

Samenvatting

Radiokoolstofdatering van antropogene kalkmortels werd voor het eerst ontwikkeld in de jaren 60 op basis van het feit dat ^{14}C -verval op dezelfde manier zou moeten verlopen als bij levende organismen na hun dood. Deze eerste resultaten waren veelbelovend en de auteurs wezen er al op dat microscopische observaties moesten worden uitgevoerd om de eventuele aanwezigheid van foraminiferen te controleren die het dateringsresultaat zouden kunnen vervalsen, omdat ze van zeer oude carbonaten zijn gemaakt. Foraminiferen en andere carbonaten kunnen aanwezig zijn in antropogene kalkmortels vanwege het mortelvormingsproces en de mogelijke verandering ervan. Om deze specifieke reden zijn sommige dateringen succesvol geweest, maar andere mislukten en het proces blijft dan ingewikkeld en onbetrouwbaar. Referentiematerialen zoals houtskool gedateerd met ^{14}C of dakconstructie die dendrochronologie mogelijk maakt en contextuele informatie zijn nodig om de ^{14}C dateringen die voor een mortelmonster zijn verkregen te bevestigen.

Het hoofddoel van PALc was om de betrouwbaarheid van de radiokoolstofdatering van antropogene kalkmortel te verifiëren door een pre-screeningmethode te ontwikkelen. Om dit doel te bereiken, werd een zorgvuldige karakterisering van de monsters gekoppeld aan de manier waarop de radiokoolstofresultaten overeenkwamen met de veronderstelde historische dateringen of de ^{14}C -datum die was verkregen op organische materialen die in de mortel aanwezig waren. De gebruikte analysemethoden waren complementair voor het verkrijgen van een breed scala aan parameters die karakteristiek zijn voor elk monster. Er werd een karakterisatieprotocol opgezet om te bepalen of een monster geschikt was voor datering of niet door gebruik te maken van de stapsgewijze zure hydrolyse. Dit pre-screening protocol werd geïmplementeerd om zo beknopt en snel mogelijk te zijn door de meest geschikte instrumenten en parameters te selecteren die bepalend zijn voor een succesvolle datering van de monsters. Uiteindelijk zal dit protocol resulteren in een kosten- en tijdsbesparing. De methodologische aanpak van PALc bestaat uit een nauwgezet proces dat begint bij de monsterneming, via de nauwkeurige beschrijving van de monsters met behulp van meerdere analytische technieken, naar de radiokoolstofdatering. Het begint met een macroscopische beschrijving van de mortelmonsters, gevolgd door Fourier getransformeerd infrarood (FTIR) spectroscopie metingen, petrografie op slijpplaatjes en kathodoluminescentie observaties en thermogravimetrische analyse gekoppeld aan dynamische differentiecalorimetrie (TGA/DSC). Waar nodig werden ook andere technieken toegepast, zoals Raman spectroscopie, rasterlektronenmicroscopie gekoppeld aan energiedispersieve röntgenspectroscopie (SEM-EDS) en röntgendiffractiemetingen (XRD). Deze technieken werden toegepast op 48 mortelmonsters afkomstig van 21 locaties in België en in het buitenland. Er werd een grote verscheidenheid aan monsters verwerkt om een reeks parameters te verkrijgen die geschikt zijn voor het vooraf screenen van de meeste soorten monsters in het uiteindelijke protocol. Ze waren samengesteld uit verschillende soorten kalkbindmiddelen (luchthardend en hydraulisch), aggregaten en toeslagstoffen en vertoonden een diversiteit aan fysische eigenschappen met verschillende bewaringstoestanden. Hun herkomst en ouderdom waren ook divers.

Tijdens het literatuuronderzoek zagen we dat de gebruikte terminologie varieerde op basis van het dominante studiegebied van een bepaald artikel of boek. Deze variatie leidde tot onduidelijkheid of verwarring in de definitie van bepaalde woorden of concepten, met name wanneer toegepast op de radiokoolstofdatering van oude mortels. Om dit aan te pakken, wilden

we een uitgebreid overzicht geven van de componenten van kalkmortel en hun mogelijke invloed op radiokoolstofdatering bij gebruik van stapsgewijze zure hydrolyse. We hebben een diagram gemaakt om de verschillende componenten van kalkmortels en de mogelijke fenomenen die het radiokoolstofgehalte zouden kunnen beïnvloeden tijdens de zure reactie die gebruikt wordt om CO_2 te extraheren, samen te vatten. De zes hoofdcategorieën die we definieerden zijn: i) aggregaat; ii) bindmiddel; iii) kalkinsluitels; iv) organisch materiaal; v) verweringscarbonaten; en vi) vertraagde verharding. De anorganische aggregaten werden verder gecategoriseerd in twee typen: inerte aggregaten (voornamelijk silicahoudende aggregaten en kalkhoudende aggregaten), die niet deelnemen aan de chemische reactie tijdens het mortelproductieproces, en reactieve aggregaten (aggregaten die stoffen bevatten die chemisch kunnen reageren met het gebluste kalkbindmiddel en water om calciumsilicaathydraten te vormen). De bindmiddelcategorie werd onderverdeeld in (natuurlijk) hydraulisch bindmiddel en niet-hydraulisch / luchthardend bindmiddel. De kalkinsluitels sensu lato bestaan uit de kalkpitten sensu stricto (volledig verbrande gecarbonateerde kalkinsluitels), onderverbrande gecarbonateerde kalkinsluitels en oververbrande kalkinsluitels. De organische toevoegingen worden geclassificeerd in additieven (voornamelijk vloeistoffen) en hulpstoffen / organische aggregaten. Verouderingsprocessen omvatten fenomenen zoals variatie van omstandigheden, secundaire carbonaten, oplossing/neerslag, invloed van regenwater, grondwater, micro-organismen, enz. Herkristallisatie wordt beschouwd als metastabiele polymorfen van carbonaten die reeds aanwezig waren binnen de structuur van de mortel en die spontaan herkristalliseren in een stabielere vorm of tot een grotere uniforme grootte. In die zin zou herkristallisatie geen invloed moeten hebben op het ^{14}C -gehalte, omdat er geen nieuwe koolstofbron wordt opgenomen in de matrix. Ten slotte is vertraagde verharding afhankelijk van de diepte waarop de mortel werd bemonsterd, de aanwezigheid van niet-gecarbonateerde kalk (portlandiet) of de hydrauliteit van de mortel.

Er werden drie berekeningsmethoden gebruikt om de radiokoolstofbepaling te verkrijgen met behulp van de stapsgewijze zure hydrolyse CO_2 -extractie: een extrapolatiemethode, een statistische extrapolatiemethode en de combinatie van de eerste CO_2 -fracties (1 tot 4%). We beschouwden een datum als correct als ten minste twee van de methoden een vergelijkbare radiokoolstofbepaling opleverden. De meest effectieve pre-screeningstechnieken waren petrografie, FTIR, kathodoluminescentie en thermische analyse (TGA/DSC). De belangrijkste indicatoren zijn:

- **Petrografie:** Aggregaatmineralogie, staat van de kalkpitten en verwerking (oplossing of secundaire carbonaten);
- **FTIR:** Aanwezigheid van aragoniet en andere mineralen/zouten (klei, nitraten, gips) en de relatieve verhouding tussen silicaten en carbonaten;
- **Kathodoluminescentie:** Aanwezigheid van kalksteen, vooral in de poedervormige fractie die wordt gebruikt om de CO_2 te extraheren voor radiokoolstofdatering;
- **Thermische analyse:** Percentage carbonaten en schijnbare hydrauliteitsindex.

Het monster moet worden uitgesloten van radiokoolstofdatering met behulp van stapsgewijze zure hydrolyse als op enig moment tijdens het karakterisatieproces het vermoeden bestaat dat het geen betrouwbare datering zal opleveren.

Ongeveer 33% van de monsters leverde een betrouwbare radiokoolstofdatering op, vaak die met zuivere silicahoudende aggregaten, een hoger koolstofgehalte, aragoniethoudend, met niet-hydraulische eigenschappen, en die geen kalksteenfragmenten en minimale verwerking vertonen. In totaal was 52% van de monsters ongeschikt voor betrouwbare koolstofdatering, vaak door slechte bewaring (uitgeleegd), ongunstige samenstelling (kalkhoudende aggregaten, hydraulische mortels) of door vertraagde verharding. Sommige monsters (8%) leverden betrouwbare dateringen op ondanks de ongunstige omstandigheden, mogelijk door compenserende verschijnselen. Andere monsters (6%) hadden een bewaringstoestand en samenstelling die suggereerden dat ze betrouwbaar zouden moeten zijn voor radiokoolstofdatering, maar hun dateringen vielen buiten het verwachte historische bereik en zouden historische hypotheses in twijfel kunnen trekken.

Trefwoorden:

Antropogene kalkmortels; radiokoolstofdatering; stapsgewijze zure hydrolyse ;petrografie aan de hand van slijpplaatjes ; kathodoluminescentie ; FTIR ; TGA/DSC.