Berichtszeitraum wurden komplett erreicht. Die Beschaffung von ca. fünf weiteren, unabhängig datierten Proben aus den 60er bis 80er Jahren wäre noch wünschenswert. Es wäre möglich, dass uns dabei die Humboldt-Universität unterstützen kann. Es kann in 2011 gemäß Leistungsbeschreibung weiter vorgegangen werden.

- Überprüfung der Abtrennung des ^{40}K als wichtigstes Störnuklid vom ^{90}Sr -Messpräparat bis zum 30. September 2011.
- Validierung der Kombinationsmethode von ^{14}C , ^{90}Sr und $^{228/232}\text{Th}$, die bis 31. Oktober 2011 abzuschließen ist.
- Das Screening des Elfenbeins auf andere Nuklide (z.B. Blei-210, Nickel-63, Plutonium-239/240, Plutonium-238, Plutonium-241), welche sich auch zur Datierung eignen könnten, wird bis 31. Dezember 2011 abgeschlossen.

Gegebenfalls kann mit der Erstellung der Verteilungskurve (dieser Schritt wird aus wissenschaftlichen Gründen dem Schritt „Abschluss der Validierung an datierten Elfenbeinproben“ vorgezogen) schon in 2011 begonnen werden.