

Zeitschrift: Archiv des Historischen Vereins des Kantons Bern
Herausgeber: Historischer Verein des Kantons Bern
Band: 93 (2019)

Artikel: Neue Möglichkeiten der 14C-Datierung mittelalterlicher Objekte. Die verfeinerten Radiokarbon-Alter des Bundesbriefs von 1291 und der Thuner Handfeste von 1264
Autor: Hajdas, Irka / Synal, Hans-Arno / Wacker, Lukas
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1071026>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 15.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Neue Möglichkeiten der ^{14}C -Datierung mittelalterlicher Objekte. Die verfeinerten Radiokarbon-Alter des Bundesbriefs von 1291 und der Thuner Handfeste von 1264

Irka Hajdas, Hans-Arno Synal, Lukas Wacker

Die Radiokarbon-Methode zur Altersbestimmung von organischem Material wurde vor fast 70 Jahren eingeführt. Seither hat sie eine grosse Bandbreite technischer Entwicklungen erfahren, die heute die Datierung mittelalterlicher Objekte mit immer grösserer Präzision ermöglichen. An dieser Stelle werden die Methode und ihre Entwicklung in Übersicht vorgestellt und die heute erreichbare Präzision anhand der Datierung von zwei mittelalterlichen Urkunden aus der Schweiz aufgezeigt. Die mit den neuen technischen Möglichkeiten durchgeführte Neudatierung von Material, das von der 1991 gemachten ^{14}C -Datierung des Bundesbriefs von 1291 übriggeblieben war, ergab das genauere Alter von 739 ± 10 BP und legt damit den Zeitpunkt der Gewinnung des Pergaments der Urkunde auf die Zeitspanne 1264–1282 AD fest. Die Datierung der 1264 besiegelten und aus Sicht der Historiker unzweifelhaft echten Thuner Handfeste ergab eine Entstehungszeit des Pergaments in der Zeitspanne 1179–1261 AD und der seidenen Siegelschnur in den Jahren 1221–1265

AD. Die beiden Beispiele zeigen die heutigen Möglichkeiten der ^{14}C -Methode für die Datierung historischer und insbesondere mittelalterlicher Objekte auf.

Einführung

Bald nach der Entdeckung des Radiokarbons (^{14}C) (Ruben und Kamen, 1940) wurden sein Vorkommen in der Natur und seine natürlichen Produktionsprozesse bestätigt (Libby 1946, Anderson et al. 1947). Die Anwendung der neuen Erkenntnisse folgte auf dem Fuss. Durch die Datierung von historischen Objekten, deren Alter bekannt war, konnte gezeigt werden, dass sich dieses Kohlenstoffisotop mit seiner langen Halbwertszeit von 5700 Jahren als Chronometer eignet (Arnold und Libby 1949). Archäologen und Geologen erkannten weltweit sofort das grosse Potenzial der naturwissenschaftlichen Datierungsmethode und begrüsst sie enthusiastisch. Seither erlaubt diese Möglichkeit der Altersbestimmung organischer Materialien und kohlenstoffhaltiger Mineralien, die sich im Lauf der vergangenen 50 000 Jahre ausgebildet haben, die Beantwortung zahlreicher Fragen aus Archäologie und geologischer Forschung (Broecker 2012). Insgesamt hat die Radiokarbon-Methode in den 70 Jahren seit ihrer Entdeckung diese und weitere Disziplinen regelrecht revolutioniert (Currie 2003; Currie 2004).

Die Radiokarbon-Methode ist invasiv, das heisst zur Altersbestimmung müssen Fragmente des Materials vernichtet werden. Historische und dem kulturellen Erbe zugerechnete Objekte gelten deshalb in der Regel als zu kostbar, häufig aber auch als ausreichend genau datiert, um diese Methode anzuwenden. Hinzu kommt das komplizierte geochemische Verhalten des ^{14}C -Isotops selbst, das für gewisse Perioden keine präzisen, das heisst auf wenige Jahre eingegrenzte Datierungen zulässt. Trotz dieser Vorbehalte gibt es zahlreiche Fälle historischer Objekte, bei denen die Radiokarbon-Methode die Beantwortung offener Fragen der Datierung unterstützen kann. Dies war jedenfalls die ursprüngliche Idee bei der Analyse des Grabtuchs von Turin (Damon et al. 1989). Die zu diesem Zeitpunkt neue, revolutionäre Technik der AMS- ^{14}C -Analyse (AMS = Accelerator Mass Spectrometry, Massenbeschleunigungsspektometrie) brauchte nur wenige Milligramm Material, was eine quasi nicht invasive Altersbestimmung ermöglichte. Das Ergebnis konnte zwar die Auseinandersetzung um die Entstehung des Grabtuchs nicht beenden, doch zeigte sich eindrücklich das Potenzial der ^{14}C -Methode zur

Datierung nun auch historischer, spezifisch mittelalterlicher Objekte. In den nun folgenden Jahrzehnten wurde die AMS-Technik weiter verfeinert. Immer kleinere Proben verringerten die Schäden an den zu datierenden Objekten erheblich, sodass die Analyse von Gemälden möglich wurde. Auch kostbare Manuskripte und seltene Bücher liessen sich nun datieren (Bonani et al. 1992). Heute werden ^{14}C -Analysen unter anderem dazu gebraucht, um Fälschungen nachzuweisen, insbesondere im Antiquitätenhandel, wo die Angabe eines ^{14}C -Alters tendenziell die Preise antiker Objekte nach oben treibt (Huyssecom et al. 2017). Auf der anderen Seite sind viele Verantwortliche von Museen und Archiven weiter skeptisch und erteilen die Erlaubnis für eine ^{14}C -Analyse ihrer Bestände nur zurückhaltend.

Die Schweiz nimmt bei der Datierung historischer Objekte mithilfe der ^{14}C -Analyse eine Pionierrolle ein. An der ETH begründete Professor Willy Wölfli als erster Leiter der AMS-Einrichtung eine eigentliche Tradition. Zusammen mit Dr. Georges Bonani baute er ein eindrückliches Netzwerk von Forscherinnen und Forschern auf, die sich für die Nutzung der ^{14}C -Datierung interessierten. Diese Gruppe bildete eine wichtige Grundlage für die Verbreitung und Verfeinerung der Methode und war eine der Triebkräfte der weiteren Entwicklung der AMS-Technik an der ETH in den letzten 20 Jahren. Heutzutage werden die AMS-Analysen mit an der ETH entwickelten kompakten AMS-Anlagen ausgeführt, die speziell für die Bedürfnisse der hochpräzisen Radiokarbon-Altersbestimmung optimiert worden sind. Mit diesen Instrumenten und den weiter entwickelten Methoden der Probenbearbeitung lassen sich heute wertvolle Objekte wenig invasiv und mit ungleich höherer Präzision als je zuvor datieren (Hajdas et al. 2014; Hendriks et al. 2016; Hendriks et al. 2018). Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur genauen Analyse von historischen Dokumenten.

^{14}C -Methode

Radiokarbon (^{14}C) wird ständig in der Atmosphäre produziert, indem Neutronen, die als sekundäre Komponenten der kosmischen Strahlung erzeugt werden, mit Stickstoff der atmosphärischen Luft reagieren und ^{14}C in einer Kernreaktion bilden. Dieses oxidiert rasch zu Kohlendioxid ($^{14}\text{CO}_2$) und vermischt sich relativ schnell mit dem in der Atmosphäre vorhandenen natürlichen Kohlendioxid. Die Produktion von etwa zwei radioaktiven Kohlenstoffatomen pro Sekunde und Qua-

dratzentimeter (Masarik und Beer 2009) unterstützt den globalen Vorrat an Radio- kohlenstoff und balanciert den ständigen Zerfall des Atoms aus. Damit wird ein praktisch stabiler Zustand aufrechterhalten, ein Gleichgewicht im atmosphärischen $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis, wobei auf ein ^{14}C -Atom etwa eine Billion ^{12}C -Atome kommen. Ein unvorstellbar kleines Verhältnis! Die Photosynthese stellt sicher, dass das Kohlendioxid aus der Atmosphäre, welches dieses $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis trägt, in die organische Materie von Pflanzen und von da über die Nahrungskette in tierisches Gewebe eingebaut wird. Das Gleichgewicht zwischen dem ^{14}C -Anteil eines Lebewesens und der Konzentration des Atoms in der Atmosphäre wird aufrechterhalten, solange ein aktiver Austausch von Kohlestoff besteht, das heisst solange die Pflanze oder das Tier lebt. Der «Nullpunkt» einer Datierung ist in dem Moment anzusetzen, wenn das Gleichgewicht unterbrochen ist, also zum Zeitpunkt des Todes des Tiers beziehungsweise des Absterbens der Pflanze. Bei Bäumen ist in dem Moment auch die Bildung von Baumringen abgeschlossen, was für die Verbindung einer auf der Analyse der Baumringe basierenden Datierung mit der ^{14}C -Datierung von Bedeutung ist. Die «Radiokarbon-Uhr» misst nun den Ablauf der Zeit im Einklang mit dem Zerfall des radioaktiven ^{14}C -Atoms und zwar gesetzmässig: Alle 5700 Jahre halbiert sich die Ausgangsaktivität und damit auch das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des Materials. Messungen des verbleibenden $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses erlauben es, die Zeit zu bestimmen, welche seit dem Moment vergangen ist, in dem das Gleichgewicht unterbrochen wurde.

Als Libby und seine Mitarbeiter die Grundlage für diese Methode schufen (Arnold und Libby 1949) gingen sie von der Annahme einer bekannten und konstanten Ausgangsaktivität der Atmosphäre aus. Ihre Messungen an zeitgenössischem organischem Material ergab einen Wert von 10.5 cpm (Zerfälle pro Minute) per Gramm Kohlenstoff (Anderson et al. 1947; Anderson und Libby 1951).

Zur Zeit von Libby und Anderson wurde für die ^{14}C -Halbwertszeit ein Wert von 5568+/-30 Jahren (Arnold und Libby 1951) angenommen. Es zeigte sich jedoch, dass dieser Wert korrigiert werden musste. Die heute akzeptierte Halbwertszeit ist länger und umfasst 5700 Jahre. Auch die ^{14}C -Konzentration in Atmosphäre und Biosphäre ist nicht konstant, was erhebliche Konsequenzen für die Möglichkeiten der Radiokarbon-Datierung hat. Die Korrektur der Halbwertszeit auf 5700 Jahre lässt sich leicht bewerkstelligen, dagegen wirkt sich die Variabilität des atmosphärischen ^{14}C -Gehalts direkt auf die Genauigkeit der radioaktiven Uhr aus. Die Schwankungen des ^{14}C -Gehalts gehen auf natürliche Prozesse und, für die jüngste Zeit, auf menschliche Einflüsse auf die Erdatmosphäre zurück. Die Produktionsra-

te von ^{14}C in der Atmosphäre hängt von der Stärke des geomagnetischen Felds ab, welches die kosmische Strahlung moduliert, die die Erdatmosphäre erreicht. Dieser Schutzschild variiert im Einklang mit der Stärke des magnetischen Dipols, also des die Erde umgebenden Magnetfelds (Masarik und Beer 2009). Auch die Sonne trägt mit ihrem Magnetfeld zu einer Abschirmung der Intensität der kosmischen Strahlung auf der Erde bei. Eruptionen während aktiver Phasen der Sonne, die sich an einer erhöhten Zahl von Sonnenflecken zeigen, verstärken diesen Schirmeffekt zusätzlich. Mit geringer Sonnenaktivität, das heisst wenn wenige Sonnenflecken auftreten, fällt dieser Effekt weg. Die kosmische Strahlung wird weniger stark zurückgehalten, sodass während solcher Zeitabschnitte die Produktionsrate von ^{14}C stark ansteigt.

Die Wirkung der variablen Produktionsrate wird zusätzlich durch den Transport und die Speicherung des ^{14}C -Isotops im globalen Kohlenstoffzyklus verkompliziert. Die grösste Speicherstätte für ^{14}C ist der Ozean. Die Weltmeere enthalten mehr als 70 Mal die Menge des in Atmosphäre oder Biosphäre gespeicherten Kohlenstoffs. Grosse Massen von Wasser mit darin aufgelöstem Kohlendioxid sind für Jahrhunderte in den Tiefen des Ozeans gefangen. Wenn diese Wassermassen aufsteigen, wird «älteres» Kohlendioxid, das heisst Moleküle, welche weniger ^{14}C enthalten, in die Atmosphäre abgegeben. Damit wird auch die Atmosphäre insgesamt «älter». Dies zeigt etwa die Tatsache, dass zwischen dem ^{14}C -Gehalt der nördlichen und der südlichen Hemisphäre ein kleiner Unterschied besteht: Auf der südlichen Halbkugel ist die Landmasse kleiner im Verhältnis zur Wassermasse, zudem sind die Ozeane tiefer und enthalten mehr «altes» Wasser. Die atmosphärische ^{14}C -Konzentration ist deshalb auf der Südhalbkugel niedriger als auf der Nordhalbkugel, was einem Unterschied im $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von 5 Promillen entspricht und sich in einem Altersunterschied von etwa 40 ^{14}C -Jahren ausdrückt.

Zu diesen Einflüssen tritt schliesslich menschlicher Einfluss hinzu. Die ^{14}C -Signatur der Atmosphäre verändert sich seit der Industrialisierung, indem altes (das heisst ^{14}C -freies) Kohlendioxid aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen freigesetzt wird und sich mit dem natürlich produziertem ^{14}C vermischt (sogenannter Suess-Effekt, Suess 1955). Zudem haben die atmosphärischen Atomtests der Jahre 1950–1963 einen Überfluss an ^{14}C in der Atmosphäre hinterlassen, welcher bis heute bestehen blieb. Für einige Jahrzehnte hat dieser sogenannte Kernwaffeneffekt (Bomb Peak) den Anstieg von altem CO_2 in der Atmosphäre verschleiert, doch ist dieser Effekt, wegen des von Suess beschriebenen Vorgangs, jetzt am Verschwinden.

Kalibrierung

Die Messung des ^{14}C -Alters basiert auf der Bestimmung des $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses einer Probensubstanz. Dieses muss in Kalenderjahre umgerechnet, das heisst kalibriert werden. Zur Kalibrierung dienen die Daten von ^{14}C -Konzentrationen, welche aus Materialien mit bekanntem Alter stammen. Für die vergangenen ca. 13 000 Jahre stehen hierfür Chronologien zur Verfügung, die auf der Zählung von Baumringen basieren. Für die Zeit davor, bis zu einem Zeitraum von 50 000 Jahren, werden Korallen und Sedimente von Seen herangezogen (Reimer et al. 2013). Die Forschung arbeitet intensiv sowohl an der Verbesserung dieser Kalibrierungskurve wie auch an ihrer Erweiterung in die Vergangenheit. In den letzten 30 Jahren wurden verschiedene Kalibrierungsprogramme entwickelt, die die Darstellung von absoluten, kalendarischen Altern erlauben (vgl. die Zusammenfassung in Hajdas 2014). Grundsätzlich wird durch die Kalibrierung bestimmt, wann ein organisches Material entstanden sein muss, damit es heute die gemessene $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Signatur bekommt. Die Umrechnung der Radiokarbon-Alter in Kalenderalter ist aber nicht unbedingt eindeutig. In bestimmten Zeitbereichen kann es in verschiedenen Abschnitten der Kalibrierungskurve zu Übereinstimmungen kommen. Diese Problematik zweideutiger Kalibrierungen ist häufig ein entscheidendes Argument in der Auseinandersetzung um den Nutzen der Datierung historischer Objekte. Verbesserte und hoch aufgelöste Kalibrierungskurven sind also Voraussetzung, um Objekte wie die Berner Handfeste anzugehen (Wacker et al. in diesem Band). Sie lassen sich allerdings nur mit beträchtlichem Aufwand herstellen; ihre Anwendung ist deshalb zurzeit noch auf herausragende Einzelfälle beschränkt. Trotzdem gibt es eine zunehmende Zahl von Untersuchungen zur hochauflösenden Kalibrierungskurve (Miyake et al. 2017), welche annehmen lassen, dass sich in Zukunft die Radiokarbon-Datierung zahlreicher historischer Objekte verbessern lässt.

Vorbereitung der Proben

Die für die Radiokarbon-Datierung benötigten Proben müssen Kohlenstoff beinhalten, der mit dem CO_2 der Atmosphäre irgendwann einmal im Gleichgewicht gestanden hat. In den meisten Fällen wird für die Analyse direkt auf den orga-

nischen Kohlenstoff zugegriffen, aber auch in mineralische Strukturen eingebauter Kohlenstoff – etwa Kalziumkarbonat, Aragonit oder der in Knochen vorhandene Apatit (Hydroxylapatit) – kann für die Datierung genutzt werden. Mit der ^{14}C -Methode datierte Objekte des kulturellen Erbes sind in der Regel aus Papier, Pergament, Textilien, Holz oder Elfenbein. In einem ersten Schritt werden alle diese Materialien so gereinigt, dass nur der ursprüngliche Kohlenstoff übrigbleibt. In den meisten Fällen ist dafür eine mechanische und chemische Behandlung nötig.

Zuallererst werden die Objekte mit Lösungsmittel behandelt. Waschungen mit Chloroform, Hexan, Aceton und Ethanol entfernen Wachs, Öle oder Stoffe, welche zur Erhaltung der Objekte eingesetzt worden sein könnten. Derartige Verunreinigungen würden das Radiokarbon-Alter des Probenmaterials natürlich verfälschen. Seit neustem wird dieser Prozess überwacht, indem die Objekte in einem FTIR Spektrometer – einem Gerät, das Verunreinigungen anzeigt – geprüft werden (Liccioli et al. 2017). Als Nächstes wird das Material mit Säuren und Basen gewaschen, um Kohlenstoff und organische Reste zu entfernen, die aus dem Zerfall organischer Substanzen herrühren könnten, mit denen die Probe während der Lagerung in Kontakt gestanden haben könnten; zum Beispiel Huminsäuren im Boden, in dem das Material gefunden wurde (Hajdas 2008). Im letzten Schritt wird die gereinigte Probe getrocknet. Ein Teil der Probe, der dem Gewicht eines Milligramms Kohlestoff entspricht, wird verbrannt und das entstandene CO_2 wird in einem letzten Schritt zu Graphit reduziert. Dieses Material wird dann mit der AMS-Technik am MICADAS-System des Labors für Ionenstrahlphysik der ETH Zürich (LIP) (Signal et al. 2007) analysiert und das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis bestimmt.

Bundesbrief und Thuner Handfeste: Die Radiokarbon-Datierung von zwei mittelalterlichen Dokumenten der Schweiz

Die 700-Jahr-Feier der Eidgenossenschaft 1991 ging mit einer historischen Debatte einher, die auch die Frage der Echtheit des auf Anfang August 1291 datierten Bundesbriefs von Uri, Schwyz und Unterwalden aufwarf (Sablonier 1993). Als erstes Dokument der Schweiz überhaupt wurde die Urkunde auf Initiative des Schweizer Fernsehens einer Datierung mit der Radiokarbon-Methode unterzogen. Die Proben wurden im damaligen Bundesbriefarchiv (heute Bundesbriefmuseum)

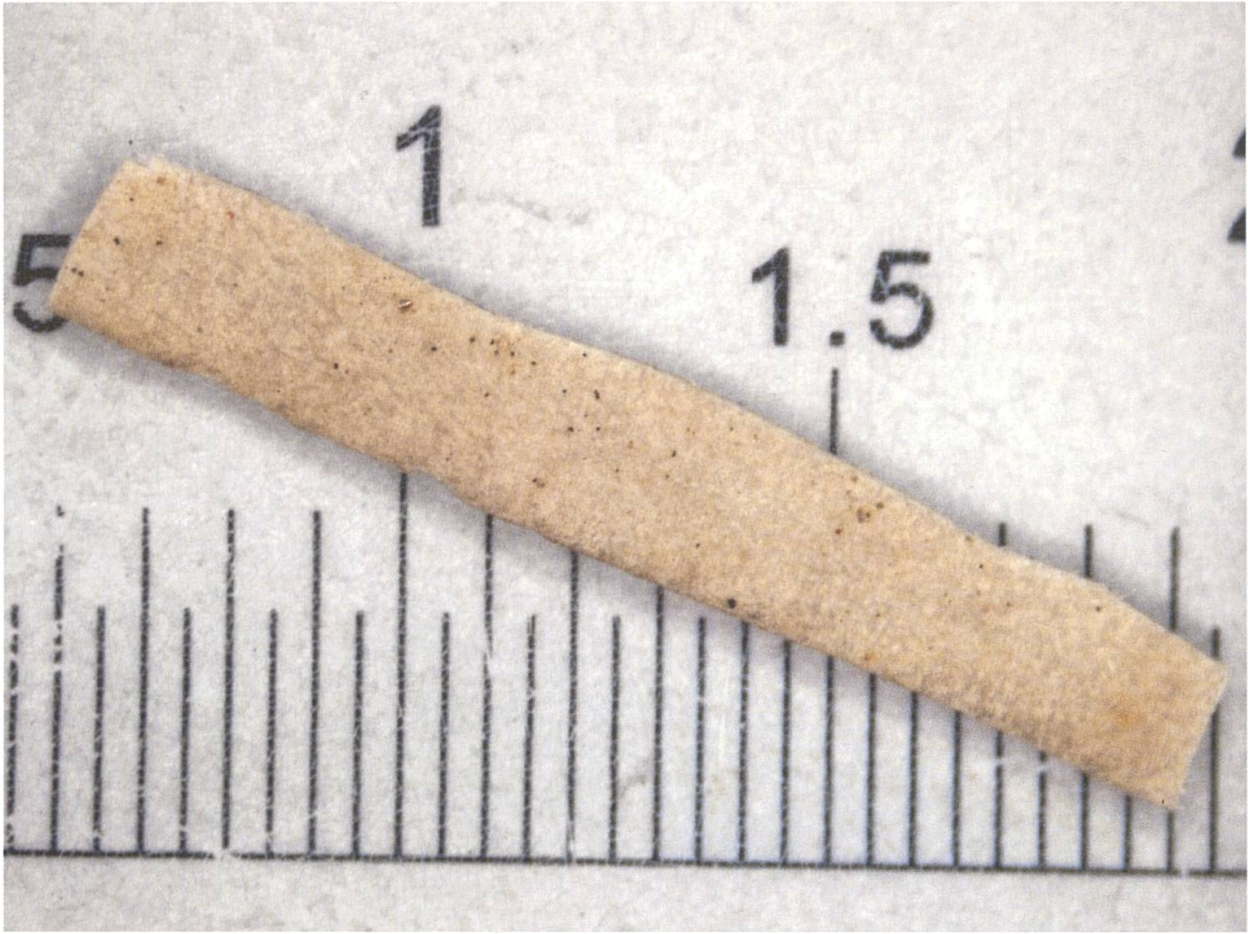
entnommen. Alle Schritte wurden von den Verantwortlichen der Sendung «Menschen, Technik, Wissenschaft» (MTW) dokumentiert, wo die Resultate am 5. Juni 1991 schliesslich präsentiert wurden.

Das Pergamentblatt, auf dem der Bündnisvertrag geschrieben steht, ist 32×20 cm gross. Drei Schnipsel mit einer totalen Masse von 12.1 mg wurden vom unteren Teil des Dokuments abgeschnitten. Der Ort der Entnahme ist nicht sichtbar, da die Proben an einer Stelle entnommen wurden, die von der Plicca – dem Umbug unten am Pergamentblatt, an dem die Siegel befestigt sind – verdeckt sind. Diese Proben wurden gereinigt (Hajdas et al. 2004) und an der EN-Tandem AMS-Anlage des LIP datiert. Untersucht wurden drei separate Proben, die alle ein konsistentes Radiokarbon-Alter mit einem Mittelwert von 700 ± 35 BP¹ ergaben (Wölfli und Bonani 1992). Nach der Kalibrierung konnte mit einer Sicherheit von 95.4 Prozent (2s-Konfidenz-Intervall) der Zeitbereich angegeben werden, in dem das untersuchte Pergament entstanden sein muss. Es ergaben sich zwei Zeitintervalle, nämlich der Zeitraum 1262 bis 1305 AD einerseits sowie der Zeitraum 1364–1385 AD andererseits. Eine späte Herstellung des Bundesbriefs auf einem im dritten Drittel des 14. Jahrhunderts gewonnenen Pergament musste also in Betracht gezogen werden. Es blieben deshalb Zweifel ob der Authentizität des Objekts. Der Rest der Probe, die der Analyse von 1991 zugrunde lag, wurde im Archiv des LIP eingelagert.

2017 führten wir mit den neuen, verfeinerten Techniken und hoch aufgelösten Kalibrierungskurven eine neue Analyse dieser Probe durch (Abb. 1), und zwar in einer speziellen Messanlage, mit der auch eine Hochpräzisionsanalyse von Proben der Thuner Handfeste versucht werden sollte.

Im Nachgang der lebhaften Diskussionen während des Kolloquiums zur Berner Handfeste am 13. Januar 2017 wurde, auf Initiative von Frau Anne-Marie Dubler und mit der grosszügigen Bewilligung der Bürgergemeinde Thun, Trägerin des Bürgerarchivs (BAT), die Handfeste von Thun mit der Radiokarbon-Methode datiert (siehe Beitrag von Anne-Marie Dubler in diesem Band). Dem im Bürgerarchiv Thun aufbewahrten Dokument wurden kleinste Stücke von Pergament und Wachs entnommen. Die Proben des Pergaments und der Seide enthielten genügend Material, um sie in Teilproben aufzutrennen und diese einzeln zu analysieren (Abb. 2).

Zur Reinigung der Proben wurde ein ABA (Säure-Basen-Säure)-Verfahren (Hajdas et al. 2004) eingesetzt, das 1999 am ETH Labor als Standardprozedur eingeführt wurde, für die 1991 präparierten Proben des Pergaments des Bundesbriefs also noch nicht zur Verfügung gestanden hatte (siehe Vorbereitung der Proben).



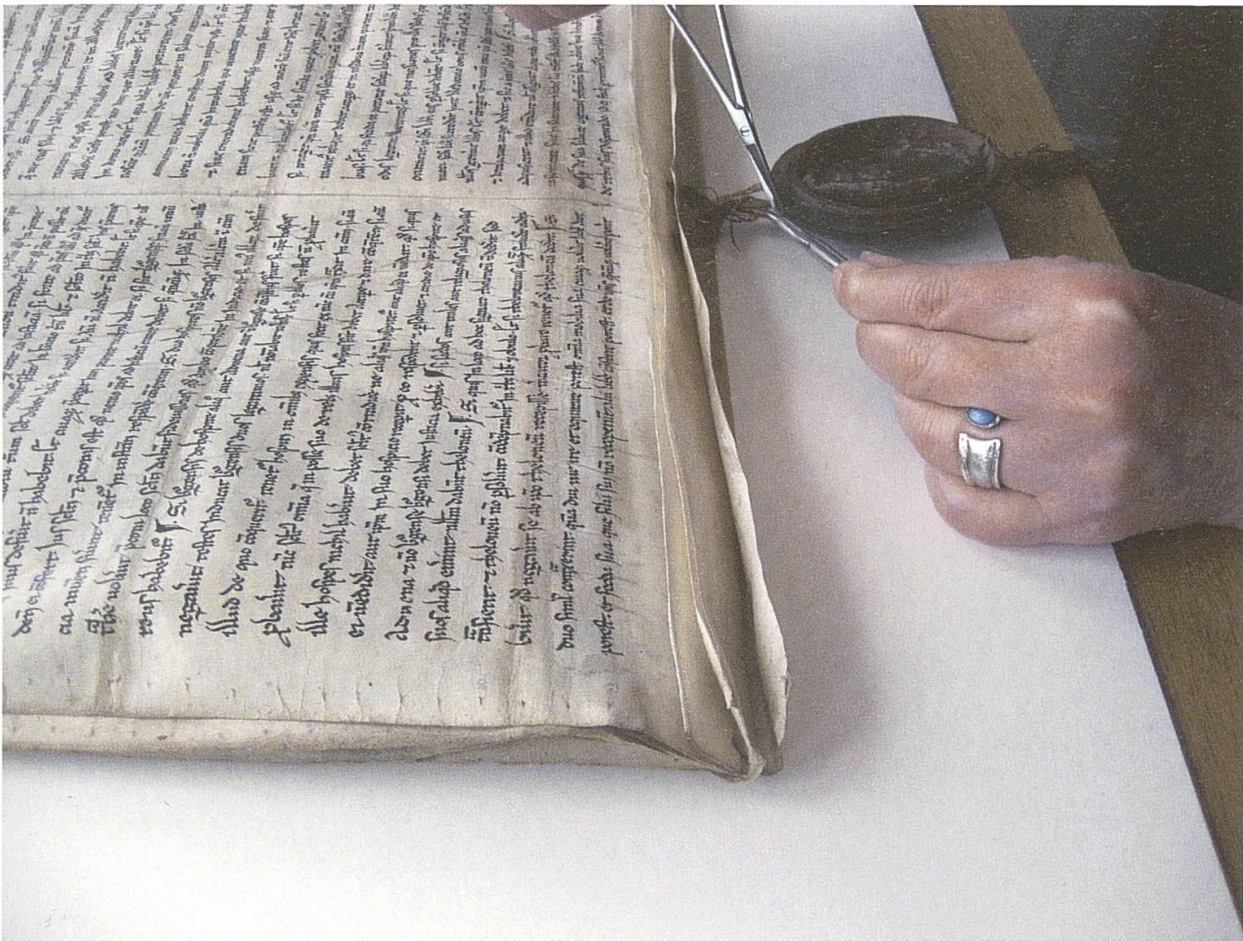


Abb. 1: Rest der 1991 analysierten und im Archiv des ETH-Labors aufbewahrten Probe des Bundesbriefs. Das Bild der Probe wurde 2017 vor der Vorbereitung und der AMS-Analyse aufgenommen.

Abb. 2: Probeentnahme von Seide aus der Siegelschnur der Thuner Handfeste.

Resultate und Diskussion

Tabelle 1 fasst die Resultate der AMS-Analyse zusammen. Sie zeigt die Werte der in den Proben verbleibenden ^{14}C -Konzentration im Verhältnis zu der ^{14}C -Konzentration im Referenzjahr 1950, dem Startpunkt der Radiokarbon-Datierungsmethode, die sogenannte Fraction Modern ($F^{14}\text{C}$) und die dazugehörigen Radiokarbon-Alter (^{14}C age BP), die auf der Basis dieser Konzentration berechnet wurden. Die Radiokarbon-Alter wurden anschliessend mit dem OxCal Kalibrierungsprogramm (Ramsey und Lee 2013) sowie dem INTCAL13 Kalibrierungsdatensatz (Reimer et al. 2013) kalibriert, das heisst in Kalenderalter umgerechnet.

| Lab Number | Bezeichnung | Alter / BP | 1σ -Fehler | $\delta^{13}\text{C}$ | C/N |
|--------------------------------|-------------|------------|-------------------|-----------------------|-----|
| Bundesbrief | | | | | |
| ETH-7804-1 | Pergament | 706 | 47 | | n/a |
| ETH-7804-2 | Pergament | 683 | 45 | | n/a |
| ETH-7804-3 | Pergament | 714 | 45 | | n/a |
| ETH-79038 | Pergament | 745 | 10 | | 3.3 |
| Mittelwert | | 739 | 10 | | |
| Thuner Handfeste | | | | | |
| ETH-78937.1.1 | Pergament | 832 | 10 | -20.1 | 3.3 |
| ETH-78937.1.2 | Pergament | 862 | 10 | -20.7 | 3.3 |
| ETH-78937.1.3 | Pergament | 841 | 11 | -23.3 | 3.3 |
| ETH-78937.3.1 | Pergament | 857 | 10 | -15.3 | 3.2 |
| ETH-78937.3.2 | Pergament | 852 | 10 | -20.6 | 3.2 |
| ETH-78937.3.3 | Pergament | 829 | 10 | -21.2 | 3.2 |
| ETH-78937.3.4 | Pergament | 845 | 10 | -20.3 | 3.2 |
| ETH-78937.4.1 | Pergament | 829 | 11 | -21.9 | 3.2 |
| ETH-78937.4.2 | Pergament | 830 | 11 | -22.9 | 3.2 |
| ETH-78937.4.3 | Pergament | 833 | 11 | -22.8 | 3.2 |
| Mittelwert #.1, #.3, #4 | | 839 | 10 | | |
| ETH-78937.2.1 | Pergament | 815 | 10 | -16.8 | 3.2 |
| ETH-78937.2.2 | Pergament | 785 | 11 | -10.4 | 3.2 |
| ETH-78937.2.3 | Pergament | 808 | 10 | -11.8 | 3.2 |
| ETH-78937.3.1 | Pergament | 857 | 10 | -15.3 | 3.2 |

| | | | | | |
|-------------------------|-------------|------------|-----------|-------|-----|
| Mittelwert total | | 832 | 10 | | |
| ETH-78938.1.1 | Seidenfäden | 802 | 11 | -21.6 | 3.1 |
| ETH-78938.2.1 | Seidenfäden | 821 | 11 | -22.1 | 3.1 |
| ETH-78938.3.1 | Seidenfäden | 811 | 11 | -23.3 | 3.1 |
| Mittelwert | | 811 | 10 | | |

Tabelle 1: Ergebnisse der Radiokohlenstoffdatierung von Bundesbrief und Thuner Handfeste.

Die Analyse des 1991 entnommenen, archivierten Fragments des Bundesbriefs ergibt ein Radiokarbon-Alter 745 ± 10 BP. Dies bestätigt auf eindrückliche Weise zunächst die Resultate von 1991 (Wölfli und Bonani 1992). Diese Übereinstimmung ist umso befriedigender, als die AMS-Technik in den vergangenen 20 Jahren stark weiterentwickelt wurde und heutzutage wesentlich genauere Messungen zulässt. Die archivierte Probe wurde mit den Lösungsmitteln behandelt, welche 1991 noch nicht zur Reinigung von Probenmaterialien eingesetzt wurden. Da die Radiokarbon-Alter der neuen Analyse mit derjenigen der drei 1991 geprüften Proben übereinstimmen, konnten nun die Resultate von allen vier Proben (drei von 1991 und eine von 2017) kombiniert werden. Der mit der Unsicherheit der Messresultate gewichtete Mittelwert der vier Proben ergibt einen Wert von 739 ± 10 BP, der damit leicht älter ist als das bislang errechnete mediane Radiokarbon-Alter. Das wichtigste Resultat ist allerdings die Präzision des neuen und des kombinierten Alters, da nun diese neue Zeitspanne eine weit präzisere Lokalisation auf der Kalibrierungskurve ermöglicht: Die Neudatierung schliesst die Möglichkeit einer späteren Entstehung des Pergaments des Bundesbriefs endgültig aus. Das neue kalibrierte Datum zeigt, dass das Tier, dessen Haut zum Pergament verarbeitet wurde, mit 95.4 Prozent Wahrscheinlichkeit irgendwann zwischen 1264 und 1282 AD lebte und starb (Abb. 3).

Diese Reduktion der kalendarischen Bandbreite von zwei möglichen Intervallen (1265–1305, 1364–1385 AD) im Jahr 1991 zu einem einzigen, nur 18 Jahre umfassenden Intervall ist sowohl aus Sicht der mit der ^{14}C -Methode arbeitenden Naturwissenschaftler wie aus Sicht der historischen Quellenkritik von hohem Interesse. Zwar kann die Radiokarbon-Datierung keine historischen Fragen lösen; sie kann kein Datum liefern, welches den effektiven Zeitpunkt der Beschriftung des Pergaments nennt. Es zeigt aber, dass das Pergament als Trägermaterial der Bündnisurkunde höchstens 30 Jahre vor dem in der Urkunde genannten Datum von Anfang August 1291 gewonnen wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, dass Pergamentblätter sehr lange aufbewahrt wurden. Mittelalterliche Urkunden wurden häufig auf alte

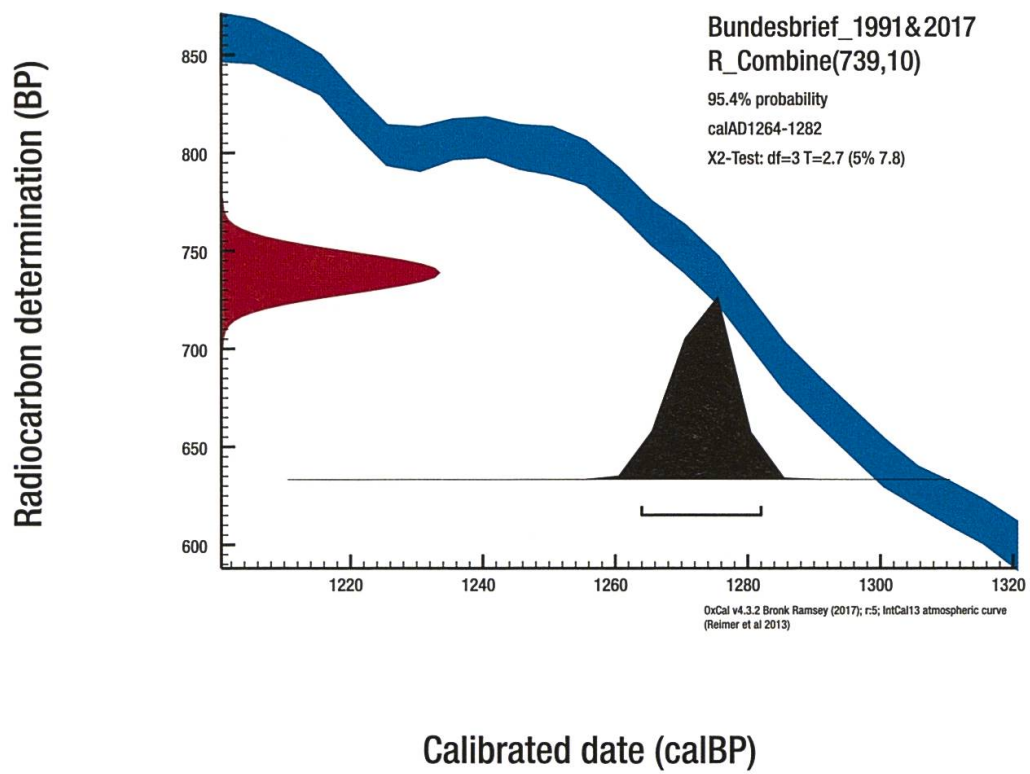


Abb. 3: Kalibrierung der kombinierten Ergebnisse von Bundesbrief-Fragmente, die 1991 und 2017 beprobt wurden.

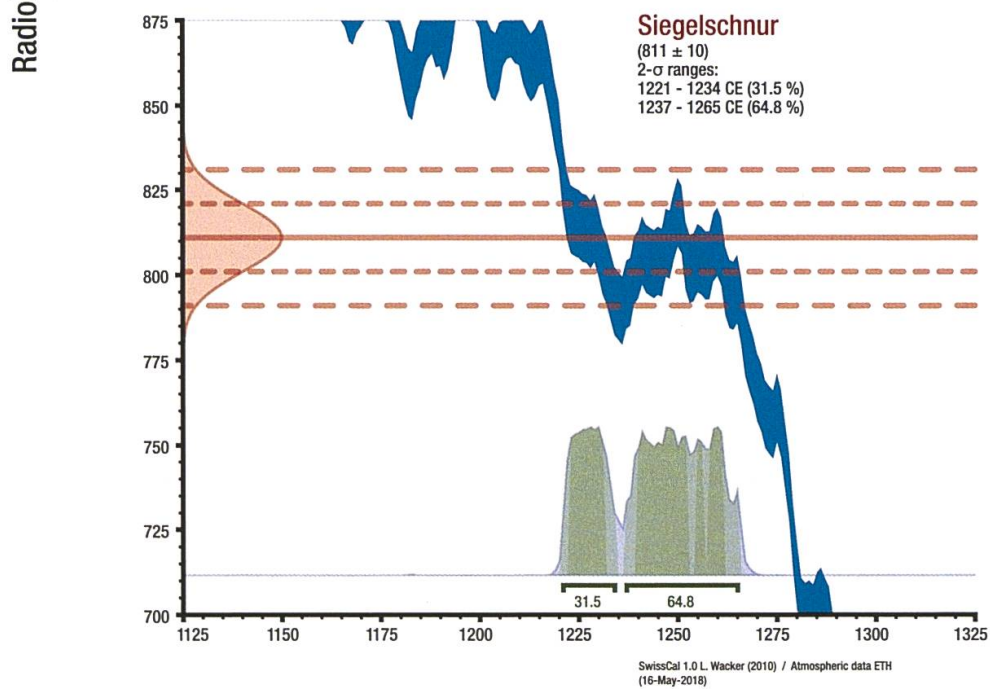
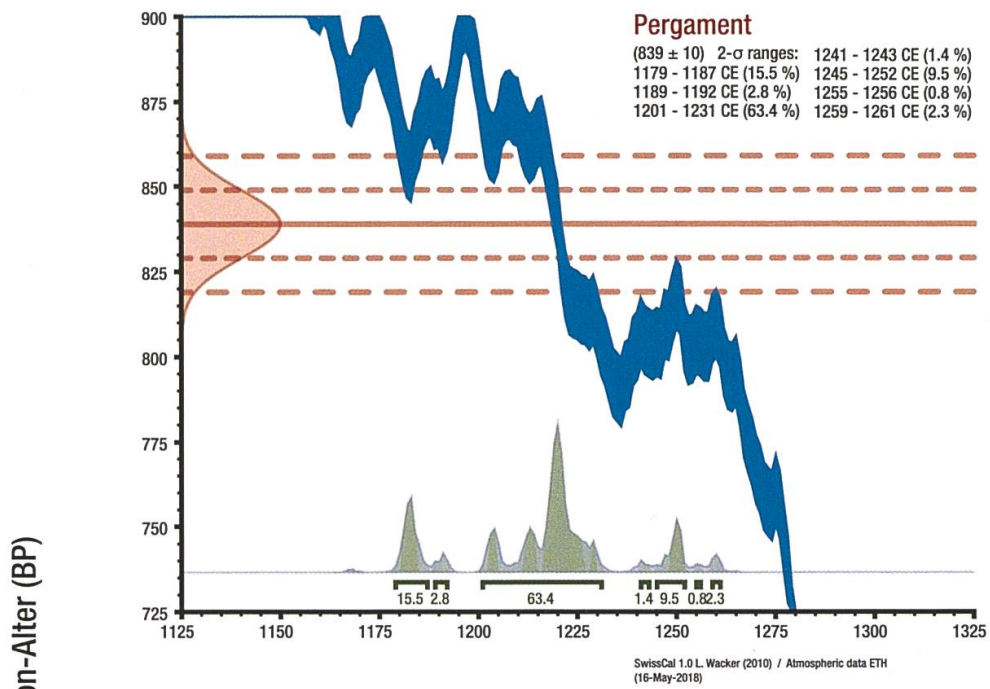
oder auch wieder verwendete Pergamente geschrieben (Sablonier 1993; Beitrag von Marita Blattmann in diesem Band). Ob dies beim Bundesbrief der Fall war, könnte allenfalls mithilfe einer IR-Spektrometrie oder einer multispektralen Bildanalyse getestet werden, die erfolgreich beim sogenannte Archimedes Palimpsest angewandt wurde (Easton et al. 2010). Zudem wurden die ebenfalls pergamentenen Siegelbänder bislang nicht datiert; eine neue ¹⁴C-Analyse dieser Stücke würde wohl ebenfalls zusätzliche Informationen liefern.

Die Thuner Handfeste

Das reichliche Material, das vom Pergament der Handfeste von Thun gewonnen werden konnte, ermöglichte mehrfache Analysen und eine umfassende statistische Auswertung der erhaltenen Daten. Die Teilproben des Pergaments 78937.1, 78937.3 und 78937.4 ergaben sehr kohärente ¹⁴C-Alter. Die dritte Teilprobe 78937.2 zeigte eine zu grosse Streuung der Resultate, ein leicht jüngeres ¹⁴C-Alter und einen deutlich unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Die Ursache hierfür kann nicht angegeben werden, es könnte aber eine nicht vollständige Entfernung von Verunreinigungen bei der Probenaufarbeitung für diese Unstimmigkeit verantwortlich sein. Es ist deshalb sinnvoll, nur die neun Analysen der Teilproben #.1, #.3 und #.4, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte kleiner als -20 Promille aufweisen, zur Bildung eines Mittelwertes heranzuziehen. Somit ergibt sich ein mittleres Radiokarbon-Alter für das Pergament von 839 ± 10 BP (Abb. 4). Auch wenn die Reproduzierbarkeit der Messungen eine kleinere Messunsicherheit nahelegen, haben wir uns entschlossen, den Wert von 10 Jahren als Messunsicherheit anzunehmen. Nimmt man alle Messresultate zusammen, so ergibt sich ein Mittelwert von 832 ± 10 BP, der nur unwesentlich vom ersten Wert abweicht und innerhalb der erhaltenen Fehlertoleranz liegt.

Die Seide der Siegelschnur wurde ebenfalls in drei Teilproben analysiert. Die Radiokarbon-Alter waren kohärent und wurden zum Alter 811 ± 10 BP zusammengefasst (Abb. 5). Im Kontext der Diskussion um die Berner Handfeste von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass dieses Radiokarbon-Alter sehr nahe demjenigen der auf 809 ± 8 BP datierten seidenen Siegelschnur der Berner Handfeste liegt (Wacker et al. in diesem Band).

Die kalibrierten Alter von Pergament und Seide werden in Abbildung 4 und 5 gezeigt. Das Pergament fällt in das sogenannte Altersplateau und ergibt damit



Kalenderalter (AD)

Abb. 4: Kalibrierung des Radiokohlenstoffalters des Pergaments der Thuner Handfeste.

Abb. 5: Kalibrierung des Radiokohlenstoffalters der seidenen Siegelschnur der Thuner Handfeste.

multiple Altersintervalle zwischen 1179 und 1261 AD. Das kalibrierte Alter der Seidenschnur liegt zwischen 1221 und 1265 AD. Die erhaltenen Resultate sind in eindrucksvoller Weise im Einklang mit den historischen Fakten und können so als Bestätigung des methodischen Ansatzes angesehen werden.

Zusammenfassung

Die Radiokarbon-Datierung kann erfolgreich für mittelalterliche Objekte von historischer Bedeutung eingesetzt werden. Die Präzision der Altersbestimmung hängt von der Chronologie der Kalibrierungskurve ab. Zwar muss betont werden, dass so gewonnene Daten nur Informationen über die Zeit liefern können, in der das Trägermaterial geformt wurde. Die Radiokarbon-Analyse kann deshalb weder die Echtheit eines Untersuchungsobjekts anzeigen noch den Zeitpunkt der schöpferischen Leistung – etwa der Beschriftung einer Urkunde – bestimmen.

Das präzisierte, neue Radiokarbon-Alter des für den Bundesbrief gebrauchten Pergaments ist leicht älter als die Datierung der Bündnisurkunde auf das Jahr 1291. Pergament und Siegelschnur der Thuner Handfeste sind kohärent mit dem historischen Hintergrund und zeigen eine hohe Übereinstimmung mit dem Radiokarbon-Alter der Siegelschnur der Berner Handfeste, deren Seide gemäss kalibriertem Alter zwischen 1221 und 1265 gewonnen wurde.

Wir danken Mantana Maurer, Laura Hendriks und Maria Belen Röttig für ihre Unterstützung bei der Präparierung der Proben. Die Untersuchung hat wesentlich von den früheren Studien von Dr. Georges Bonani profitiert.

Übersetzung aus dem Englischen:

Regula Schmid

Anmerkungen

- 1 Der Bezugspunkt für Altersangaben BP (Before Present) ist nicht etwa das jeweils aktuelle Jahr, sondern der 1. Januar 1950. 1991 wurde also als nicht-kalibriertes Datum des

Pergaments, auf dem der Bundesbrief geschrieben wurde, das Jahr 1250 plus/minus 35 Jahre bestimmt. Anm. RS.

Literatur

- Anderson EC, and Libby WF. 1951. World-Wide Distribution of Natural Radiocarbon. *Physical Review* 81, 64–69.
- Anderson EC, Libby WF, Weinhouse S, Reid AF, Kirshenbaum AD, and Grosse AV. 1947. Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review* 72, 931–936.
- Arnold JR, and Libby WF. 1949. Age Determinations by Radiocarbon Content – Checks with Samples of Known Age. *Science* 110, 678–680.
- Arnold JR, and Libby WF. 1951. Radiocarbon Dates. *Science* 113, 111–120.
- Bonani G, Ivy S, Wolfli W, Broshi M, Carmi I, and Strugnell J. 1992. Radiocarbon Dating of 14 Dead-Sea-Scrolls. *Radiocarbon* 34, 843–849.
- Broecker W. 2012. The carbon cycle and climate change: memoirs of my 60 years in science. *Geochemical Perspectives* 1, 221.
- Currie LA. 2003. The remarkable metrological history of C-14 dating: from ancient Egyptian artifacts to particles of soot and grains of pollen. *Czechoslovak Journal of Physics* 53, A137–A160.
- Currie LA. 2004. The remarkable metrological history of radiocarbon dating II. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 109, 185–217.
- Damon PE, Donahue DJ, Gore BH, Hatheway AL, Jull AJT, Linick TW, Sercel PJ, Toolin LJ, Bronk CR, Hall ET, Hedges REM, Housley R, Law IA, Perry C, Bonani G, Trumbore S, Woelfli W, Ambers JC, Bowman SGE, Leese MN, and Tite MS. 1989. Radiocarbon Dating of the Shroud of Turin. *Nature* 337, 611–615.
- Easton RL, Knox KT, Christens-Barry WA, Boydston K, Toth MB, Emery D, and Noel W. 2010. Standardized system for multispectral imaging of palimpsests. In «IS&T/SPIE Electronic Imaging», 11. SPIE.
- Hajdas I. 2008. The Radiocarbon dating method and its applications in Quaternary studies. *Quaternary Science Journal - Eiszeitalter und Gegenwart* 57, 2–24.
- Hajdas I. 2014. Radiocarbon. In «Treatise on Geochemistry.», 37–43. Elsevier.
- Hajdas I, Bonani G, Thut H, Leone G, Pfenninger R, and Maden C. 2004. A report on sample preparation at the ETH/PSI AMS facility in Zurich. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 223, 267–271.
- Hajdas I, Cristi C, Bonani G, and Maurer M. 2014. Textiles and Radiocarbon Dating. *Radiocarbon* 56, 637–643.
- Hendriks L, Hajdas I, Ferreira ES, Scherrer NC, Zumbühl S, Küffner M, Wacker L, Synal H-A, and Günther D. 2018. Combined 14 C Analysis of Canvas and Organic Binder for Dating a Painting. *Radiocarbon* 60, 207–218.
- Hendriks L, Hajdas I, McIntyre C, Kuffner M, Scherrer N, and Ferreira E. 2016. Microscale radiocarbon dating of paintings. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 122.
- Huysecom E, Hajdas I, Renold M-A, Synal H-A, and Mayor A. 2017. The «Enhancement» of Cultural Heritage by AMS Dating: Ethical Questions and Practical Proposals. *Radiocarbon* 59, 559–563.
- Krzemnicki MS, and Hajdas I. 2013. Age Determination of Pearls: A New Approach for Pearl Testing and Identification. *Radiocarbon* 55, 1801–1809.
- Libby WF. 1946. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review* 69, 671–672.
- Liccioli L, Fedi M, Carraresi L, and Mando PA. 2017. Characterization of the Chloroform-Based Pretreatment Method for C-14 Dating

- of Restored Wooden Samples. *Radiocarbon* 59, 757–764.
- Masarik J, and Beer J. 2009. An updated simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114.
- Miyake F, Masuda K, Nakamura T, Kimura K, Hakozaiki M, Jull AJT, Lange TE, Cruz R, Panyushkina IP, Baisan C, and Salzer MW. 2017. Search for Annual C-14 Excursions in the Past. *Radiocarbon* 59, 315–320.
- Ramsey CB, and Lee S. 2013. Recent and Planned Developments of the Program Oxcal. *Radiocarbon* 55, 720–730.
- Reimer P, Brown T, and Reimer R. 2004. Discussion: Reporting and calibration of post-bomb C-14 data. *Radiocarbon* 46, 1299–1304.
- Reimer PJ, Bard E, Bayliss A, Beck JW, Blackwell PG, Ramsey CB, Buck CE, Cheng H, Edwards RL, Friedrich M, Grootes PM, Guilderson TP, Hafliðason H, Hajdas I, Hatté C, Heaton TJ, Hoffmann DL, Hogg AG, Hughen KA, Kaiser KF, Kromer B, Manning SW, Niu M, Reimer RW, Richards DA, Scott EM, Southon JR, Staff RA, Turney CSM, and van der Plicht J. 2013. Intcal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years Cal Bp. *Radiocarbon* 55, 1869–1887.
- Rubén S, and Kamen MD. 1940. Radioactive carbon of long half-life. *Physical Review* 57, 549.
- Sablonier R. 1993. Der Bundesbrief von 1291: eine Fälschung? Perspektiven einer ungewohnten Diskussion. *Mitteilungen des historischen Vereins des Kantons Schwyz* 85, 13–26.
- Stuiver M, and Polach HA. 1977. Reporting of C-14 Data – Discussion. *Radiocarbon* 19, 355–363.
- Suess HE. 1955. Radiocarbon Concentration in Modern Wood. *Science* 122, 415–417.
- Synal HA, Stocker M, and Suter M. 2007. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 259, 7–13.
- Wölfli W, and Bonani G. 1992. Datierung des Bundesbriefes mit der Radiokarbonmethode. *Mitteilungen des historischen Vereins des Kantons Schwyz* 84, 27–32.