

# Datierung des Bundesbriefes mit der Radiokarbonmethode

Autor(en): **Woelfli, Willy / Bonani, Georges**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen des historischen Vereins des Kantons Schwyz**

Band (Jahr): **84 (1992)**

PDF erstellt am: **19.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-166807>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Datierung des Bundesbriefes mit der Radiokarbonmethode

Willy Woelfli und Georges Bonani

## Einleitung

Der auf anfangs August 1291 datierte Bundesbrief ist, gemessen an seiner Bedeutung, ein eher unscheinbares Pergamentblatt von 320x200 mm Umfang. Es umfasst 17 Schriftzeilen und bildet, umgeben von verschiedenen später verfassten Bundesbriefen, das zentrale Ausstellungsobjekt im Saal des Bundesbriefarchivs zu Schwyz.<sup>1</sup> 1760 wurden erstmals der lateinische Text und die deutsche Übersetzung im Druck herausgegeben. Wo und von wem der Bundesbrief geschrieben wurde, ist heute nicht mehr auszumachen. Auf Grund verschiedener paläographischer und textlicher Merkmale sind neuerdings einige Historiker zum Schluss gelangt, dass dieses Dokument möglicherweise gar nicht 1291, sondern erst viel später, im 15. Jahrhundert, geschrieben, aber mit dem Datum des Ereignisses und nicht mit dem des Schreibens versehen wurde.

Ausgelöst durch diese Kontroverse entstand der Wunsch, das Alter des Pergaments mit Hilfe der Radiokarbonmethode zu überprüfen. Im folgenden wird zuerst das Prinzip dieser Altersbestimmungsmethode beschrieben. Anschliessend werden die Probennahme, Probenaufbereitung und das Resultat dieser Untersuchung beschrieben und diskutiert.

## Die Radiokarbonmethode

Die in den Jahren 1946/47 von Libby und seinen Mitarbeitern entwickelte Radiokarbon- oder  $^{14}\text{C}$ -Methode nützt die Tatsache aus, dass in der oberen Atmosphäre unserer Erde durch Reaktionen von Sekundärneutronen der kosmischen Strahlung mit Stickstoff laufend das langlebige radioaktive Kohlenstoffisotop  $^{14}\text{C}$  produziert wird. Zusammen mit den dort schon vorhandenen stabilen Kohlenstoffisotopen  $^{12}\text{C}$  (99% Häufigkeit) und  $^{13}\text{C}$  (1%) gelangt es über den  $\text{CO}_2$ -Kreislauf und die Nahrungskette in alle lebenden Organismen.

Das eingelagerte und langsam zerfallende  $^{14}\text{C}$  wird durch den Stoffwechsel laufend ersetzt, d.h. die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration bleibt konstant, solange der Organismus lebt. Sie entspricht, wenn man von biologischen Fraktionie-

rungseffekten absieht, dem jeweiligen atmosphärischen Wert. Mit dem Tod hört der Austausch mit der Umwelt auf. Ab diesem Zeitpunkt nimmt die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration mit fortschreitender Zeit mit bekannter Rate ab. Durch Messung der in einer Probe noch vorhandenen  $^{14}\text{C}$ -Konzentration kann somit das Todesjahr von allen Lebewesen bestimmt werden.

Die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration in organischen Proben kann auf zwei Arten bestimmt werden, entweder durch Messung der spezifischen Aktivität oder durch die Messung des  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses. Beide Grössen werden stets relativ zum Wert einer Standardprobe ermittelt. Dieser sogenannte NBS-Standard hat eine spezifische Aktivität von 14 Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff, was einem Isotopenverhältnis von ziemlich genau  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 10^{-12}$  entspricht. Gemäss einer internationalen Vereinbarung wird zur Berechnung des Alters immer noch die alte, von Libby bestimmte Halbwertszeit von 5568 Jahren und nicht der inzwischen genauer bestimmte Wert von  $5730 \pm 40$  Jahren benützt. Die so gewonnene Grösse wird als konventionelles  $^{14}\text{C}$ -Alter bezeichnet und in Jahren BP (before present) angegeben, wobei 1950 AD (Anno Domini) als Bezugsjahr genommen wird.

Das Problem der Radiokarbonmethode liegt in der Forderung, dass die in der Natur vorkommenden, äusserst geringen spezifischen Aktivitäten bzw. Isotopenverhältnisse mit extrem hoher Genauigkeit gemessen werden müssen. Ein Messfehler von 1% führt, umgerechnet auf das Alter, zu einer Unsicherheit von plus/minus 83 Jahren, wobei die Wahrscheinlichkeit, das konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Alter in diesem Streubereich, dem sogenannten ein Sigma ( $1\sigma$ ) Fehler, zu finden, bloss 68% beträgt.

Apparativ am einfachsten ist die Messung der Aktivität einer Probe, weil dazu lediglich ein gut abgeschirmtes Geiger-Müller-Zählrohr oder ein Szintillationszähler benötigt wird. Diese von Libby eingeführte Messtechnik hat aber den Nachteil, dass für eine einwandfreie Datierung viel Material, mindestens einige Gramm Kohlenstoff, benötigt wird und erst noch lange Messzeiten in der Grössenordnung von Tagen, wenn nicht Wochen, in Kauf genommen werden müssen. Mit der 1977 entdeckten Beschleuniger-massenspektrometrie-Methode (AMS, Abkürzung für

Accelerator Mass Spectrometry) entfielen diese Einschränkungen, weil hier nicht auf den seltenen radioaktiven Zerfall gewartet wird, sondern die in einer Probe vorhandenen  $^{14}\text{C}$ -Atome mit hoher Effizienz einzeln gezählt werden. Das ist allerdings nur mit einem erheblichen instrumentellen Aufwand möglich. Anstelle eines einfachen Teilchenzählers wird eine speziell für diese Aufgabe ausgerüstete Teilchenbeschleunigeranlage benötigt. Dieser Nachteil wird aber kompensiert durch die Tatsache, dass auf diese Weise Proben von wenigen Milligramm Kohlenstoff innerhalb von wenigen Minuten mit hoher Präzision datiert werden können. Die Reduktion der Probenmengen um drei und die Verkürzung der Messzeiten um zwei bis drei Grössenordnungen eröffnete der  $^{14}\text{C}$ -Methode ein breites Spektrum neuer Anwendungsmöglichkeiten, die von praktisch zerstörungsfreien Altersbestimmungen historisch und archäologisch wichtiger Objekte über die Messung der Sonnenaktivitäten bis hin zur Entschlüsselung der Klimageschichte unserer Erde reichen. Eine ausführliche Beschreibung des Prinzips der AMS-Methode und ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten findet man in der Fachliteratur.<sup>2</sup>

### Probennahme, Probenaufbereitung, Messung und Resultate

Die Probennahme fand am 5. Juni 1991 im Bundesbriefarchiv in Schwyz statt (Fig. 1). Ein ca. 15 mm breiter Streifen (Plica) des unteren, unbeschriebenen Endes des Bundesbriefs ist umgelegt und im Bereich der übereinanderliegenden Teile durchgehend an drei Stellen so geschlitzt, dass Bänder durchgezogen und die drei Siegel (dasjenige von Schwyz fehlt heute) daran befestigt werden konnten. Durch eine kaum wahrnehmbare Verbreiterung der durch die Plica verdeckten Schlitzte konnten drei Kleinstproben im Gesamtgewicht von 12,1 Milligramm entnommen werden, ohne die äussere Erscheinung des Dokumentes im geringsten zu beeinträchtigen. Die Proben wurden fotografiert, gewogen und anschliessend im Labor mechanisch mit Ultraschall und chemisch schrittweise, zuerst im Säurebad (HCl), dann mit Lauge (NaOH) und schliesslich nochmals mit Säure gereinigt, um allfällige Kontaminationen mit Huminsäure und/oder Karbonaten zu eliminieren. Jede Teilprobe wurde im Vakuum zu  $\text{CO}_2$  oxydiert und schliesslich mit Hilfe einer katalytischen Reaktion an Kobalt zu

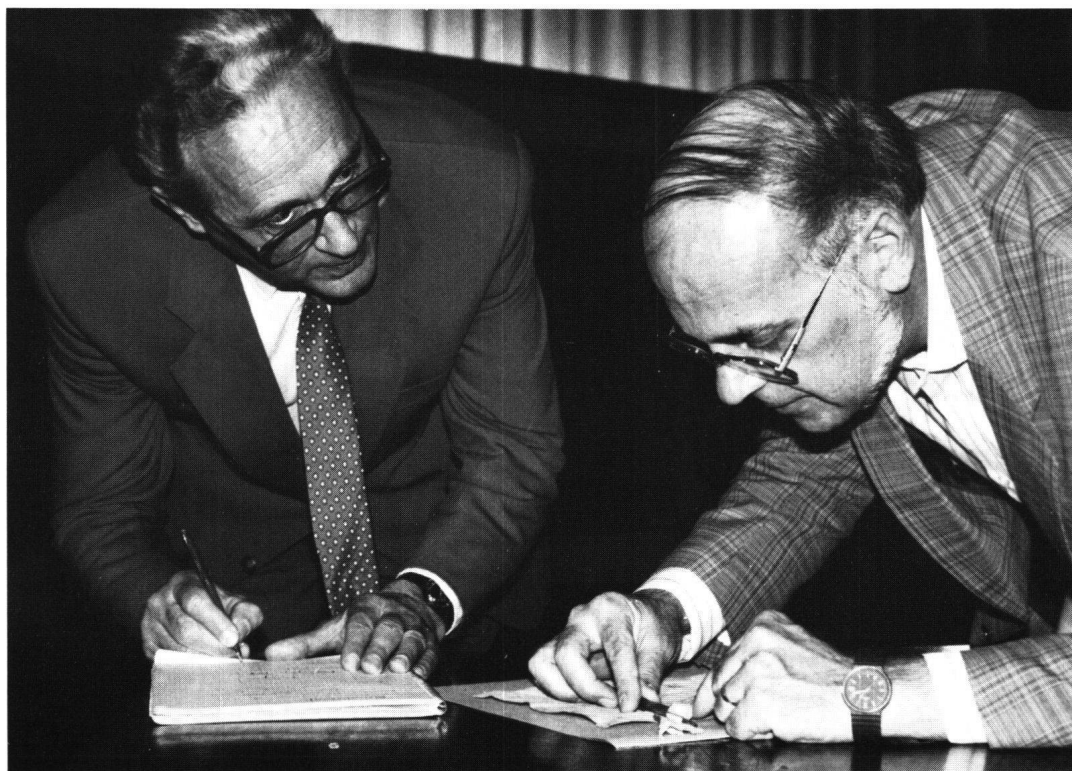


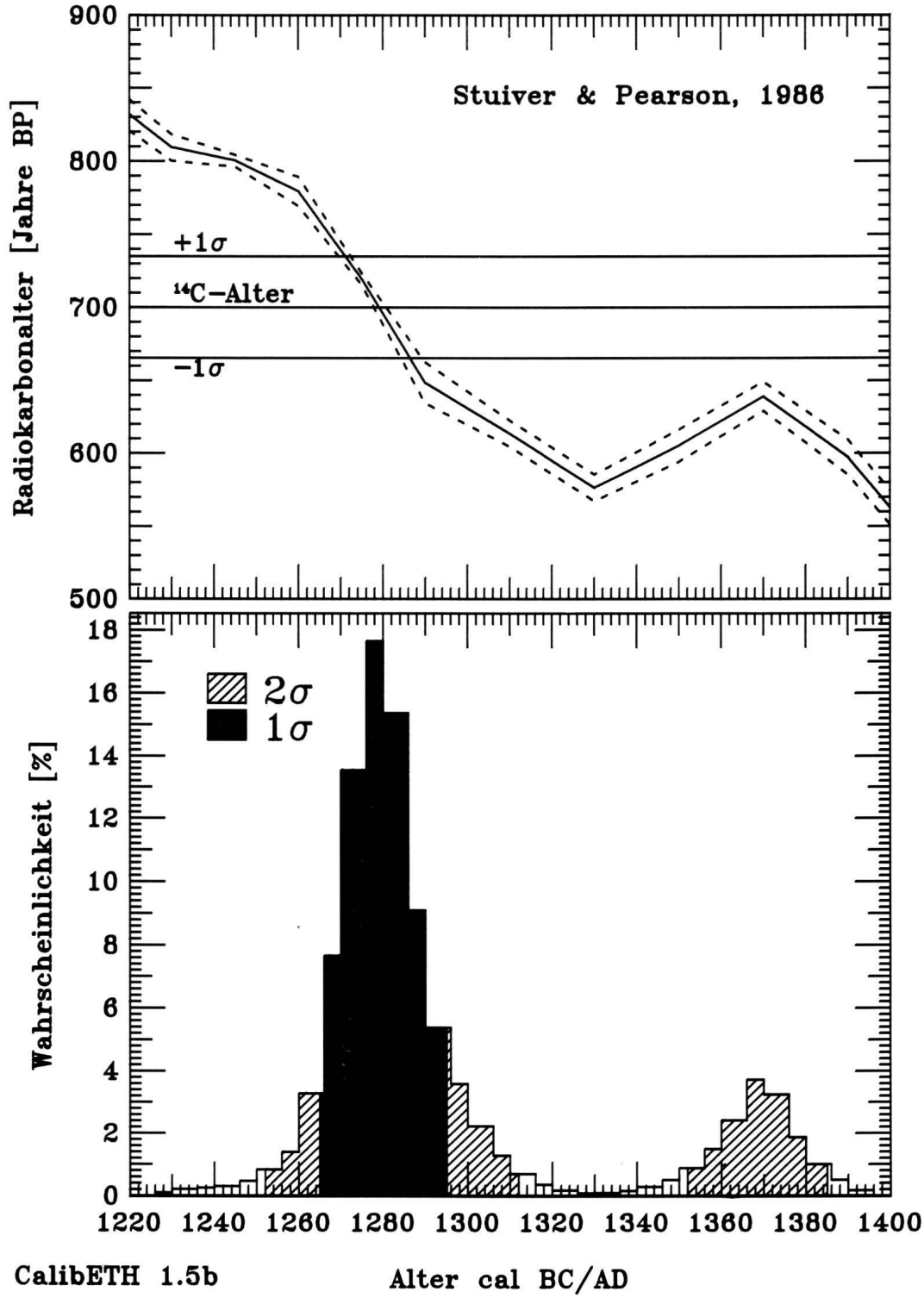
Abbildung 1: Probennahme im Bundesbriefarchiv am 5. Juni 1991, Prof. Dr. Willy Woelfli (links) und Dr. Georges Bonani (rechts).

graphitähnlichem Kohlenstoff reduziert. Sie wurden im Rahmen einer im Mittel alle vier Wochen stattfindenden  $^{14}\text{C}$ -Messperiode, zusammen mit weiteren rund 120 Proben (inkl. Standards, d.h. Material mit einer bekannten  $^{14}\text{C}$ -Konzentration, und Blanks, d.h. Material ohne  $^{14}\text{C}$ ) datiert. Von jeder Probe wurden die  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse relativ zu den entsprechenden Standardwerten bestimmt. Beide Werte können mit der von uns angewendeten Messtechnik an derselben Probe gleichzeitig bestimmt werden. Die relative Abweichung des gemessenen  $\sigma^{13}\text{C}$ -Werts in ‰ von demjenigen des  $^{13}\text{C}$ -Standards ( $\sigma^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ ) gibt Aufschluss über die Grösse allfälliger biologischer und physikalischer Fraktionierungseffekte und muss bei der Berechnung des konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Alters berücksichtigt werden.<sup>3</sup> Für die drei vom Bundesbrief stammenden Teilproben wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate ermittelt:

Lab.Nr.	Proben-Label	Konv. $^{14}\text{C}$ -Alter (yr BP)	$\sigma^{13}\text{C}$ (‰)
ETH-7804-1	BB-1	706 ± 47	- 20,5 ± 1.4
ETH-7804-2	BB-2	683 ± 45	- 18.3 ± 1.0
ETH-7804-3	BB-3	714 ± 45	- 21.7 ± 1.0

Die gewichtete Mittelung dieser drei unabhängigen Messresultate liefert für das konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Alter des Bundesbriefpergaments einen Wert von  $700 \pm 35$  Jahren BP. Obwohl das konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Alter zufälligerweise genau dem erwarteten Alter entspricht, ist dies noch nicht das Endresultat, weil noch zwei wichtige Korrekturen angebracht werden müssen, die sich im vorliegenden Fall aber glücklicherweise fast vollständig kompensieren. Die erste Korrektur betrifft, wie bereits erwähnt, die zur Berechnung des konventionellen Alters benützte «Libby»-Halbwertszeit von 5568 Jahren. Sie muss durch den genaueren Wert von 5730 Jahre ersetzt werden. Diese Korrektur vergrössert das Probenalter um rund 3%. Die zweite Korrektur berücksichtigt die Tatsache, dass das  $^{14}\text{C}$ -Inventar in der Atmosphäre nicht wie bei der Berechnung des konventionellen Alters zunächst angenommen wird, über alle Zeiten konstant gewesen war. Auf Grund von sehr sorgfältigen und hochpräzisen Messungen der  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen im Holz von langlebigen amerikanischen

Borstenkiefern und europäischen Eichen, deren Jahrringsequenzen bisher lückenlos über die letzten 10 000 Jahre aneinandergereiht werden konnten, wissen wir, dass die  $^{14}\text{C}$ -Produktion in diesem Zeitraum erheblich, und zwar sowohl kurzzeitig wie auch im Langzeittrend von dem dem Basisjahr 1950 zugeordneten Wert abweicht. Im 13. Jahrhundert lag die  $^{14}\text{C}$ -Produktionsrate etwas tiefer als 1950, d.h. die Berücksichtigung dieses Effekts «verjüngt» das Probenalter. Für die mathematisch nicht ganz triviale Umwandlung des konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Alters, unter Berücksichtigung des durch eine Gaussverteilung charakterisierten Messfehlers, in das entsprechende Kalenderalter stehen Rechenprogramme zur Verfügung.<sup>4</sup> Das Resultat dieser Transformation ist in Fig. 2 dargestellt. Die obere Hälfte zeigt den nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Alter und dem Kalenderalter als Folge der zeitlich variierenden Produktionsschwankungen in dem hier interessierenden Bereich. Die drei horizontalen Linien markieren das experimentell ermittelte konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Alter mit dem zugehörigen  $1\sigma$ -Fehlerbereich. In der unteren Hälfte der Figur ist die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung für den entsprechenden wahren Altersbereich unter Berücksichtigung der Produktionsschwankungen dargestellt. Der dunkel schraffierte Bereich entspricht dem  $1\sigma$ -Fehlerbereich und sagt aus, dass das gesuchte Alter mit einer Wahrscheinlichkeit von rund 68% irgendwo zwischen den Grenzen dieses Bereichs liegen muss, d.h. zwischen 1265 AD und 1295 AD. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 32% kann das wahre Alter auch ausserhalb liegen, allerdings nicht beliebig weit vom Mittelwert entfernt. Verdoppelt man nämlich den  $1\sigma$ -Fehler um einen Faktor 2, d.h. auf  $2\sigma$ , dann erhöht sich die Wahrscheinlichkeit auf 95%, das wahre Alter im entsprechend erweiterten Bereich zu finden. Dieser Bereich ist in der Figur durch seine einfache Schraffur erkennbar. Als Folge des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen dem konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Alter und dem wahren Alter wird im vorliegenden Fall der erlaubte Altersbereich nicht einfach nur vergrössert, sondern sogar in zwei getrennte Bereiche aufgetrennt. Das Integral über beide Bereiche liefert die Wahrscheinlichkeit, das wahre Alter in einem dieser beiden Bereiche zu finden mit folgendem Ergebnis: Mit einer Wahrscheinlichkeit von 85% liegt das wahre Alter zwischen 1252 und 1312 AD. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 15% könnte es aber auch irgendwo zwischen 1352 und 1385 AD liegen.



By CalibETH 1.5b

Alter cal BC/AD

## Schlussfolgerungen

Die Altersbestimmung des Bundesbriefpergaments hat zwei mögliche Zeitbereiche ergeben, wobei das angegebene Datum von 1291 innerhalb des älteren und auch wesentlich wahrscheinlicheren Zeitbereichs liegt. Die Vermutung, dass der Brief erst im 15. Jahrhundert geschrieben wurde, kann auf Grund der vorliegenden Messungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit, dass der Brief erst in der zweiten Hälfte des 14. Jahrhunderts geschrieben wurde, kann zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, ist aber nicht nur aus methodischen, sondern auch aus historischen Gründen wenig wahrscheinlich. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass der vorliegende Test nur eine Aussage über das Alter des Pergaments und nicht über den Zeitpunkt des Schreibens liefert. Es ist aber wiederum sehr unwahrscheinlich, dass ein Pergament präpariert und dann viele Jahre unbeschrieben liegen blieb. Aus dem Altertum ist hingegen bekannt, dass Schriftrollen über längere Zeiträume mehrmals benützt wurden. Solche Palimpseste können heute mit einem Infrarottest leicht identifiziert werden. Es wäre angebracht, mit Hilfe eines solchen Tests diese Möglichkeit auch im Fall des Bundesbriefs auszuschliessen.

## Verdankungen

Die vorliegende Arbeit wurde von Peter Lippuner, Redaktionsleiter Naturwissenschaft, Technik und Medizin, und Hans-Peter Sigrist, Redaktor Menschen, Technik, Wissenschaft des Schweizer Fernsehens DRS, initiiert und organisiert. Die Probenahme ermöglichten Franz Auf der Maur, Archivadjukt, und Erwin Horat, Archivar am Staatsarchiv Schwyz. Irka Hajdas war verantwortlich für die Probenaufbereitung. Wir danken allen Beteiligten für ihren Einsatz und die erfreuliche Zusammenarbeit.

## Literatur

1. Eine ausführliche Beschreibung des Dokuments findet sich in: P. Ladner, Urkundenkritische Bemerkungen zum Bundesbrief von 1291, in: Mitteilungen des Historischen Vereins des Kantons Schwyz, Heft 83 (1991), S. 93-110.
2. W. Woelfli, Advances in accelerator mass spectrometry, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, Vol. B29 (1987) S. 1-32.
3. M. Stuiver and H.A. Polach, Radiocarbon, Reporting of  $^{14}\text{C}$ -Data, Vol. 19 (1977), S. 355-363.
4. Th. Niklaus, G. Bonani, M. Simonius, M. Suter and W. Woelfli, An interactive computer program for the calibration of radiocarbon dates, Radiocarbon, Vol. 34 (1991).

*Abbildung 2:* Transformation des experimentell bestimmten  $^{14}\text{C}$ -Alters in dem entsprechenden wahren Altersbereich unter Berücksichtigung des Messfehlers.

Die obere Hälfte zeigt den nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Alter und dem Kalenderalter im hier interessierenden Bereich. Die drei horizontalen Linien markieren das gemessene konventionelle  $^{14}\text{C}$ -Alter mit zugehörigem  $1\sigma$ -Fehler. In der unteren Hälfte ist die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung für den wahren Altersbereich in Form eines Histogramms dargestellt, und zwar für die beiden am häufigsten verwendeten Fehlergrenzen. Der  $1\sigma$ -Bereich ist schwarz markiert und bedeutet, dass das gesuchte wahre Alter mit einer Wahrscheinlichkeit von 68% innerhalb dieses Bereichs liegt. Durch Verdoppelung des Fehlers ( $2\sigma$ -Fehler) vergrössert sich die Unsicherheit um den gestrichelten Bereich. Dafür steigt die Wahrscheinlichkeit auf 95%, das wahre Alter innerhalb der beiden Bereiche zu finden. Der wahrscheinlichste Wert liegt um 1280 AD herum.

