

Das Sortieren von Atomen „One by One“

Walter Kutschera

Sortiert man die in einem Stück Materie enthaltenen Atome nach ihrer Kernladung, Masse und relativen Häufigkeit, so hat man die atomare Zusammensetzung vollständig bestimmt. Die Beschleunigermassenspektrometrie ermöglicht diese Analyse mit bisher nie gekannter Empfindlichkeit.

Vor rund 2400 Jahren formulierte Demokrit von Abdera (430-370 v.Chr.) die Vision einer atomaren Welt: „Es existiert nichts außer Atomen und leerem Raum; alles andere ist Meinung.“ Für uns ist der erste Teil der Aussage zur Selbstverständlichkeit geworden, denn wir stoßen ja bei der Analyse von Materie unweigerlich auf die Atome als ihre fundamentalen Bausteine. Auch der zweite Teil der Aussage von Demokrit ergibt heute noch einen Sinn, wenn man „Meinung“ durch „Modellvorstellung“ ersetzt. Werner Heisenberg hat das einmal so ausgedrückt: „Was wir beobachten, ist nicht die Natur an sich, sondern die Natur, wie sie sich unserer Fragestellung darstellt.“

Wir wissen zwar heute, dass die Atome sowohl eine innere Struktur besitzen als auch komplexe Molekül- und Kristallverbände bilden können. Aber oft liefert schon die Häufigkeitsverteilung der Isotope eines Elements, etwa in einer Wasserprobe, eine Fülle interessanter Informationen. Auf Grund der Massenabhängigkeit fast aller physikalischen und chemischen Prozesse beobachtet man häufig Verschiebungen der Isotopenhäufigkeiten. Am einfachsten ist eine solche Änderung für ein Radioisotop zu verstehen, da durch den radioaktiven Zerfall seine Häufigkeit relativ zu den stabilen Isotopen als Funktion der Zeit abnimmt. Als Beispiel kann hier die wohlbekannte Altersbestimmung mit ^{14}C (Radiokohlenstoffdatierung) angeführt werden, der wir im Folgenden noch mehrmals begegnen werden. Die Aufgabe der Massenspektrometrie kann darin gesehen werden, die „Sprache“ der stabilen und radioaktiven

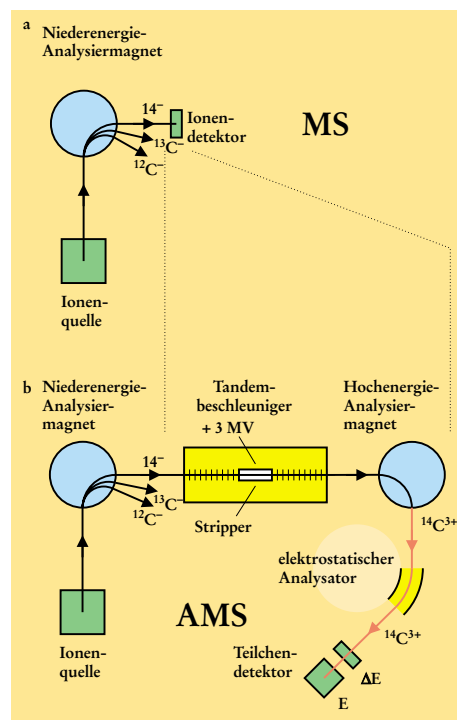


Abb. 1. Schematische Darstellung des Übergangs von konventioneller Massenspektrometrie (MS) (a) zur Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) am Beispiel des ^{14}C -Nachweises (b). Erst die Erweiterung von MS zu AMS durch einen Beschleuniger und mehrfache Ionenstrahlanalyse erlaubt den extrem niedrigen Anteil von ^{14}C aus dem Untergrund herauszufiltern (siehe Abb. 2).

Isotope möglichst genau zu lesen und zu interpretieren. Daraus ergeben sich viele Anwendungen, deren Zahl weiterhin zunimmt.

In der Praxis wird für die Massenspektrometrie meist eine chemische Voranalyse gemacht, um aus dem originalen Probenmaterial zunächst ein chemisch reines Element abzutrennen und dann in einem Massenspektrometer die Häufigkeitsverteilung der Isotope dieses Elements zu messen. Einfach gesagt wird dabei die Probe „atomisiert“, das heißt in freie Atome zerlegt, die dann als Strahl von positiv oder negativ geladenen Ionen durch Ablenkung in einem Magnetfeld entsprechend ihrer Masse aufgefächert werden (Abbildung 1). Die klassische Massenspektrometrie hat uns gelehrt, dass viele Elemente aus mehreren stabilen Isotopen zusammengesetzt sind. Dabei liegen die Häufigkeiten der Isotope meist im Bereich zwischen 0,1 und 100 %. In seltenen Fällen sinkt die Häufigkeit unter 0,1 %. Das seltenste stabile Isotop auf unserer Erde ist das leichteste Isotop des Edelgases Helium, ^3He , das in der Erdatmosphäre eine Häufigkeit von nur 0,00014 % besitzt, im Vergleich zu ^4He mit 99,99986 % also sehr selten ist.

Wenn wir fragen, welche Häufigkeit eines der wichtigsten Radioisotope in der Natur, das langlebige Radioisotop ^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren besitzt, dann finden wir nur 0,00000000012 %. Im Vergleich dazu sind die stabilen Kohlenstoffisotope ^{12}C mit 98,9 % und ^{13}C mit 1,1 % sehr häufig. Für so geringe Häufigkeiten gibt man besser das Isotopenverhältnis an, also $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-12}$. Auf 10^{12} ^{12}C -Atome kommt also nur ein ^{14}C -Atom. Es ist praktisch ausgeschlossen, diese geringe Häufigkeit in einem klassischen Massenspektrometer (Abbildung

1) direkt nachzuweisen, da die ^{14}C -Ionen in einem um viele Größenordnungen ($\sim 10^9$) höheren Untergrund von Molekülionen ($^{12}\text{CH}_2$, ^{13}CH), die fast die gleiche Masse haben, begraben sind. Wenn man im Bereich dieser extrem niedrigen Isotopenhäufigkeiten messen will, so stellt man fest, dass trotz chemischer Vorreinigung noch fast das ganze Periodensystem in der Probe vorhanden ist. Es ist daher erforderlich, eine wesentlich verbesserte Filterung oder Identifizierung der Atome durchzuführen (Abbildung 1). Diese Erweiterung geschieht mit Hilfe eines Beschleunigers und wird deshalb Beschleunigermassenspektrometrie oder international Accelerator Mass Spectrometry (AMS) genannt.

Von Massenspektrometrie zu AMS

Alle Atome in der Natur können durch die Zahl der Protonen und Neutronen im Atomkern eindeutig einem so genannten Nuklid zugeordnet werden. Dabei ist die Massenzahl durch die Summe von Protonen und Neutronen gegeben. Sie wird üblicherweise als Hochzahl links vor dem Elementsymbol angeschrieben. Zum Beispiel haben die drei wichtigen Kohlenstoffisotope, ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C dieselbe Zahl von Protonen – nämlich 6 – aber eine unterschiedliche Zahl von Neutronen – 6, 7 und 8 – im Kern. Isotope stehen also an der gleichen Stelle im Periodensystem der Elemente. Dagegen hat das Hauptisotop von Stickstoff, ^{14}N , zwar dieselbe Massenzahl wie ^{14}C , aber sein Atomkern enthält 7 Protonen und 7 Neutronen. Man nennt Nuklide mit derselben Massenzahl auch Isobare. Genau genommen besteht zwischen ^{14}C und ^{14}N trotz gleicher Massenzahl ein kleiner relativer Massenunterschied von $1,2 \cdot 10^{-5}$. Wäre ^{14}C nicht etwas schwerer als ^{14}N , so könnte es gar nicht nach ^{14}N zerfallen, da die Zerfallsenergie nach der Einstein-Beziehung gerade durch die Massendifferenz multipliziert mit dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit

$$\Delta E = \Delta M c^2$$

gegeben ist. Die relative Massendifferenz zwischen ^{14}C und den oben erwähnten Molekülionen ^{13}CH und $^{12}\text{CH}_2$ ist $5,7 \cdot 10^{-4}$ beziehungsweise $8,9 \cdot 10^{-4}$. Auch diese Molekülionen können als Isobare angesehen werden. Die Trennung so kleiner Massendifferenzen ist zwar prinzipiell möglich, doch nur unter Einbuße von Intensität, da die (in Abbildung

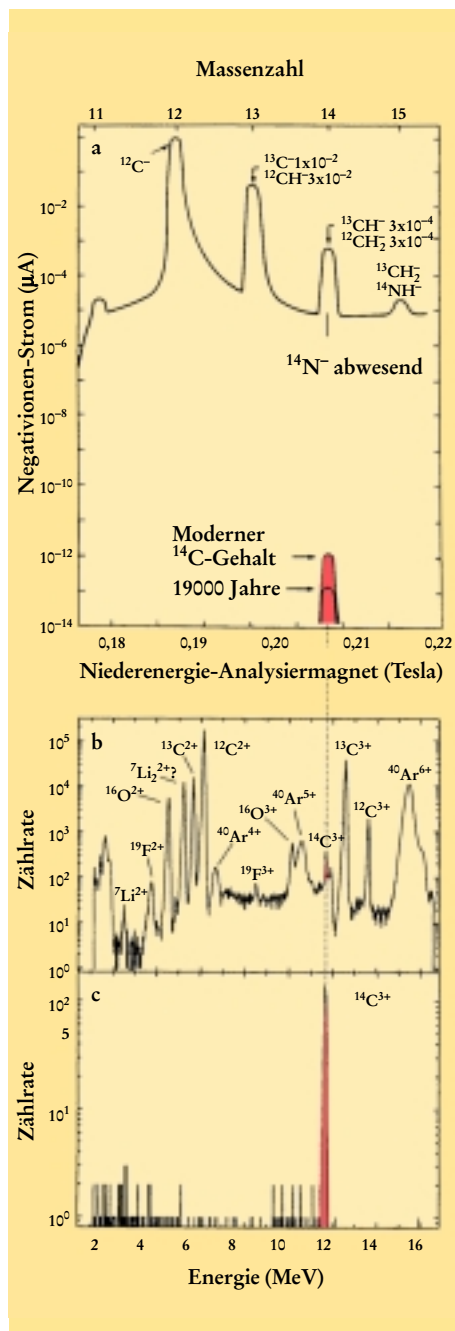


Abb. 2. Die drei Stufen im Nachweis von ^{14}C an der AMS-Anlage des VERA-Labors an der Universität Wien [2]: (a) Negativionenmassenspektrum am Einschuss in den Tandembeschleuniger. (b) Energiespektrum der Ionen nach dem Hochenergieanalysiermagneten, aber noch ohne Analyse durch den elektrostatischen Analysator (ESA). Alle Ionen haben dieselbe magnetische Steifigkeit, aber unterschiedliche Energie und Geschwindigkeit. (c) Energiespektrum nach einer Geschwindigkeitsseparation in einem Wien-Filter, der bei VERA anstelle des ESA verwendet wird.

1 nicht gezeigten) Eintritts- und Austrittsspalte der Analysiermagneten extrem eng gewählt werden müssten. AMS hat dieses Problem ohne Einbuße an Intensität gelöst [1].

Eine besonders effektive Form von AMS, die sich in den weltweit etwa fünfzig Laboratorien [2] durchgesetzt hat, ist in Abbildung 1b schematisch dargestellt. Negativ geladene Ionen werden durch den Niederenergieanalysiermagnet nach ihrer Masse vorselektiert und in einen Tandembeschleuniger eingeschossen. Die Verwendung von negativen Ionen stellt einen besonderen Vorteil für die Messung von ^{14}C dar, da ^{14}N kein negatives Ion bildet und dieser Untergrund schon in der Ionenquelle vollkommen unterdrückt wird. In dem mit Isoliergas, meist SF_6 , gefüllten Drucktank des Tandembeschleunigers wird über das Van-de-Graaff-Prinzip eine positive Hochspannung von mehreren Millionen Volt erzeugt. Die negativen Ionen werden in einem evakuierten Beschleunigungsrohr zum positiv geladenen Zentrum hin beschleunigt, wo beim Durchfliegen eines gasgefüllten Kanals mehrere Elektronen abgestreift („gestrippt“) werden. Die nun positiv geladenen Ionen werden nochmals von der selben Hochspannung zum Ausgang des Tanks beschleunigt, daher die Bezeichnung Tandem. Der Strippingprozess hat die äußerst wichtige Funktion, etwaige miteingeschossene Molekülionen durch den Verlust der Bindungselektronen in freie Atomionen zu zerlegen. Auf der Hochenergieseite findet dann durch einen weiteren Analysiermagnet wieder eine Massenselektierung statt. Die nun schon mehrfach gefilterten Ionen werden zusätzlich in einem elektrostatischen Separator nach Energien getrennt oder in einem nicht in der Abbildung 1 gezeigten, so genannten Wien-Filter nach Geschwindigkeiten separiert. Sie gelangen schließlich in ein Detektorsystem, das aus der Kernphysik stammt. Ein Beschleuniger erlaubt ja ganz allgemein eine Erhöhung der Ionenenergie in Bereiche, wo diese durch Ionisation von Materie in einem geeigneten Detektor, einem Halbleiterkristall oder einer Gasionisationskammer, gemessen werden kann. Zusätzlich kann der Energieverlust in einem dünnen Transmissionsdetektor, der ein Maß für die Kernladung ist, zur Identifizierung benutzt werden. Dies ist in Abbildung 1 durch den ΔE -Teil des Teilchendetektors angedeutet. Es gibt noch eine Reihe weiterer Identifizierungsmethoden, wie die Flugzeitmessung der Ionen oder Trennung von Isobaren in einem gasgefüllten Magneten [3]. Diese selektive

Analyse des Ionenstrahls erlaubt es in günstigen Fällen, ein einziges „richtiges“ Ion von 10^{15} „falschen“ Ionen zu unterscheiden. Es ist vielleicht müßig, sich diese große Selektivität zu veranschaulichen, doch soll es hier trotzdem versucht werden: Wenn wir 1000 Einfamilienhäuser mit je 1000 m^3 Wohnraum randvoll mit Kristallzucker füllen und die Kristallgröße mit 1 mm^3 annehmen, dann bedeutet 10^{15} , dass wir aus dieser riesigen Zuckermasse ein einziges Zuckerkörnchen herauspicken können, das sich von den anderen messbar unterscheidet. Wie diese Selektion für ^{14}C bei VERA (Vienna Environmental Research Accelerator) tatsächlich durchgeführt wird, ist in Abbildung 2 gezeigt.

Warum misst man ^{14}C mit AMS?

Die bekannte Altersbestimmungsmethode mit ^{14}C wurde von Willard Libby kurz nach dem Zweiten Weltkrieg an der Universität Chicago entwickelt [4]. Libby hat dafür den Nobelpreis für Chemie des Jahres 1960 erhalten. Nach der ersten Entdeckung von natürlichem ^{14}C in Methan [5] wurde über dreißig Jahre lang ^{14}C durch seinen radioaktiven Betazerfall nachgewiesen. Wegen der sehr langen Halbwertszeit von 5730 Jahren zerfällt aber nur ein winziger Bruchteil der in einer Probe vorhandenen ^{14}C Atome in einer sinnvollen Messzeit: In einer Stunde ist es nur der hundertmillionste Teil. Es war bald klar, dass man ^{14}C wesentlich empfindlicher nachweisen könnte, wenn man in der Lage wäre, die ^{14}C -Atome direkt, das heißt vor ihrem Zerfall, zu messen. Wegen der extrem niedrigen Isotopenhäufigkeit von ^{14}C war dies aber, wie oben ausgeführt wurde, erst durch die Einführung von AMS möglich.

Die praktische Konsequenz im Vergleich mit der klassischen Betazählmethode kann durch das folgende Zahlenbeispiel deutlich gemacht werden. Ein tausendstel Gramm Kohlenstoff enthält $5 \cdot 10^{19}$ stabile ^{12}C -Atome. Bei einem Isotopenverhältnis von $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-12}$ ergibt das 60 Millionen ^{14}C -Atome. Mit einer modernen AMS-Anlage ist es möglich, etwa 1 % dieser ^{14}C -Atome, das sind rund hunderttausend Stück, in einer Stunde nachzuweisen, während in der selben Zeit nur gerade ein einziges ^{14}C -Atom zerfallen ist. Die ungeheure Steigerung der Nachweisempfindlichkeit hat dazu geführt, dass ^{14}C -Messungen heute an tausendmal kleineren Probenmengen, nun 1 mg statt früher 1 g, und rund hundertmal schneller, eine Stunde statt früher hundert Stunden, durchgeführt werden kön-

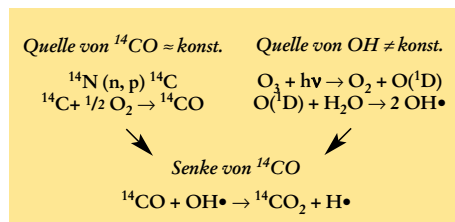


Abb. 3. Darstellung der wesentlichen Reaktionen, die den ^{14}CO -Gehalt in der Atmosphäre bestimmen. Die Fotospaltung von Ozon erzeugt ein elektronisch angeregtes Sauerstoffatom, das mit dem Wasserdampf der Luft zwei Hydroxylmoleküle erzeugt. Mehr OH^\bullet erniedrigt die ^{14}CO -Gleichgewichtskonzentration in der Luft.

nen. Dies hat zu einer Vielzahl von Anwendungen geführt, die vor der Einführung von AMS gar nicht denkbar gewesen wären. Zum Beispiel hat man an der National Ocean Sciences AMS-Anlage am Woods Hole Oceanographic Institution bei Boston schon rund 12000 Wasserproben von den großen Weltmeeren auf ihren ^{14}C -Gehalt untersucht [6]. Diese gigantische Messserie beinhaltet eine nie gekannte Fülle von Informationen über die globalen Strömungen in den Weltmeeren, die von großer Bedeutung für das Verständnis des Klimas auf der Erde sind. Die Ozeane nehmen auch einen Teil des vom Menschen zusätzlich in die Atmosphäre gebrachten CO_2 auf und die Kenntnis dieser Aufnahmefähigkeit ist ganz entscheidend für die Gültigkeit von Modellrechnungen über den Treibhauseffekt. Entscheidend für die Durchführung dieses großen Messprogramms genannt WOCE (World Ocean Circulation Experiment) ist das geringe Volumen der Wasserproben von etwa 0,5 Liter Meerwasser, die für eine AMS-Messung von ^{14}C benötigt wird. Mit der Betazählmethode mussten früher jeweils 250 Liter Wasser für eine ^{14}C -Bestimmung gesammelt werden.

Die Anwendungen

Die besondere Fähigkeit von AMS liegt im Nachweis von geringsten Mengen langlebiger Radioisotope. Da der massenspektrometrische Nachweis von Radioisotopen unabhängig von der Halbwertszeit ist, können eine große Zahl von natürlichen, das heißt hauptsächlich von der kosmischen Strahlung erzeugten, und von anthropogenen, vom Menschen künstlich erzeugten, Radioisotopen verwendet werden, die über eine Radio-

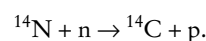
aktivität überhaupt nicht nachweisbar wären. Es wurden bisher folgende Radioisotope gemessen, wobei die hauptsächlich verwendeten fett hervorgehoben sind ^3H ($t_{1/2} = 12,33$ a), ^{10}Be ($1,5 \cdot 10^6$ a), ^{14}C ($5,73 \cdot 10^3$ a), ^{26}Al ($7,1 \cdot 10^5$ a), ^{32}Si (135 a), ^{36}Cl ($3,01 \cdot 10^5$ a), ^{39}Ar (268 a), ^{41}Ca ($1,04 \cdot 10^5$ a), ^{44}Ti (60 a), ^{53}Mn ($3,7 \cdot 10^6$ a), ^{55}Fe (2,73 a), ^{60}Fe ($1,5 \cdot 10^6$ a), ^{59}Ni ($9,2 \cdot 10^4$ a), ^{63}Ni (100 a), ^{79}Se ($1,1 \cdot 10^6$ a), ^{81}Kr ($2,3 \cdot 10^5$ a), ^{90}Sr (28,8 a), ^{99}Tc ($2,11 \cdot 10^5$ a), ^{126}Sn ($2,35 \cdot 10^5$ a), ^{129}I ($1,7 \cdot 10^7$ a), ^{205}Pb ($1,5 \cdot 10^7$ a), ^{236}U ($2,34 \cdot 10^7$ a), ^{237}Np ($2,14 \cdot 10^6$ a), ^{239}Pu ($2,41 \cdot 10^4$ a), ^{240}Pu ($6,54 \cdot 10^3$ a), ^{242}Pu ($3,73 \cdot 10^5$ a) und ^{244}Pu ($8,1 \cdot 10^7$ a).

Es gibt praktisch kein Material auf der Erde, das nicht eine kleine Menge langlebiger Radioisotope enthält. Die Möglichkeit von AMS, diese oft äußerst geringen Mengen nachzuweisen, hat zu einer Fülle von Anwendungen geführt („AMS in der Umweltphysik“, Seite 208). Die Gesamtheit unserer Umwelt ist hier in sieben große Bereiche („Sphären“) eingeteilt. Wie man sieht, erfasst AMS praktisch die ganze Erde und ebenso extraterrestrische Materie wie Meteorite und Mondgestein. Es ist nicht übertrieben zu behaupten, dass AMS ein universelles Instrument zur Erforschung unserer Umwelt im weitesten Sinn geworden ist.

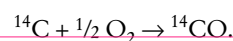
Altersbestimmung mit ^{14}C

Die Bedeutung von ^{14}C -AMS-Messungen für die Archäologie wurde schon in einem früheren Artikel in dieser Zeitschrift beschrieben [7]. Dort wird auch auf das Problem der Kalibrierung von ^{14}C eingegangen. Da diese für die Aussagekraft von ^{14}C -Datierungen von entscheidender Bedeutung ist, soll hier noch einmal kurz darauf eingegangen werden.

Die natürliche Erzeugung von ^{14}C beruht darauf, dass die kosmische Primärstrahlung, die überwiegend aus hochenergetischen Protonen besteht, durch Kernreaktionen in der Atmosphäre Neutronen erzeugt, die ihrerseits in der Lage sind, Stickstoffkerne in Radiokohlenstoffkerne unter Aussendung eines Protons umzuwandeln:



Die frischen ^{14}C Atome wandeln sich dann durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff in Kohlenmonoxid um:



In einer zweiten chemischen Reaktion (Abbildung 3) oxidiert dann das ^{14}CO mit Hilfe des äußerst reaktiven Hydroxylradikals OH^* zu Kohlendioxid $^{14}\text{CO}_2$, das dann von der Biosphäre durch die Fotosynthese und von den Ozeanen durch Lösung im Wasser aufgenommen wird. Da dieser Prozess seit Äonen abläuft, hat sich ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Zerfall von ^{14}C eingestellt. Alle Bereiche, die mit der Atmosphäre in Austausch sind, erreichen dasselbe $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von $1,2 \cdot 10^{-12}$. Dabei ist zu beachten, dass der Ozean den Hauptanteil des ^{14}C -Inventars besitzt (93 %), während der Rest sich auf die Biosphäre (5 %) und die Atmosphäre (2 %) aufteilt.

Für die Altersbestimmung ist nun entscheidend, dass man das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der Atmosphäre in der Vergangenheit kennt. Diese Information ist notwendig, da das Alter einer Probe, deren $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis heute gemessen wird, nur mit der Kenntnis des ursprünglich in die Probe aufgenommenen Isotopenverhältnisses berechnet werden kann. Es muss daher festgehalten werden, dass die ^{14}C -Altersbestimmung keine absolute Datierungsmethode ist. Für eine absolute Datierungsmethode, eine die unabhängig vom Anfangsisotopenverhältnis ist, wäre es notwendig, das Verhältnis zwischen dem radioaktiven Isotop ^{14}C und dessen Zerfallsprodukt, dem radiogenen ^{14}N , zu messen. Das ist allerdings wegen der überwältigenden Präsenz von „normalem“ ^{14}N bisher nicht möglich [8]. Ein Beispiel für eine wichtige absolute Datierungsmethode ist die Kalium-Argon-Methode, wo das Verhältnis zwischen dem sehr langlebigen ^{40}K ($t_{1/2} = 1,27 \cdot 10^9$ Jahre) und dem stabilen Zerfallsprodukt ^{40}Ar in Gesteinen gemessen werden kann. Dabei kann die Messung zum Beispiel den Zeitpunkt der letzten Erwärmung des Gesteins, dem Zeitpunkt des Verlustes des Edelgases Argon, gut bestimmen.

Wie sich herausgestellt hat, ist die ursprüngliche Annahme von Libby, dass das Isotopenverhältnis in der Atmosphäre für alle Zeiten konstant war, nicht erfüllt. Inzwischen ist es aber durch minuziöse Messungen von ^{14}C in absolut datierten Baumringen und Korallen gelungen, eine detaillierte Kalibrierkurve für die letzten 24000 Jahre aufzubauen [9].

Bomben-Peak-Datierung

Neben zahllosen archäologischen Datierungen, die den radioaktiven Zerfall von ^{14}C für

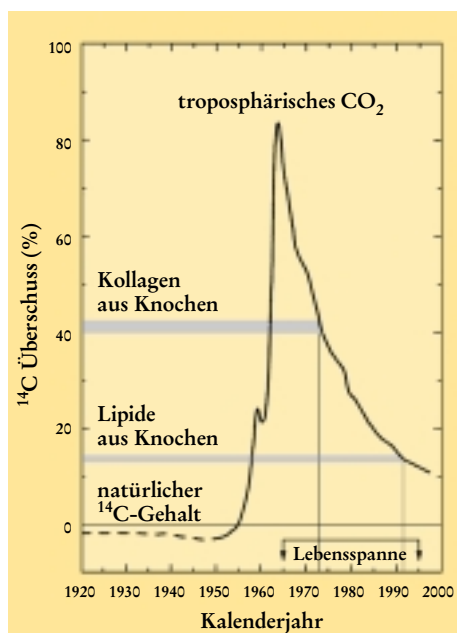


Abb. 4. Bomben-Peak-Datierung eines dreißigjährigen Mannes, dessen Lebensspanne bekannt war. Die durchgezogene Kurve zeigt den Verlauf des ^{14}C -Überschusses im troposphärischen CO_2 , der durch die oberirdischen Kernwaffentests hervorgerufen wurde. Der ^{14}C -Gehalt von Lipiden repräsentiert die Nähe des Todeszeitpunkt, während das Kollagen auf einen wesentlich früheren Zeitpunkt hinführt. Die gestrichelte Kurve zeigt die Erniedrigung des ^{14}C -Gehalts durch das Beimischen von ^{14}C -freiem CO_2 , das von fossilen Brennstoffen stammt (Suess-Effekt).

die Altersbestimmung ausnützen [7] und auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, gibt es im 20. Jahrhundert eine durch den Menschen in die Natur gebrachte Störung des atmosphärischen $^{14}\text{CO}_2$ -Gehalts, die eine Datierung besonderer Art zulässt. Während der fünfziger und sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts erzeugten die intensiven atmosphärischen Kernwaffentests hohe Neutronenflüsse, die ebenso wie die kosmogenen Neutronen, ^{14}N in ^{14}C umwandelten. Um 1960 stieg dabei der ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre fast auf das Doppelte des natürlichen Gehalts an (Abbildung 4). Als im Jahre 1963 von den USA, Großbritannien und der Sowjetunion der atmosphärische Teststoppvertrag unterzeichnet wurde, begann der ^{14}C -Gehalt in der Atmosphäre durch den Austausch mit dem Ozean und der Biosphäre schnell abzusinken. Dies rührt daher, dass sich etwa 1/5 des gesamten atmosphärischen CO_2

pro Jahr mit diesen Bereichen austauscht. Noch heute ändert sich der atmosphärische ^{14}C -Gehalt um ungefähr 1 % pro Jahr.

Viele organische Verbindungen des Menschen werden ständig erneuert und reflektieren daher im Zeitpunkt des Todes den gerade vorhandenen ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre. Da mit einer typischen AMS-Anlage das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis auf 0,5 % genau bestimmt werden kann, ist es möglich, den Todeszeitpunkt bis auf ein oder zwei Jahre genau festzulegen. Allerdings gibt es signifikante Effekte von kürzeren oder längere Aufenthaltszeiten im menschlichen Körper, wie der Vergleich von Kollagen- und Lipidfraktion aus einem menschlichen Knochen klar zeigt (Abbildung 4). In Zusammenarbeit mit dem Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Wien wurde an der VERA-Anlage mit dieser Methode die Frage des Todeszeitpunkts von zwei älteren Personen, die einige Jahre nach ihrem Tod in ihrer Wohnung aufgefunden wurden, geklärt [10].

Spurengaschemie der Atmosphäre

Wie schon weiter oben erwähnt, ist ^{14}CO ein Zwischenprodukt der chemischen Reaktionen von ^{14}C in der Atmosphäre. Dieses natürlich markierte Kohlenmonoxid bildet ein spezielles Spurengas von extrem geringer Konzentration von etwa $3 \cdot 10^{-19} = 10^{14}\text{CO}$ -Molekülen pro cm^3 Luft. Die Gleichgewichtskonzentration von ^{14}CO hängt nun von der Verfügbarkeit des äußerst reaktiven Hydroxylradikals OH^* ab, das wegen seiner starken Oxidationsfähigkeit auch das „Waschmittel“ der Atmosphäre genannt wird [11]. Ein Radikal nennt man ein Atom oder Molekül, das ein ungepaartes Elektron besitzt, was ihm die besonderer Reaktionsfreudigkeit verleiht. Als Kennzeichnung wird oft ein hochgestellter Punkt oder Stern verwendet. Abbildung 3 zeigt die relevanten Reaktionen für die Kopplung von OH und ^{14}CO . Wie man sieht, ist die Bildung von OH^* an drei variable Parameter in der Atmosphäre geknüpft: Ozon (O_3), Licht ($h\nu$) und Wasserdampf (H_2O). Dagegen kann ^{14}CO als kosmogener Produkt mit darauffolgender Oxidation am Sauerstoff als konstante Quelle betrachtet werden. Beobachtete Variationen der ^{14}CO -Konzentration reflektieren daher vor allem die Schwankungen von OH^* .

Ein Beispiel für eine zweijährige Messserie von ^{14}CO am Gipfel des Hohen Sonnblick

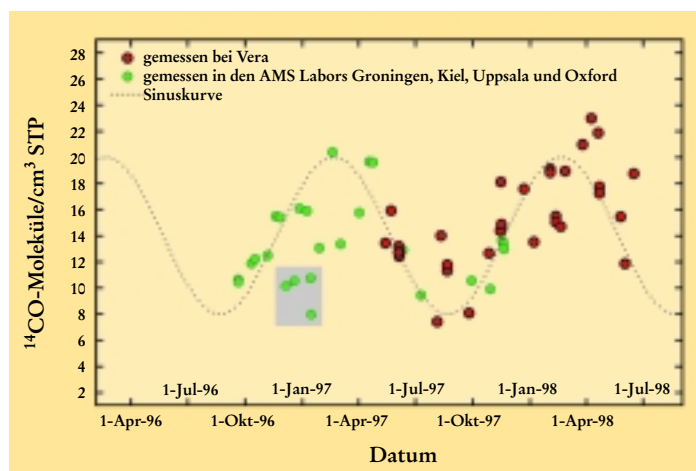


Abb. 5. Molekülkonzentration von ^{14}C in Luft bei Standardtemperatur und -druck (STP), die am Hohen Sonnblick (3106 m) gesammelt wurde. Deutlich sind die Wintermaxima und Sommerminima zu erkennen, die die niedrigere beziehungsweise höhere OH-Konzentration widerspiegeln. Die Streuung der Werte um die Sinuskurve zeigt reale Unterschiede der Luftmassen an, da die Präzision der Einzelmessungen nur etwa $1/4$ ^{14}C -Molekül/cm³ STP beträgt. Die grau markierten, ungewöhnlich niedrigen Werte im Januar 1997 stammen von südlichen Luftmassen, was durch meteorologische Berechnungen gezeigt werden konnte.

(3106 m) im Gebirgszug der Hohen Tauern in Österreich ist in Abbildung 5 gezeigt [12]. Hier wurden im Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz Luftproben (~600 Liter) in Abständen von zwei bis drei Wochen genommen und auf ihren ^{14}C -Gehalt untersucht. Da die gesammelte Luft rund 3000-mal mehr Kohlendioxid (0,035 %) als Kohlenmonoxid (0,00001 %) enthält, ist eine sehr sorgfältige Trennung von CO_2 und CO erforderlich. Das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von der sehr kleinen Menge CO wurde dann an verschiedenen Laboratorien mit AMS gemessen. Die jahreszeitliche Schwankung des ^{14}C -Gehalts ist in Abbildung 5 deutlich zu sehen, wobei die Minima im Sommer durch die erhöhte Produktion von OH^* (Abbildung 3) und den daraus resultierenden stärkeren Abbau von ^{14}C erklärt werden kann. Die vier tief liegenden Punkte im Januar 1997 rühren von südlichen Luftmassen her, die mehr Sonnenlicht ausgesetzt sind, was durch meteorologische Rechnungen gezeigt wurde [12].

Datierung von sehr altem Grundwasser mit ^{81}Kr

Grundwasserspeicher stellen bei weitem die größte Süßwasserquelle auf der Erde dar. Sie enthalten fast hundertmal mehr Wasser als

Flüsse und Seen zusammengenommen [11]. Ein gutes Verständnis der Hydrologie von Grundwassersystemen ist deshalb von entscheidender Bedeutung für den stetig steigenden Bedarf. Radioisotope von Edelgasen sind besonders gut für Grundwasseruntersuchungen geeignet, da ihre Verteilung wegen ihrer chemischen Trägheit relativ einfach zu beschreiben ist. Ein vom Druck und der Temperatur abhängiger Anteil des in der Atmosphäre befindlichen Edelgases geht im Oberflächenwasser in Lösung. Wenn sich dieses Wasser dann unter die Erdoberfläche bewegt und der Kontakt zur Atmosphäre abreißt, beginnt die radioaktive Uhr zu laufen.

Das sehr langlebige Radioisotop ^{81}Kr mit der Halbwertszeit von 230 000 Jahren wird durch Kernreaktionen der kosmischen Strahlung an den stabilen Kryptonisotopen erzeugt. Die Luft enthält 0,0001 % Krypton. Das resultierende Isotopenverhältnis ist $^{81}\text{Kr}/\text{Kr} = 5 \cdot 10^{-13}$. Da nur wenig Krypton in der Luft ist und auch nur ein kleiner Anteil in Lösung geht, enthält ein Liter Wasser nur etwa 1000 ^{81}Kr Atome. Die Trennung des ^{81}Kr vom störenden Isobar ^{81}Br erfordert eine Ionenenergie, die rund dreihundertmal höher ist als die für ^{14}C -Messungen benötigte. Das Prinzip der Isobarentrennung beruht in diesem Fall auf dem Strippen aller Elektronen, so

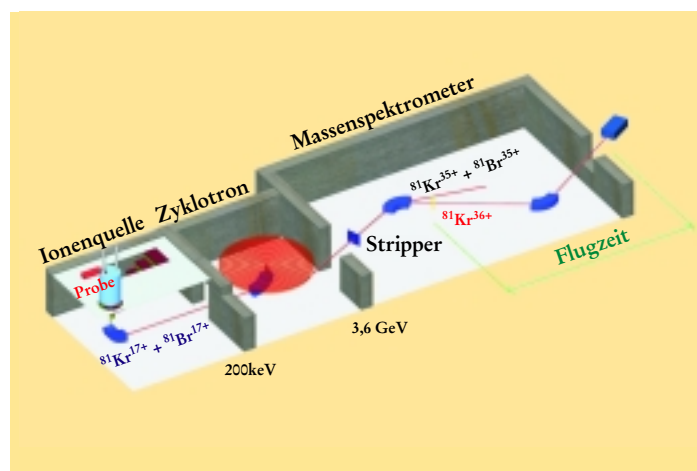


Abb. 6. Schematische Darstellung des ^{81}Kr -Nachweises am supraleitenden Zyklotron der Michigan State University in den USA. In einer Superconducting Electron Cyclotron Resonance-Ionenquelle (SCECR) werden siebzehnfach positiv geladene Ionen erzeugt, die im Zyklotron auf 3,6 GeV beschleunigt werden. Diese hohe Energie erlaubt es, die vollständig gestripten $^{81}\text{Kr}^{36+}$ -Ionen von einem millionenfach höheren Untergrund des stabilen Isobars ^{81}Br zu trennen, welches als höchsten Ladungszustand nur +35e erreichen kann.

dass die ^{81}Kr -Ionen eine Ladung von +36e, das entspricht der Zahl der Protonen im Kern, bekommen. Wegen der niedrigeren Kernladungszahl können ^{81}Br -Ionen nur eine Ladung von maximal +35e annehmen und daher von den $^{81}\text{Kr}^{36+}$ -Ionen in einem geeigneten Spektrometer abgetrennt werden. In Abbildung 6 ist diese Messung an dem supraleitenden Zyklotron der Michigan State University (MSU) dargestellt.

Eine erste erfolgreiche Grundwasserdatierung mit ^{81}Kr wurde kürzlich am „Great Artesian Basin“ von Australien durchgeführt [13]. Dieses größte artesischen Grundwassersystem der Welt umfaßt rund ein Fünftel von Australien und enthält sehr altes Grundwasser im Bereich von hunderttausend bis einer Million Jahre. Wegen des geringen ^{81}Kr -Gehalts wurden Wasserproben von je 16 000 Liter Wasser von vier artesischen Brunnen in Australien entnommen und die im Wasser gelösten Gase vor Ort mit einer speziellen Apparatur extrahiert. Aus diesem Gasgemisch von 320 000 cm³ pro Probe wurde dann in einer vielstufigen Gastrennungsanlage an der Universität Bern die geringe Menge Krypton (0,5 cm³) isoliert und schließlich durch eine AMS-Messung am Zyklotron von MSU das $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ -Isotopenverhältnis bestimmt. Durch die gemessene Abnahme

des Isotopenverhältnisses relativ zum Wert in der Atmosphäre konnten Grundwasseralter im Bereich von 200 000 bis 400 000 Jahren bestimmt werden [13]. Mit dieser Messung wurde gezeigt, dass es genügt, eine „Handvoll“ Atome zu zählen, um Kenntnis über

eine der wichtigsten Eigenschaften von Grundwasser zu bekommen.

Dieser kurze Bericht konnte nur einen ganz kleinen Teil der vielfältigen Möglichkeiten von AMS aufzeigen. Dem interessierten Le-

ser wird empfohlen, weiterführende Literatur heranzuziehen [14, 15], die einen Großteil der in „AMS in der Umweltphysik“ summarisch gezeigten Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

AMS in der Umweltphysik

Atmosphäre

Produktion und Verbreitung kosmogener und anthropogener Radioisotope (^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{85}Kr , ^{129}I)

Studium von Spurengasen (CO_2 , CO , OH , O_3 , CH_4 , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C)

Transport und Herkunft von Aerosolen (^{14}C)

Biosphäre

Datierung in der Archäologie und in anderen Gebieten (^{14}C , ^{41}Ca)

^{14}C -Kalibration in Baumringen, Korallen und Sedimenten (^{14}C)

Datierung mit Hilfe des Bomben-Peaks für gerichtsmedizinische Untersuchungen (^{14}C)

Toxikologische und biomedizinische Untersuchungen in lebenden Tieren und Menschen mit Hilfe von künstlich markierten Substanzen (^{14}C , ^{26}Al , ^{41}Ca , ^{79}Se , ^{129}I)

Hydrosphäre

Datierung von Grundwasser (^{14}C , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{129}I)

Globale ozeanische Strömungen (^{14}C , ^{39}Ar , ^{129}I)

Paleoklimatische Untersuchungen in Tiefseesedimenten (^{14}C)

Kryosphäre

Paleoklimatische Untersuchungen in Eisbohrkernen von Gletschern und polaren Eiskappen (^{10}Be , ^{14}C , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{81}Kr)

Zeitliche Variationen der kosmischen Strahlung (^{10}Be , ^{36}Cl)

Identifikation des Bomben-Peaks (^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{129}I)

Lithosphäre

Expositionsalter und Erosion von Oberflächengesteinen (^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl)

Paleoklimatische Untersuchungen in Löss (^{10}Be)

Subduktion tektonischer Platten durch Analyse von Lavagestein (^{10}Be)

Platingruppenelemente in Mineralien (stabile Spurenisotope)

Kosmosphäre

Reaktionsprodukte der kosmischen Strahlung in Meteoriten und Mondgestein (^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{44}Tl , ^{59}Ni , ^{60}Fe , ^{107}Pd , ^{129}I)

Leben auf dem Mars? (^{14}C)

Nachweis von Supernova-Explosionen durch ausgestorbene und aktive Radioisotope in Meteoriten und Mangankrusten (^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{60}Fe , ^{107}Pd , ^{146}Sm , ^{182}Hf , ^{244}Pu)

Geochemischer Nachweis von Sonnenneutrinos in Mineralien (^{98}Tc , ^{205}Pb)

Suche nach exotischen Teilchen (überschwere Elemente, freie Quarks, Seltsame Materie)

Technosphäre

Nachweis von Radioisotopen, die durch die Kernindustrie freigesetzt werden (^{14}C , ^{36}Cl , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{126}Sn , ^{129}I)

Temperaturmessung im Kernfusionsplasma durch Neutronenaktivierung (^{26}Al)

Rekonstruktion des Neutronflusses der Atombombe von Hiroshima durch Untersuchung von Material in der Umgebung der Explosion (^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{63}Ni)

Charakterisierung von Spaltmaterial in der Umwelt (^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu)

Untersuchung von ultrareinen Halbleitermaterialien (stable trace isotopes)

Literatur

- [1] A. E. Litherland, Ann. Rev. Nucl. Part. Sci. **30**, 437 (1980).
- [2] W. Kutschera, Amer. Inst. of Phys. (AIP) Conf. Proc. **495**, 407 (1999).
- [3] M. Paul et al., Nucl. Instrum. and Meth. A **277**, 418 (1989).
- [4] W. F. Libby, Phys. Rev. **69**, 671 (1946).
- [5] E. C. Anderson et al., Phys. Rev. **72**, 931 (1947).
- [6] K. F. von Reden et al., Amer. Inst. of Phys. (AIP) Conf. Proc. **473**, 410 (1999).
- [7] W. Woelfli, Physik in unserer Zeit **25**, 58 (2/1994).
- [8] J. Szabo et al., Radiocarbon **40/1**, 77 (1998).
- [9] M. Stuiver et al., Radiocarbon **40/3**, 1041 (1998).
- [10] E. M. Wild et al., Nucl. Instrum. and Meth. B (2000), im Druck.
- [11] Th. E. Graedel and P. J. Crutzen, Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1994).
- [12] W. Rom et al., Nucl. Instrum. and Meth. B **161-163**, 780 (2000).
- [13] P. Collon et al., Earth & Planet. Sci. Lett. (2000) im Druck.
- [14] C. Tuniz et al., Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science (CRC Press, Boca Raton 1998).
- [15] Proceedings of the 8th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry (AMS-8) Wien 1999, wird veröffentlicht in Nucl. Instrum. and Meth. B (2000).

Autor:



Walter Kutschera, geb. 1939 in Wien, studierte Physik an der TU und Universität Graz; 1965 Promotion zum Dr. phil. Danach „Lehr- und Wanderjahre“ am MPI für Kernphysik Heidelberg, TU München (Habilitation 1977), Universität Tokio, Argonne National Laboratory Chicago, Hebrew Universität Jerusalem. 1993 Berufung als Ordinarius für Physik an die Universität Wien und Aufbau des Vienna Environmental Research Accelerators (VERA).

Anschrift:

Prof. Dr. W. Kutschera, Institut für Isotopenforschung und Kernphysik der Universität Wien, Währingerstraße 17, 1090 Wien, Österreich; walter.kutschera@univie.ac.at