



KONINKLIJK INSTITUUT VOOR HET KUNSTPATRIMONIUM

INSTITUT ROYAL DU PATRIMOINE ARTISTIQUE

RADIOKOOLOSTOF

Een maat voor het verleden

MARK J. Y. VAN STRYDONCK



Brussel

1992

KIKIRPA 1992

RADIOKOOLSTOF
EEN MAAT VOOR HET VERLEDEN

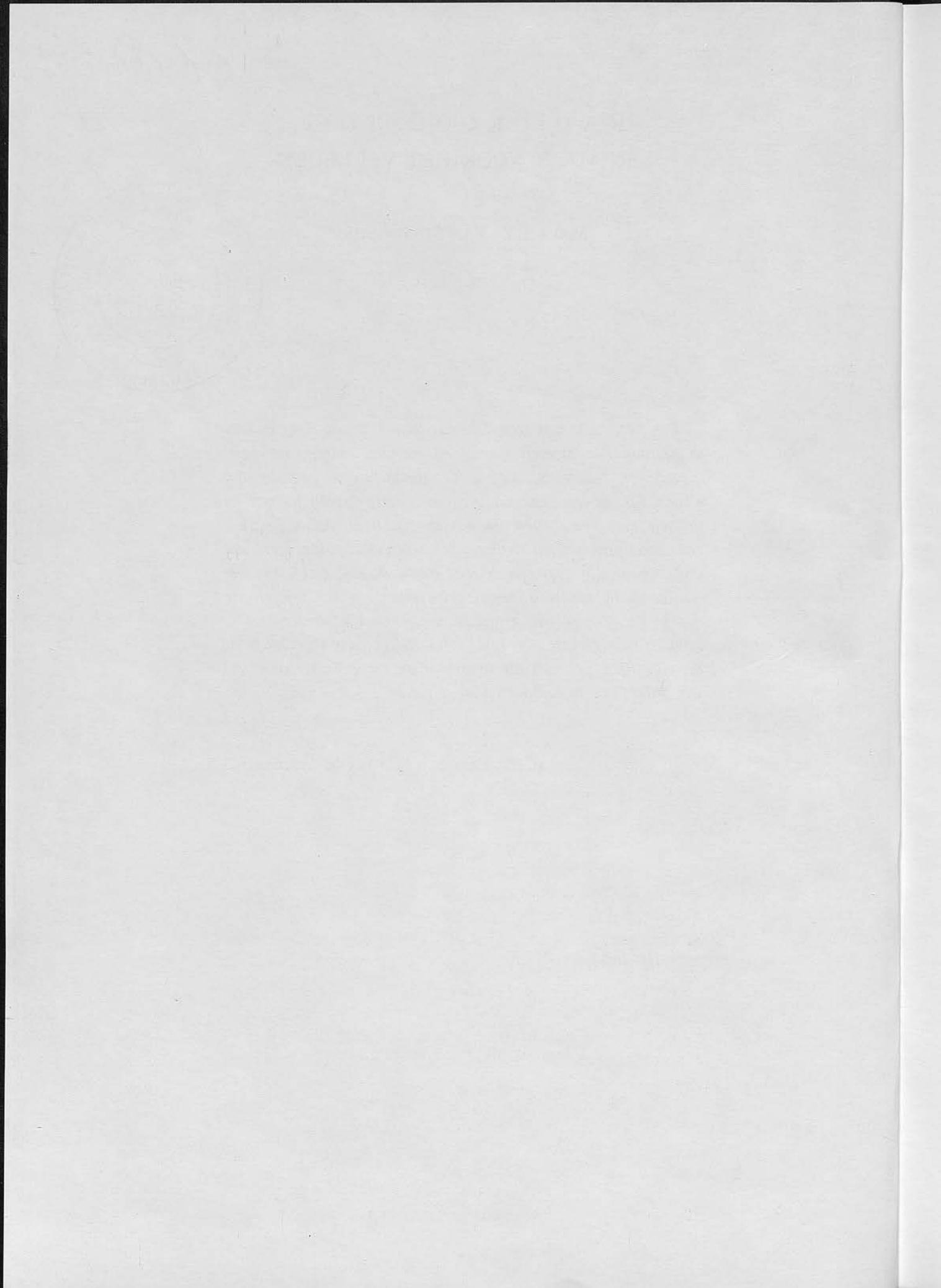
MARK J.Y. VAN STRYDONCK



Een hele zaal van zo'n laboratorium lijkt uit niets anders te bestaan dan stoeten glazen en metalen buizen, retorten, kolven, en leidingen, die in de zonderlingste bochten om elkaar zijn gewrongen. En in deze buizen sist en borrelt en pruttelt het, vloeistoffen en gassen rijzen en dalen, wijzers van meetinstrumenten trillen en beven door krachten die onzichtbaar zijn - kortom de leek meent dat hij getuige is van wat er in heksenketels wordt gebrouwen, en het griezeligste daarbij is nog wel de grote, stalen, kennelijk tonnen-zware, schatkistachtige kist, die in zijn inwendige, dat wij niet zien, de eigenlijke ziel van dit laboratorium bergt: een samenstel van tellers om de radioactiviteit te meten.

(C.W. Ceram in "De Eerste Amerikaan")

voor Herlinde



INLEIDING

De dateringstechnieken in het algemeen en de radio-koolstofdatering (afgekort ook ^{14}C -datering genoemd) in het bijzonder, zijn belangrijke hulpwetenschappen voor de archeologie, de geologie en aanverwante disciplines. Zonder chronologie geen geschiedenis, geen evolutie, enkel een statisch wereldbeeld.

Het onderzoek naar de tijd als raamwerk waaraan men de historische gebeurtenissen kan ophangen is niet nieuw. Het is nauw verbonden met het zoeken naar een juiste maat om de tijd te meten en het opstellen van een zo nauwkeurig mogelijke kalender. Dit zoeken gaat terug tot het begin van onze beschaving. De meeste van de antieke onderzoeken zijn echter meer gebaseerd op religieuze overwegingen dan op wetenschappelijke. Een van de meest merkwaardige uitspraken over de ouderdom van onze planeet in het voor-wetenschappelijk denken komt van Dr. John Lightfoot, Vice-kanselier van de Universiteit van Cambridge, die stelde dat: *"de mens werd geschapen door de Drieëenheid op 23 oktober van het jaar 4004 voor Christus, 's morgens om 9 uur"*.

Het is pas vanaf de 18de eeuw dat men op een meer wetenschappelijke manier gaat omspringen met de begrippen "tijd" en "tijdsduur". De methodes blijven echter nog tot een goed stuk in de twintigste eeuw relatieve methodes, zich baserend op het vergelijken van getuigenissen uit het verleden (bv.: stijlkenmerken van aardewerk in de archeologie, stratigrafie van aardlagen in de geologie).

Sinds de ontwikkeling van de absolute dateringsmethodes weten we dat de aarde ongeveer 4,6 miljard jaar oud is. Enkel de laatste 50.000 jaar hiervan kunnen met behulp van de radiokoolstofmethode gemeten worden. Deze periode is zeker niet de grootste, maar wel de meest onderzochte uit de aardgeschiedenis. Er worden dan ook jaarlijks enkele duizenden dateringen geproduceerd door meer dan honderd laboratoria over de ganse wereld verspreid. Terecht kreeg Dr. Willard "Bill" Libby in 1960, ongeveer 12 jaar nadat er voor het eerst natuurlijk ^{14}C gemeten werd, de Nobelprijs scheikunde voor zijn bijdrage tot de ontwikkeling van deze techniek.

De reden waarom ik, bij de veertigste verjaardag van deze techniek, de idee opvatte om een algemene brochure te

schrijven over de ^{14}C methode is dubbel. Enerzijds zou men verwachten dat een techniek die reeds meerdere decaden bestaat, vrij goed gekend is, zowel bij een ruimer publiek als in het wetenschappelijk milieu. Anderzijds zou men denken dat de technologie en het verwerken van de dateringsgegevens iets is dat reeds lang op punt staat en geen evolutie meer ondergaat. Beide veronderstellingen zijn fout.

Uit contacten met gebruikers van dateringen blijkt dat velen niet weten wat een radiokoolstofdatering juist inhoudt en hoe men ze moet interpreteren. De grote oorzaak hiervan is het multidisciplinair karakter van de methode. De grondslagen, de chemische processen in de natuur en de meettechnologie vormen het studieterrein van de fysica en de biochemie. De ontwikkeling van de chemische transformatietechnieken voor de behandeling van het staal zal het werk van de ingenieur zijn. De statisticus zal zich voornamelijk bezighouden met het mathematisch verwerken van de gegevens, terwijl het gebruik zich hoofdzakelijk richt tot de archeoloog en de kwartairgeoloog. De contacten tussen deze verschillende groepen zijn niet steeds evident, zeker niet als er een brug moet geslagen worden van de positieve naar de menswetenschappen. De grote verschillen in opleiding maken het soms moeilijk om nog maar dezelfde taal te spreken, laat staan om elkaar volledig te begrijpen.

Ook de methode zelf ondergaat de laatste jaren een sterke evolutie. Nauwkeurige kalibratiecurven stellen ons in staat het verband tussen de ^{14}C ouderdom en kalenderouderdom beter te bepalen, terwijl de versnellertechnologie het mogelijk maakt dateringen uit te voeren op zeer kleine stalen. Tevens is er goede hoop om de maximaal meetbare ouderdom te verleggen tot ongeveer 100.000 BP. Op zijn veertigste verjaardag blijkt de radiokoolstofdatering vitaler te zijn dan ooit. Voor mij redenen genoeg om de methode beter kenbaar te maken.

De brochure is zo opgevat dat in een eerste gedeelte de algemene aspecten van de methode aan bod komen, terwijl in een tweede gedeelte typische voorbeelden uit onze eigen omgeving besproken worden. De mathematische formules die in sommige hoofdstukken vermeld staan zijn louter illustratief. De niet gevormde lezer kan ze zonder veel problemen overslaan. Sommige paragrafen worden "tussendoor" gegeven. Deze paragrafen geven bijkomende informatie over bepaalde, in de tekst vermelde, onderwerpen.

Ter vereenvoudiging wordt geen gedetailleerde bibliografie gegeven. Er worden slechts enkele standaardreferenties opgegeven die de lezer op weg moeten helpen bij een verdere studie.

Tevens wil ik iedereen danken die met raad en daad geholpen hebben bij het opstellen van deze brochure.

Hoofdstuk I

FYSISCHE GRONDSLAGEN VAN DE DATERINGSTECHNIEK

1 RADIOACTIVITEIT

1.1 Het atoom

Uit de klassieke atoomtheorie weten we dat een atoom bestaat uit een kern, opgebouwd uit protonen en neutronen, en een mantel van elektronen. In normale toestand zijn er evenveel protonen als elektronen en het deeltje is elektrisch neutraal. De chemische eigenschappen van elk atoom worden bepaald door het aantal en de energieinhoud der elektronen die zich op de verscheidene energieniveaus rond de kern bevinden. De kern zelf speelt in chemische processen geen enkele rol. Het is zelfs mogelijk dat chemisch identieke stoffen verschillen in de samenstelling van het kernmateriaal. Koolstof bijvoorbeeld heeft 6 elektronen (e^-) en bijgevolg dus ook 6 protonen (p) in de kern. Het aantal neutronen (n) kan echter variëren. In de natuur komt ongeveer 98,89 % koolstof voor met 6 neutronen en een atoommassa van 12 en 1,11 % koolstof met 7 neutronen, wat zijn atoommassa op 13 brengt. Men noemt dit isotopie.

Vereenvoudigd kan men dus zeggen dat ISOTOPEN van een bepaald atoom enkel verschillen door hun massa (tabel 1). Hun chemische eigenschappen zijn identiek en hun fysische eigenschappen zijn dit ook op het niveau van het gewone waarneembare gedrag (paragraaf II 2.1).

Opmerking:

de normale voorstelling van elementen is als volgt: ${}^14_6\text{C}$

- 14 aantal kerndeeltjes
- C symbool voor koolstof
- 6 aantal protonen in de kern.

In deze brochure wordt meestal, zoals in tabel 1, een vereenvoudigde voorstelling aangehouden.

1.2 Het radioactieve verval

Een atoom waarvan de kern op een bepaald moment een plotse en spontane transformatie of desintegratie ondergaat; gepaard gaande met het vrijkomen van

energie en materie onder de vorm van straling, noemt men een radioactief atoom. Chemisch zijn een radioactief en een niet radioactief atoom van een bepaald element niet te onderscheiden. Zij zullen dus op een gelijkaardige manier chemisch reageren met reagentia. Het enige verschil is dat in het ene geval de kern niet stabiel is en in het andere wel. Deze instabiliteit wordt veroorzaakt door het aantal neutronen in de kern. Bij atomen met een lage atoommassa is het vooral duidelijk dat deze onstabieliteit toeneemt naarmate de verhouding protonen - neutronen afwijkt van 1 (zie tabel 2).

Volgens de natuur van de straling kan men drie groepen onderscheiden: Er zijn de α stralers: deze stoten positieve He-kernen uit; de β stralers: deze zenden negatieve elektronen uit en een derde groep zendt elektromagnetische straling uit: γ stralen genoemd. Typische stralers van elke groep zijn respectievelijk: Radium-226, Koolstof-14 en Cobalt-60.

Uiteraard interesseert ons in het kader van deze brochure het koolstof-14 of radiokoolstofatoom het meest. Daarom zullen wij enkel het radioactieve verval van dit element

Tabel 1

Enkele stabiele, in de natuur voorkomende, isotopen met hun abundantie.

koolstof	^{12}C	98,89 %
	^{13}C	1,11 %
zuurstof	^{16}O	99,76 %
	^{17}O	0,04 %
	^{18}O	0,20 %
waterstof	^1H	99,985 %
	^2H	0,015 %

Tabel 2

De halfwaardetijd van enkele koolstofisotopen.

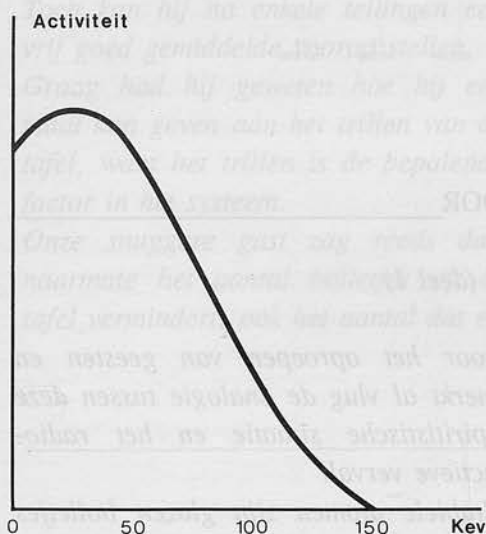
^{10}C	19,0 sec.
^{11}C	20,5 min.
^{12}C	stabiel
^{13}C	stabiel
^{14}C	5730 jaar
^{15}C	2,25 sec.
^{16}C	0,74 sec.

verder bespreken. Het radiokoolstofatoom desintegreert volgens de reactie:

$^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + e^- + \nu^-$ (ν^- is een anti-neutrino) tot het stikstofatoom ^{14}N . De energie van de vrijgekomen elektronen is vrij laag. Figuur 1 geeft het energiespectrum weer voor radiokoolstof. De maximale energie van het β -deeltje bedraagt 156 KeV (1 KeV = $1,6 \cdot 10^{-12}\text{J}$) met een gemiddelde van 45 KeV. Dit zijn waarden eigen aan de desintegratie van een bepaald element.

Voor tritium bijvoorbeeld (^3H) ligt dit maximum op 18 KeV.

Fig.1 Het ^{14}C spectrum



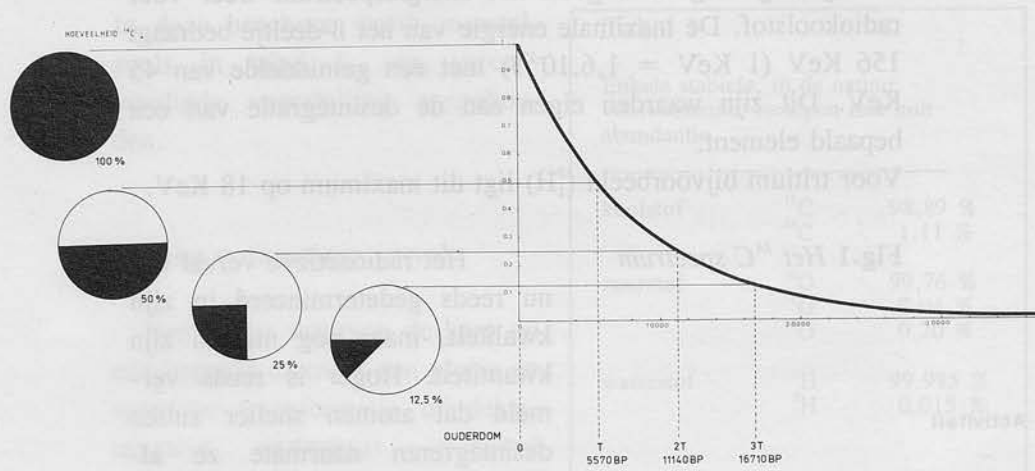
Het radioactieve verval is nu reeds gedetermineerd in zijn kwaliteit, maar nog niet in zijn kwantiteit. Hoger is reeds vermeld dat atomen sneller zullen desintegreren naarmate ze afwijken van hun stabiele toestand. Dit is correct. Toch is het in wezen onmogelijk te bepalen op welk moment één bepaald ^{14}C -atoom gaat desintegreren. Het radioactieve verval heeft namelijk een statistisch karakter. De enige mogelijkheid om het gedrag van deze deeltjes te beschrijven is te werken met grote aantallen waarop de principes van de kansberekening kunnen worden toegepast. Een eerste begrip dat gedefinieerd moet worden is de HALFWAARDETIJD (T). Dit is

de tijd die nodig is opdat van een bepaalde hoeveelheid radioactieve deeltjes de helft zou desintegreren. Voor ^{14}C bedraagt deze 5730 ± 40 jaar. Dit wil zeggen dat er van een gegeven hoeveelheid ^{14}C na 5730 jaar nog de helft over blijft, na 11460 jaar nog 1/4 en na 17190 jaar nog 1/8 (figuur 2). Dit leidt ons tot de algemene vervalwet :

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{formule 1})$$

waarbij: $\lambda = \ln 2 / T$, A_0 de initiële activiteit en A de activiteit op het tijdstip t.

Fig.2 Radioactieve verval van ^{14}C in functie van de tijd



TUSSENDOR

De trillende tafel (deel 1)

Het radioactieve verval is een fenomeen dat volledig buiten onze dagelijks waarneembare wereld valt. Het is dan ook vrij moeilijk te beschrijven en we doen daarom beroep op een vergelijking.

Stellen wij ons een paragnostische seance bij Madame Blanche voor, waarbij een medium over de kracht beschikt om een tafel te laten trillen. Op de tafel liggen een reeks glazen bollen. Bij het begin van de seance is alles in rust en de bolletjes liggen stil op tafel. Als de tafel begint te trillen gaan de bolletjes bewegen; sommigen vallen van de rand van de tafel en breken op de grond. Eén van de genodigden op de seance heeft echter meer oog voor de glazen bolletjes dan

voor het oproepen van geesten en merkt al vlug de analogie tussen deze spiritistische situatie en het radioactieve verval.

Stabiele atomen zijn glazen bolletjes die rustig op een stille tafel liggen en ze zullen daar zo blijven liggen in lengte van dagen.

Radioactieve atomen zijn gelijkaardige bolletjes; enkel is er iets mis met hun energie- en massahuishouding, gekarakteriseerd door het trillen van de tafel. Hoe onstabiel ze zijn, hoe harder de tafel gaat trillen. Het is duidelijk dat wanneer een glazen bolletje van de tafel valt, het in de valbeweging zijn energie aan de omgeving afgeeft om op de grond stuk te vallen. Het is dan niet meer

hetzelfde bolletje.

Al vlug besluit onze seancegast dat het aantal glazen bolletjes die per tijds-eenheid van de tafel vallen, bepaald worden enerzijds door het aantal bolletjes op de tafel en anderzijds door de kracht waarmee de tafel trilt. Het eerste wordt enkel bepaald door de hoeveelheid glazen bolletjes die we op de tafel gelegd hebben, het tweede door de tafel zelf (onstabiliteit). Nochtans vallen er, bij een constant trillende tafel, per minuut niet evenveel bolletjes naar beneden. Het toeval speelt hierbij een grote rol. Toch kan hij na enkele tellingen een vrij goed gemiddelde voorop stellen.

Graag had hij geweten hoe hij een maat kan geven aan het trillen van de tafel, want het trillen is de bepalende factor in het systeem.

Onze snuggere gast zag reeds dat, naarmate het aantal bolletjes op de tafel vermindert, ook het aantal dat er

af valt vermindert, en wel evenredig met het resterende aantal indien de tafel op een constante manier schudt.

Hij gaat nu als karakteristieke waarde voor het trillen van de tafel een HALFWAARDETIJD definiëren, zijnde de tijd die nodig is opdat van een bepaalde hoeveelheid glazen bolletjes op de tafel nog slechts de helft zou over blijven.

Dus onafhankelijk van het aantal bolletjes op de tafel heeft hij toch een idee over het trillen (onstabiliteit) van het systeem.

Onze gast is nu echt op dreef en merkt tussendoor de analogie op tussen de radioactieve straling en de energie die vrijkomt tijdens het vallen van het glazen bolletje, ziet duidelijk dat de brokstukken op de grond niet hetzelfde zijn als de bolletjes op tafel en dat ze, ongeacht of ze trillen of niet, zolang ze op tafel liggen, over dezelfde eigenschappen beschikken (vb. hun vorm).

2 HET VOORKOMEN VAN RADIOKOOLSTOF IN DE NATUUR

2.1 De productie van radiokoolstof in de natuur

De halfwaardetijd van ^{14}C is zeer kort vergeleken met de ouderdom van de aarde. Dit houdt in dat, indien er in de natuur radiokoolstof aanwezig is, deze recentelijk moet geproduceerd zijn. Reeds in de dertiger jaren was men zowel theoretisch als in het laboratorium tot de vaststelling gekomen dat stikstofkernen (N) een interactie kunnen aangaan met trage (thermische) neutronen volgens de reactie: $^{14}_7\text{N} + n \rightarrow ^{14}_6\text{C} + p$, waarbij radiokoolstof gevormd wordt en een proton vrij komt.

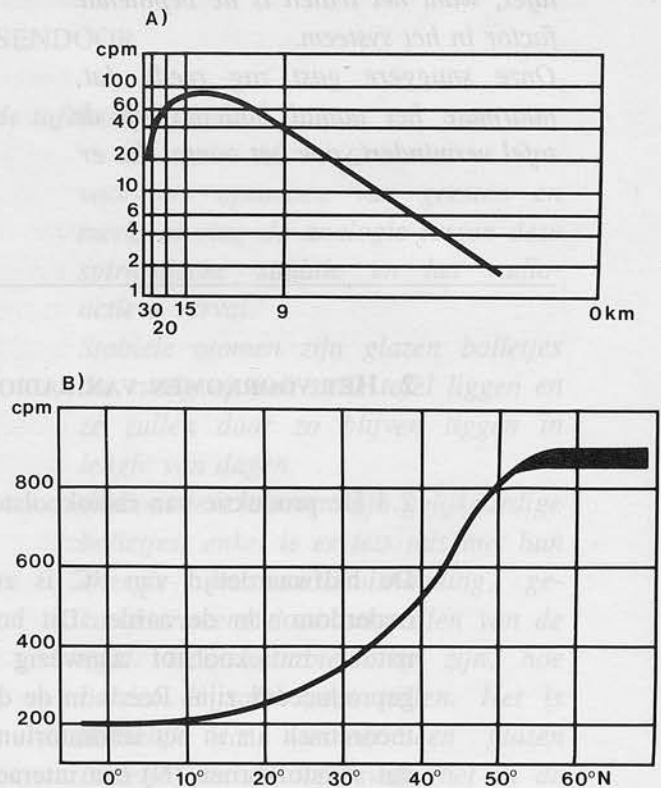
Stikstof is er voldoende aanwezig in de atmosfeer (ongeveer 78 % van de atmosfeer op zeeniveau) en ook de neutronen konden aangetoond worden. Hun aanwezigheid in de aardatmosfeer is de resultante van een ingewikkeld proces. De bovenste lagen van de atmosfeer worden op een continue wijze gebombardeerd met deeltjes afkomstig uit de interstellaire ruimte. Deze cosmische straling bestaat hoofdzakelijk uit hoogenergetische protonen. Interacties met atmosferische gasmoleculen doen tal van deeltjes ontstaan, waaronder thermische neutronen die zullen instaan voor de productie van ^{14}C -atomen. De neutronendichtheid is echter niet uniform voor gans de atmosfeer. Dit heeft uiteraard gevolgen voor de ^{14}C -productie (figuur 3A en B).

Uit metingen blijkt dat ongeveer 60% van alle ^{14}C wordt geproduceerd in de stratosfeer met een maximum op ongeveer 12 km boven het zeeniveau. Aan de polen wordt meer ^{14}C aangemaakt dan aan de evenaar. De overige 40 % wordt gelijkmatig geproduceerd in de troposfeer. De overdracht van het in de stratosfeer gevormde ^{14}C naar de troposfeer gebeurt niet continu. Het is enkel in het voorjaar dat er ^{14}C injecties gebeuren in de troposfeer en dan nog voornamelijk ter hoogte van de 40ste breedtegraad op beide halfronden. Op deze wijze wordt er jaarlijks zo'n 7,5 kg ^{14}C geproduceerd of 2,2 atomen per cm^2 en per seconde.

De atmosferische turbulenties zorgen er voor dat binnen elk halfmond het geproduceerde ^{14}C , dat reeds vrij snel na zijn ontstaan

Fig.3 A) Neutronendichtheid (cpm = tellen per minuut) in functie van de hoogte (km).

B) Neutronendichtheid (cpm) in functie van de breedtegraad



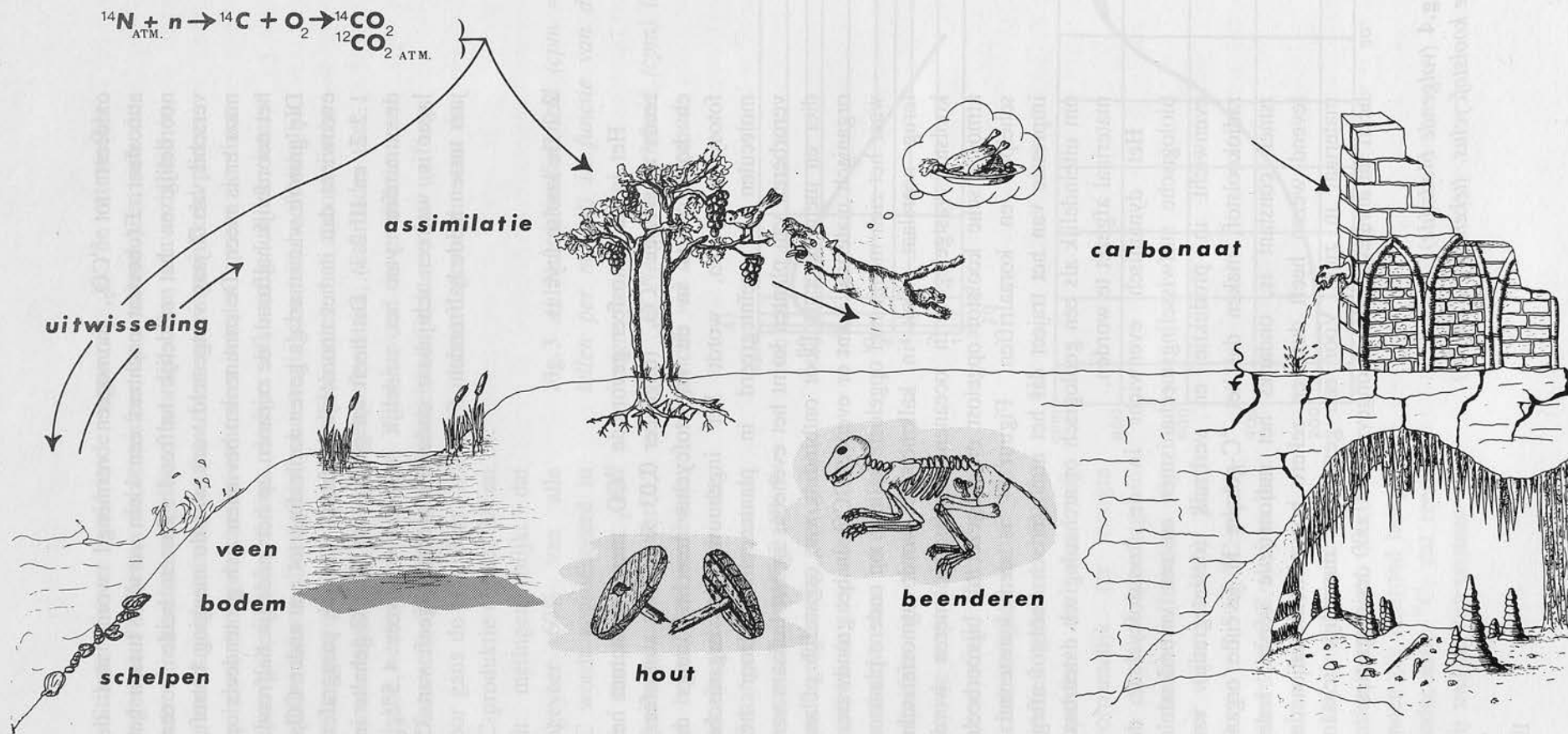
oxideert tot $^{14}\text{CO}_2$, homogeen vermengd wordt met de atmosfeer. Er bestaat nochtans een klein verschil tussen het noordelijk en het zuidelijk halfrond. Tussen beide is een verschil van 2 jaar vastgesteld voor wat de menging betreft, maar er is meer. De continenten bevinden zich grotendeels op het noordelijk halfrond, de oceanen op het zuidelijk halfrond. Die grotere watermassa's geven aanleiding tot een ander CO_2 -evenwicht dan in het noordelijk halfrond (zie ook paragrafen 1.2.2. en III.2.3). Dit heeft tot gevolg dat het ^{14}C -gehalte in de atmosfeer van het zuidelijk halfrond ongeveer $4,5\%$ lager is, wat een schijnbaar ouderdomsverschil geeft van 35 jaar tussen beide halfronden.

2.2 De koolstofcyclus

Het in de atmosfeer gevormde $^{14}\text{CO}_2$ mengt zich met het reeds aanwezige $^{12}\text{CO}_2$ (ongeveer 0,03 % van de atmosfeer) en komt aldus in de koolstofcyclus terecht. Langs de fotosynthese om, wordt het ingebouwd in organische moleculen en geïntegreerd in plantencellen. Door het verorberen van planten komt het eveneens in het lichaam van dier en mens terecht. Door ontbinding van organisch of anorganisch materiaal komt er eveneens CO_2 in het grondwater, waar het zich mengt met opgeloste kalk en op andere plaatsen terug neerslaat. Ook in kalkmortels wordt atmosferische koolstof vastgelegd. In oceanen, zeeën en meren wordt atmosferische koolstof opgelost en omgezet tot bijvoorbeeld schelpen en koraalriffen. Figuur 4 is een kunstenaars-impressie van het traject dat het atmosferisch koolstof aflegt om uiteindelijk als een geologisch of archeologisch dateerbaar materiaal afgezet te worden.

Het dynamisch evenwicht in de koolstofcyclus, de biologische stofwisselingsmechanismen en een verondersteld evenwicht in productie en verbruik (desintegratie) van radiokoolstof, maken dat het ^{14}C -gehalte in levende organismen constant is, ondanks het radioactieve verval. Ieder levend wezen heeft dus een zekere hoeveelheid radioactief materiaal in zich. Voor een gemiddeld menselijk lichaam heeft dit als gevolg dat er ongeveer 200.000 desintegraties

Fig.4 (volgende bladzijde)
De koolstofcyclus. (tekening A. Terfve)



per minuut optreden enkel ten gevolge van het aanwezige ^{14}C , zonder rekening te houden met andere radioactieve elementen in het lichaam.

Alhoewel binnen een bepaald koolstofreservoir het gehalte aan ^{14}C constant is, bestaan er grote verschillen tussen de reservoirs. Figuur 5 stelt het globale uitwisselingsmechanisme voor. Op deze figuur is eveneens de invloed van het gebruik van fossiele brandstof opgenomen (zie paragraaf III, 1.3). Het grootste koolstofreservoir is zonder enige twijfel de oceaan. Nu is dit juist het reservoir met de traagste menging. Daarom beschouwt men de diepzee en de menglaag (bovenste 100m) als twee aparte reservoirs.

Het is welgekend dat er in de oceanen stromingen zijn en dat er op bepaalde plaatsen water uit de diepzee opwelt. Dit maakt dat het gehalte aan ^{14}C in de oceanen verschilt van plaats tot plaats. Op figuur 6, welke de doorsnede van de westelijke Atlantische oceaan weergeeft, is waarneembaar dat het gehalte aan ^{14}C in het zuidelijk halfrond merkkelijk lager ligt dan in het noordelijk halfrond. Algemeen genomen heeft het opgeloste CO_2 in de oceanen een schijnbare ouderdom ten opzichte van het CO_2 van de atmosfeer. Dit verschil is echter plaatsgebonden (zie ook paragraaf III, 2.3).

Fig.5 Het globale uitwisselingsmechanisme.
(naar W. Mook & H.T. Waterbolk)

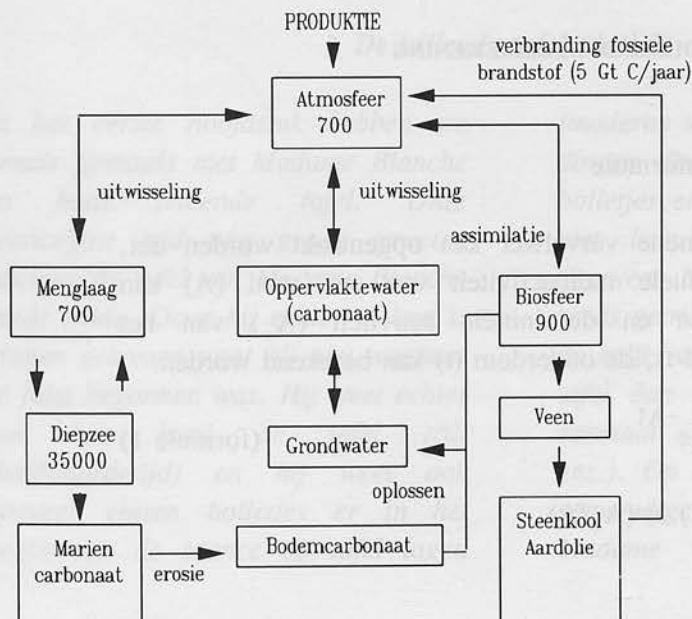
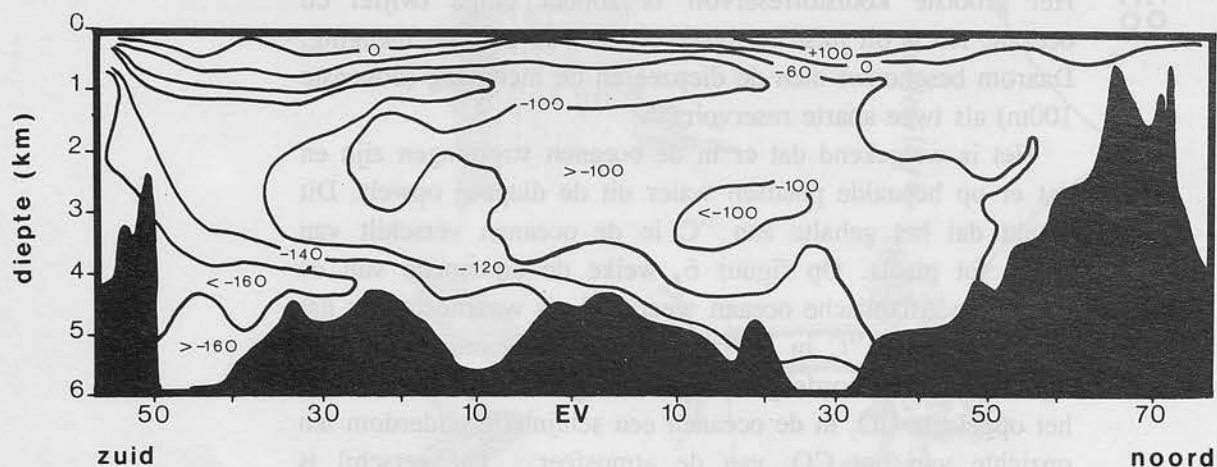


Fig.6 Gehalte aan ^{14}C van de westelijke Atlantische Oceaan in functie van de diepte, in $\Delta^{14}\text{C}$ (‰ afwijking van de genormaliseerde standaard)
(naar M. Stuiver & H.G. Östlund)



Hoofdstuk II

DE RADIOKOOLOSTOFDATERING

1 ALGEMENE OUDERDOMSBEREKENING

1.1 De dateringsformule

Uit de algemene vervalwet kan opgemaakt worden dat, indien de residuele radioactiviteit van een staal (A) kan gemeten worden en de initiële activiteit (A_0) van het materiaal gekend is, de ouderdom (t) kan berekend worden.

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{formule 1})$$

of: $t = (1/\lambda) \cdot \ln(A_0/A)$

$1/\lambda = T/\ln 2 = 8033$
($T =$ halfwaardetijd:
zie paragraaf II, 2.2)

$$t = 8033 \cdot \ln(A_0/A) \quad (\text{formule 2})$$

Deze basisformule zal in de loop van dit hoofdstuk uitgebreid worden naarmate er meer parameters in rekening worden gebracht. Eerst en vooral is er de background of het ruissignaal. Elk telsysteem heeft een ruissignaal. Dit zijn een aantal schijnbare desintegraties die geregistreerd worden ondanks het feit dat de meting uitgevoerd wordt op een staal dat geen ^{14}C bevat. Deze tellingen zijn afkomstig, ofwel van de constante stroom aan cosmische stralen die de teller binnendringen, ofwel van de elektronica en het materiaal waaruit de teller gemaakt is (zie paragraaf IV, 2).

De gemeten waarde (N) is dus gelijk aan de activiteit (A) van het staal plus de ruis (B).

$$N = A + B \quad (\text{te onderzoeken staal})$$

$$N_0 = A_0 + B \quad (\text{moderne referentie})$$

of:
$$t = 8033 \cdot \ln \frac{N_0 - B}{N - B} \quad (\text{formule 3})$$

TUSSENDOR

De trillende tafel (deel 2)

In het eerste hoofdstuk hebben we kennis gemaakt met Madame Blanche en haar trillende tafel. Onze seancegast had nog graag geweten hoelang de tafel van Madame Blanche reeds trilde. Daar hij echter te laat is binnen gekomen weet hij niet wanneer ze juist begonnen was. Hij weet echter wel hoe hard de tafel trilt (halfwaardetijd) en hij weet ook hoeveel glazen bolletjes er in het begin van de seance op tafel lagen

(moderne standaard). Hij kan nu twee dingen doen: hij kan tellen hoeveel bolletjes er nog op de tafel liggen en met behulp van de twee andere gegevens berekenen hoe lang de tafel reeds getrild heeft (liggen er nog maar de helft van de initiële hoeveelheid op tafel dan is Madame Blanche reeds eenmaal de halfwaardetijd bezig, enz.). Op het eerste gezicht een zeer eenvoudige manier van meten. Maar Madame Blanche heeft het hem

moelijk gemaakt en het licht in de kamer bijna volledig gedoofd, zodat tellen een zeer moeilijke opgave wordt. Daarom besluit onze gast, die de seance reeds volledig vergeten is, om goed te luisteren en te noteren telkens hij een bolletje op de grond hoort stukvallen. Door te tellen hoeveel bolletjes er GEMIDDELD per tijdseenheid vallen, kan hij berekenen

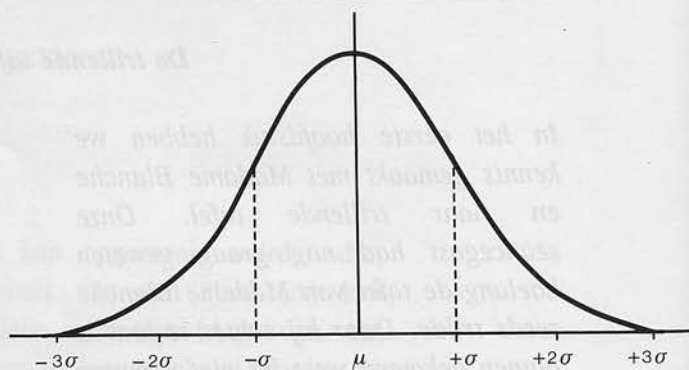
hoelang de seance reeds bezig is. Het duurt dan wel wat langer vooraleer hij een nauwkeurig idee heeft van het aantal bolletjes dat er nog op de tafel is overgebleven, maar het lukt hem toch best.

Terug thuis vertelt hij over deze leerrijke ervaring waarbij de opgeroepen geesten hem het geheim van het radioactieve verval openbaarden.

1.2 De standaardafwijking

In het vorige hoofdstuk is reeds gewezen op het statistisch karakter van het radioactieve verval. Dit wil met andere woorden zeggen dat meerdere metingen van eenzelfde staal steeds een ander resultaat zullen geven. De resultaten groeperen zich wel rond een gemiddelde waarde volgens een "normale" of "Gauss" curve. Deze curve is klok-vormig (figuur 7). De horizontale as geeft de verschillende mogelijke resultaten weer, de oppervlakte onder de curve is de maat voor de kans dat de gemeten waarde de werkelijke is. De totale oppervlakte tussen de basislijn en de kromme is 100 % kans. Het maximum komt overeen met de gemiddelde waarde (μ).

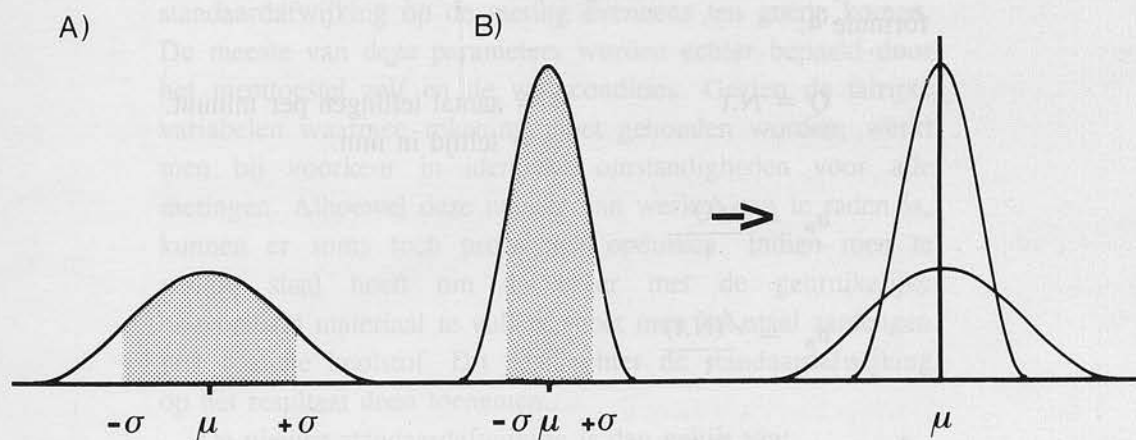
Fig.7 Gausscurve met gemiddelde (μ) en standaardafwijking (σ). Bij één meting (steekproef) wordt μ gelijkgesteld aan het meetresultaat A



Het is duidelijk dat de vorm van deze curve bepaald wordt door de reproduceerbaarheid van de metingen. In het geval van figuur 8B is de curve vrij scherp. Dit wil zeggen dat de spreiding van de resultaten beperkt blijft tot een klein gebied rond de gemiddelde waarde. In geval A is de curve breed uitgesmeerd, wat een grote spreiding van de resultaten weergeeft. Eenzelfde redenering kan men ook toepassen op één meting en zich de vraag stellen wat de kans is dat deze meting het werkelijke resultaat sterk benadert. Ook hier kan de normale verdeling gebruikt worden: de kans dat de werkelijke waarde in een gebied ligt rond de gemeten waarde is groter dan dat ze ligt in een gebied ver van het meetresultaat.

Een maat voor de spreiding wordt gegeven door de standaardafwijking ($\sigma = \text{sigma}$). Deze is zo gedefinieerd dat er 68,3 % kans bestaat dat het werkelijke resultaat van de meting A valt binnen de grenzen $A \pm \sigma$, 95,4 % kans dat het werkelijke resultaat valt binnen de grenzen $A \pm 2\sigma$ en 99,7 % kans dat het valt binnen de grenzen $A \pm 3\sigma$. De standaardafwijking heeft geen fysische betekenis en is enkel gekozen om wiskundige redenen. De waarde van $+1\sigma$ en -1σ komt

Fig.8 *Smalle en brede Gausscurve*



juist overeen met de plaats waar de curve van concaaf naar convex overgaat of met andere woorden de buigpunten. Deze buigpunten zijn mathematisch vrij gemakkelijk te berekenen: het is de tweede afgeleide van de functie die de Gausscurve beschrijft.

De grootte van de uiteindelijke fout op de meting of de afwijking van het gemeten resultaat op de werkelijke waarde kan verscheidene oorzaken hebben. In de eerste plaats is er de standaardafwijking te wijten aan de telstatistiek, maar er zijn ook nog de systematische fouten bij het manipuleren en het behandelen van het materiaal en de afwijkingen eigen aan het materiaal zelf. In dit hoofdstuk wordt enkel de standaardafwijking op het telresultaat besproken. De fouten eigen aan het gedateerde materiaal en de laboratoriumfouten komen verder aan bod.

1.3 De standaardafwijking wiskundig bekeken

Uit de statistiek weten we dat de standaardafwijking op één radioactiviteitsmeting met als resultaat Q desintegraties gelijk is aan:

$$\sigma_Q = \sqrt{Q} \quad (\text{formule 4})$$

Indien we de grootheden uitdrukken per tijdseenheid (cpm = counts per minute = tellingen per minuut) dan wordt formule 4:

$$Q = N \cdot t \quad \begin{array}{l} N = \text{aantal tellingen per minuut.} \\ t = \text{teltijd in min.} \end{array}$$

$$\sigma_N = \frac{\sqrt{Q}}{t}$$

$$\sigma_N = \frac{\sqrt{(N \cdot t)}}{t}$$

$$\text{of: } \sigma_N = \sqrt{N/t} \quad (\text{formule 5})$$

Het is deze laatste formule die in de praktijk gebruikt wordt. De standaardafwijking op de netto meting (A) is dan gelijk aan de vierkantswortel uit de som der kwadraten van de

brutotellingen (N) en het ruissignaal (B).

$$\text{of: } \sigma_A = \sqrt{(\sigma_N^2 + \sigma_B^2)} \quad (\text{formule 6})$$

Nu de verscheidene standaardafwijkingen gekend zijn, kan de globale standaardafwijking op de ouderdom berekend worden. In zijn meest algemene vorm ziet deze er als volgt uit:

$$\sigma_z^2 = \left(\frac{\delta_f}{\delta_x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\delta_f}{\delta_y}\right)^2 \sigma_y^2 + \dots \quad \text{als } z = f(x, y, \dots) \quad (\text{formule 7})$$

Toegepast op formule 2 geeft dit:

$$\sigma_t^2 = T^2 \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{A_0}}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 \right] + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2 \cdot t^2 \quad (\text{formule 8})$$

1.4 Parameters die de standaardafwijking beïnvloeden

Uit formules 5 en 8 valt af te leiden dat de standaardafwijking verkleind kan worden door langer te meten of meer staal te gebruiken (aantal desintegraties opvoeren). Als algemene regel geldt dat een verdubbeling van de teltijd of de hoeveelheid staal de standaardafwijking vermindert met een factor $\sqrt{2}$. Het onderdrukken van het ruissignaal zal de standaardafwijking op de meting eveneens ten goede komen. De meeste van deze parameters worden echter bepaald door het meettoestel zelf en de werkcondities. Gezien de talrijke variabelen waarmee rekening moet gehouden worden, werkt men bij voorkeur in identieke omstandigheden voor alle metingen. Alhoewel deze manier van werken aan te raden is, kunnen er soms toch problemen opduiken. Indien men te weinig staal heeft om de teller met de gebruikelijke hoeveelheid materiaal te vullen, moet men het staal aanlengen met fossiele koolstof. Dit gaat echter de standaardafwijking op het resultaat doen toenemen.

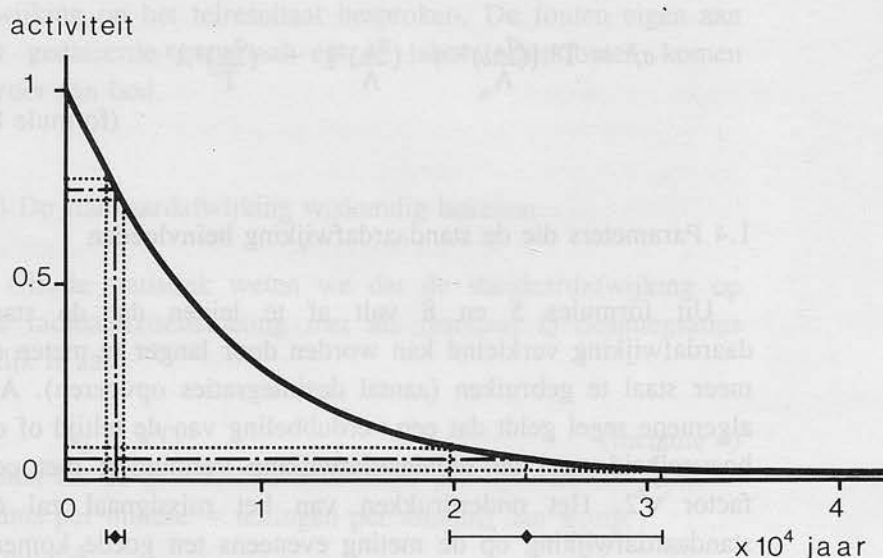
De nieuwe standaardafwijking is dan gelijk aan:

$$\sigma' = \sqrt{F} \cdot \sigma \quad (F = \text{verduunningsfactor})$$

Dit wil zeggen dat, indien men het staal met een even grote hoeveelheid fossiele koolstof heeft aangelengd, de

standaardafwijking met $\sqrt{2}$ gaat toenemen. Alhoewel de standaardafwijking op de meting dezelfde is in positieve als in negatieve zin is dit niet zo voor de ouderdom. Bij relatief jonge stalen is het verschil te verwaarlozen. Bij oudere stalen, met een tamelijk grote standaardafwijking, gaat het logaritmisch karakter van de ouderdomsfunctie een rol spelen. Dit is goed te zien op figuur 9, waarvan voor alle duidelijkheid zowel de schaal als de fout overtrokken werden.

Fig.9 Invloed van het logaritmisch karakter van de ouderdomsfunctie op de standaardafwijking



Tenslotte moet nog vermeld worden dat de standaardafwijking van de nieuwste generatie meettoestellen, de AMS-machines (zie paragraaf IV, 2.4), meer bepaald wordt door de stabiliteit van de meting dan door de hierboven beschreven fenomenen.

1.5 Maximaal meetbare ouderdom

Het probleem dat zich hier stelt is: hoe klein mag de telsnelheid van een staal zijn opdat het nog met voldoende zekerheid te onderscheiden valt van het ruissignaal. Bij internationale overeenkomst werd deze grens gesteld op $A_{\min} = 2\sigma_A$. Als de telsnelheid groter is dan tweemaal de standaard-

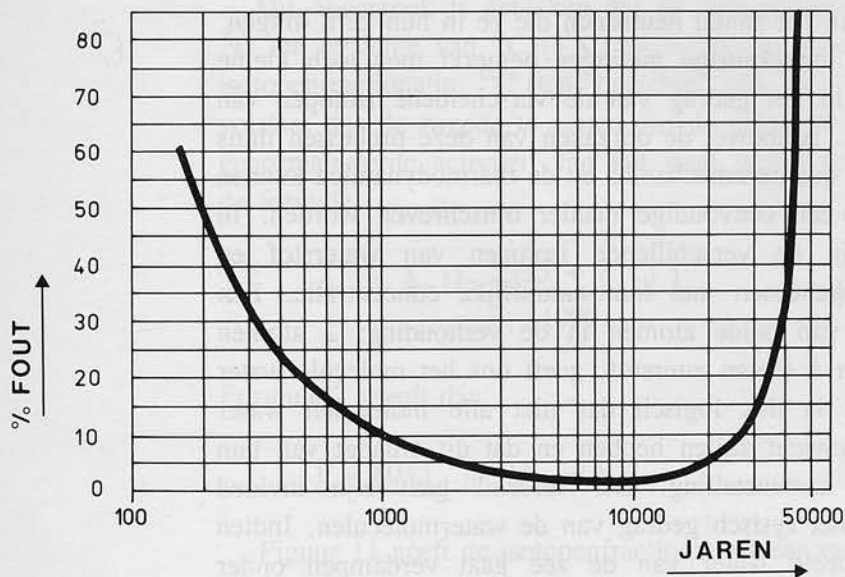
afwijking op de meting is de kans dat de werkelijke activiteit nul is kleiner dan 2,5%. Is de telsnelheid kleiner dan 2 sigma dan wordt het resultaat uitgedrukt als: "ouder dan t";

$$\text{met } t = 8033 \cdot \ln [A_0 / (A + 2\sigma_A)] \quad (\text{formule 9})$$

Het is mogelijk door isotopische aanrijking deze grens te verleggen. Deze methode wordt echter weinig toegepast. Men heeft hiervoor zeer veel materiaal nodig, wat meestal een probleem is voor oude stalen. De invloed van de minste verontreiniging heeft grote gevolgen op het resultaat, en de procedure is heel omslachtig. Om een voorbeeld te geven: 200 l gas aanrijken om er uiteindelijk 6 l van over te houden, verhoogt de maximaal dateerbare ouderdom met 18.500 jaar. Een verontreiniging van 0,2 mg moderne koolstof per gram staal geeft een fout van 5.000 jaar op een ouderdom van 70.000 jaar. Het is voor de hand liggend dat deze werkmethode niet geschikt is voor een routinebehandeling.

1.6 Samenvattend: de theoretische nauwkeurigheidsgrafiek

Fig.10 *Nauwkeurigheidsgrafiek*



Figuur 10 beschrijft de relatieve nauwkeurigheid van een radiokoolstofdatering. Alhoewel de fout op de meting steeds

kleiner wordt naarmate het staal verjongt, wordt ze relatief gezien zeer belangrijk. Een goed beeld van de werkelijke nauwkeurigheid van een radiokoolstofdatering kan slechts bekomen worden na kalibratie (hoofdstuk III), toch mag men stellen dat de methode het best geschikt is voor materiaal dat ouder is dan 2.000 jaar en jonger dan 30.000 jaar.

2 CORRECTIES

Toen men vier decennia geleden van start ging met de radiokoolstofdateringstechniek werden er enkele veronderstellingen gepostuleerd die foutief, of beter gezegd, slechts gedeeltelijk juist waren. Het gevolg is dat we met een systeem moeten leren werken dat spreekt over "conventionele radiokoolstofjaren", "% modern", "kalenderjaren", "gekalibreerde ouderdom", "BP", enz.

2.1 Isotopenfractionatie

In het eerste hoofdstuk hebben wij gezien dat de isotopen van een element gelijke eigenschappen hebben en dat ze enkel verschillen in het aantal neutronen die ze in hun kern dragen.

Bij zeer nauwkeurige metingen bemerkt men toch kleine verschillen in het gedrag van de verscheidene isotopen van een element. Alhoewel de oorzaken van deze processen thuis horen in de quantummechanica en de thermodynamica kunnen ze toch op een eenvoudige manier omschreven worden. In tabel 1 zijn de verschillende isotopen van waterstof en zuurstof opgenomen met hun natuurlijke concentratie. Een combinatie van beide atomen in de verhouding: 2 atomen waterstof en 1 atoom zuurstof, geeft ons het molecule water (H_2O). Het is dus logisch dat niet alle moleculen water eenzelfde gewicht zullen hebben en dat dit afhangt van hun isotopische samenstelling. Dit verschil gaat zijn invloed hebben op het fysisch gedrag van de watermoleculen. Indien nu bijvoorbeeld water van de zee gaat verdampen onder invloed van de zonnewarmte, gaan de lichtere moleculen gemakkelijker verdampen dan de zwaardere. Dit verdampte water vormt wolken welke op hun beurt voor neerslag zullen zorgen. Het water van de neerslag zal echter lichter wegen

dan het (zuivere) water van de zee. In de regenwolken zelf zullen de zwaardere watermoleculen vlugger condenseren dan de lichtere, met als gevolg dat water van evenaarsregens zwaarder weegt dan water van polaire neerslag. Eenzelfde verschijnsel doet zich voor bij de fotosynthese. Als we de isotopenverhouding van koolstof nagaan in het atmosferische CO₂ en in het plantenmateriaal, dan zien wij dat er een aanrijking is aan lichtere koolstofatomen in de plant. De verandering van de isotopenverhouding tussen twee middens noemt men de isotopenfractionatie. Om praktische redenen wordt deze uitgedrukt t.o.v. een standaard:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{staal}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standaard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standaard}}} \times 1000 \quad (\text{formule 10})$$

Alle correcties in de radiokoolstofmethode gaan uit van een basiswaarde van -25‰. Dit is de isotopenfractionatie van hout ten opzichte van een internationaal gebruikte standaard (PDB). Wijkt de isotopenfractionatie van het te dateren materiaal af van deze -25‰ dan moet het gemeten ¹⁴C-gehalte aangepast of genormaliseerd worden omdat het een wijziging heeft ondergaan die niet voortvloeit uit het radioactieve verval maar wel uit een verschuiving van de isotopische evenwichten.

Uit onderzoek is gebleken dat de isotopenfractionatie van ¹⁴C ten opzichte van ¹²C (δ¹⁴C) tweemaal zo groot is dan de isotopenfractionatie ¹³C ten opzichte van ¹²C (δ¹³C). Het volstaat dus de tweede te meten om de eerste te kennen. De genormaliseerde activiteit van het staal wordt gegeven door de formule:

$$A_n = A \cdot \left[1 - \frac{2 \cdot (25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right] \quad (\text{formule 11})$$

Formule 2 wordt dan:

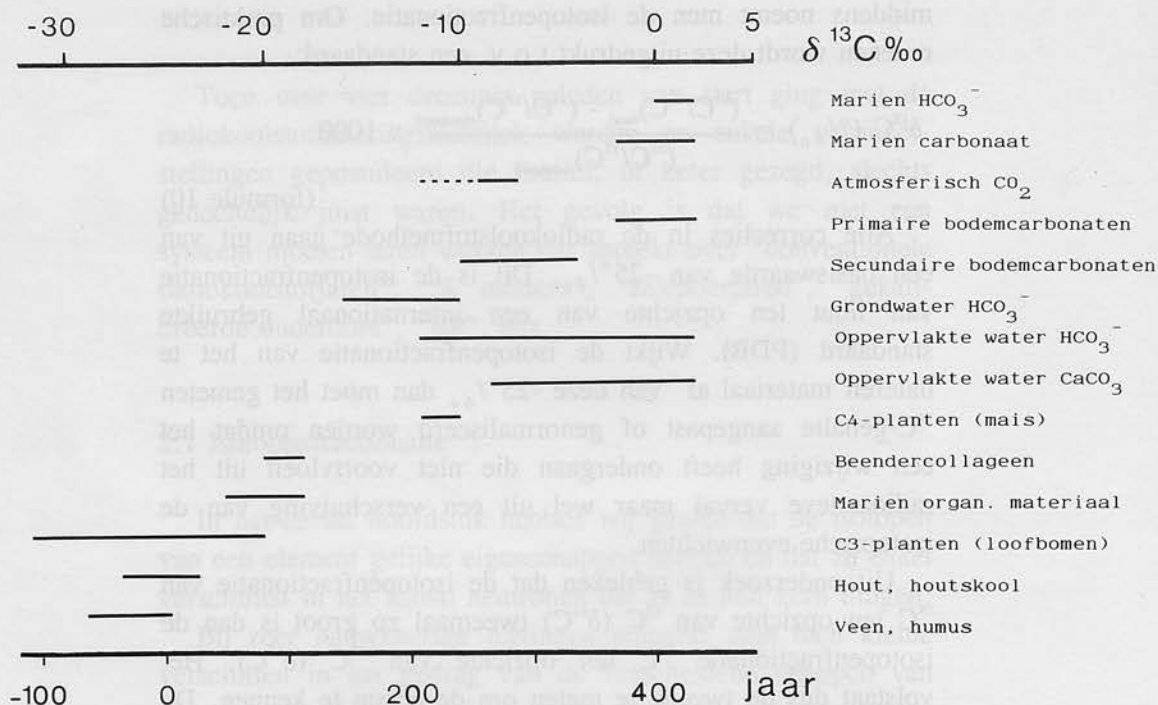
$$t = 8033 \cdot \ln \left[\frac{(A_{on})}{(A_n)} \right] \quad (\text{formule 12})$$

Figuur 11 geeft de isotopenfractionatie weer van de meeste in de natuur voorkomende koolstofreservoirs. Het belangrijke verschil tussen de isotopenfractionatie van hout en bijvoorbeeld papyrus en stro valt onmiddellijk op. Wordt bij dergelijke materialen geen correctie uitgevoerd, dan bedraagt de

fout om en nabij de 200 jaar, wat aanzienlijk is. In een algemene formule gegoten, wordt deze correctie:

$$t = (\delta^{13}\text{C} + 25) \times 16 \text{ jaar} \quad (\text{formule 13})$$

Fig.11 $\delta^{13}\text{C}$ van verscheidene stoffen



TUSSENDOOR

Eetgewoonten en isotopenfractionatie

Het verschil in absorptiemechanisme van CO_2 tussen de oceanen en de continentale biosfeer, heeft gevolgen voor de isotopenverhouding in beide koolstofreservoirs.

De $\delta^{13}\text{C}$ waarden van bijvoorbeeld het beendercollageen van zeedieren zal verschillen van dat van landdieren omdat deze hun koolstof betrekken uit

een verschillend reservoir met een verschillende isotopenverhouding. Men kan deze redenering verder trekken en de isotopenverhouding gaan meten in het beendercollageen van landdieren die hun voedsel voornamelijk uit de zee halen (ijsbeer) en dit resultaat vergelijken met dieren die hun voedsel op land vinden (rendier). Uit een

studie is gebleken dat de eerste categorie dierenbeenderen $\delta^{13}\text{C}$ waarden vertonen die fluctueren rond de $-13,7\text{‰}$, terwijl de tweede categorie waarden vertonen rond de $-20,1\text{‰}$. Een duidelijk verschil van $6,4\text{‰}$. Met deze kennis voorhanden heeft men, onder andere in Denemarken, mensenbeenderen gaan onderzoeken uit voorhistorische tijden. Men kwam tot de vaststelling dat in het Meso-

lithicum het dieet van de mensen uit Groenland en Denemarken voornamelijk bestond uit zeevoedsel. In het Neolithicum en later, bevonden de belangrijkste voedselbronnen zich op het land. Al het onderzochte materiaal was afkomstig van vindplaatsen dicht bij de zee zodat de factor afstand niet telt en het hier werkelijk om een verandering in leefgewoonte ging.

2.2 Halfwaardetijd

Het heeft vrij lang geduurd vooraleer de wetenschappers het eens waren over de halfwaardetijd van ^{14}C . Nu weet men met grote zekerheid dat deze 5730 jaar bedraagt. Enkele decaden terug werd echter de waarde 5568 jaar algemeen aanvaard. Gezien reeds vele dateringen gepubliceerd waren met de foutieve halfwaardetijd, kwam men voor een enorm probleem te staan. Het aanpassen van al die gepubliceerde dateringen was quasi onmogelijk. Het aanpassen van de formule vanaf een zeker ogenblik bleek ook niet de juiste oplossing te zijn. Na verloop van tijd zou het toch niet meer uit te maken zijn met welke halfwaardetijd een bepaald staal gedateerd was. Uiteindelijk heeft men beslist de oude "Libby-halfwaardetijd" van 5568 te behouden, wetende dat deze 3 % afwijkt van de werkelijke.

2.3 Moderne standaard en de benaming "Before Present"

Indien men met ouderdommen wil werken moet er een objectieve grens bestaan die de waarde "nul" meegekregen heeft. In onze westerse cultuur is dit het vermeende geboortjaar van Jesus Christus. 1000 AD (Anno Domini) wil dus zeggen 1000 jaar na de geboorte van Christus. Zonder dit baken is het onmogelijk een tijdspanne aan te duiden. Conventionele ^{14}C -dateringen worden steeds vermeld met het bijvoegsel "BP" wat wil zeggen "Before Present" (Voor

Heden). Op zichzelf is dit een dubbelzinnige term. Men bedoelt hiermee: voor het referentiejaar 1950 AD, het "nul-jaar" voor de radiokoolstofdatering.

2.4 Conventionele ^{14}C -ouderdom

Samenvattend kan men stellen dat een conventionele radiokoolstofdatering een radiometrische ouderdom geeft, waarbij het ^{14}C -gehalte van een staal vergeleken wordt met dat van de NBS oxaalzuur standaard, beiden genormaliseerd voor $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Als halfwaardetijd wordt de "Libby-halfwaardetijd" gebruikt. Het resultaat wordt uitgedrukt in jaren BP, dit is voor 1950 AD.

Uit volgend hoofdstuk zal blijken dat het eigenlijk een historische fout geweest is om het resultaat van een radiokoolstofanalyse uit te drukken in jaren, gezien de verschillen tussen de conventionele ^{14}C -ouderdom en de werkelijke ouderdom. Het is dus totaal fout om de conventionele ^{14}C -ouderdom af te trekken van 1950 om de ouderdom in kalenderjaren te bekomen, zelfs indien men rekening houdt met de 3 % afwijking van de halfwaardetijd.

Hoofdstuk III

KALIBRATIE VAN RADIOKOOLOSTOFDATERINGEN

1 VARIATIES VAN HET RADIOKOOLOSTOFGEHALTE IN DE ATMOSFEER IN DE LOOP DER TIJDEN

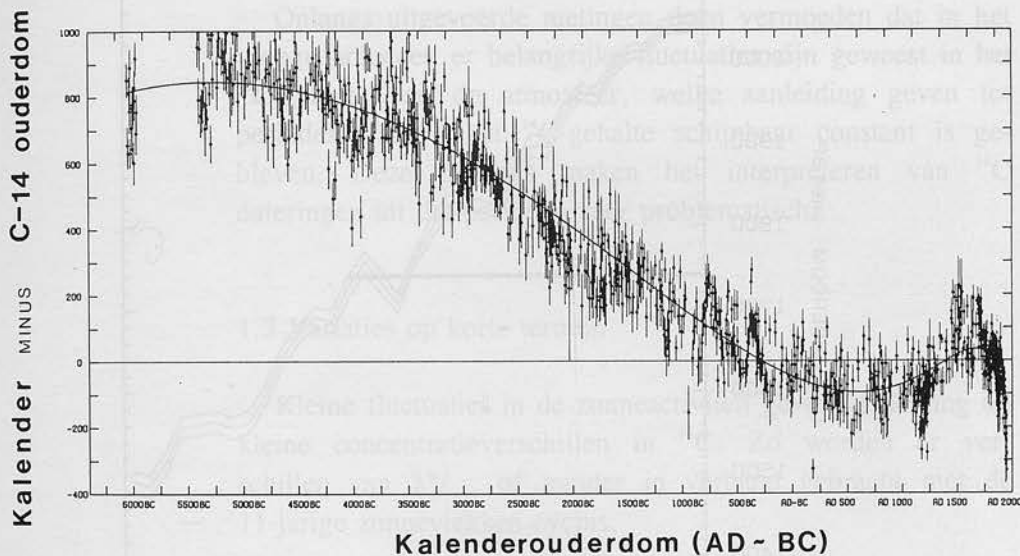
In het eerste hoofdstuk werd beschreven hoe de radiokoolstofatomen gevormd worden in de atmosfeer. De externe factor in deze reactie is de cosmische stralenflux (dichtheid). Indien deze verandert, dan verandert eveneens de produktiesnelheid van ^{14}C .

1.1 Variaties op lange termijn

Figuur 12 geeft het verschil weer tussen de werkelijke en de radiokoolstofouderdom in functie van de tijd. De algemene

vorm van deze curve is sinusoidaal. Men kan hierop aflezen dat er in de periode rond 5000 voor Christus een afwijking van ongeveer 900 jaar bestaat tussen de ^{14}C -ouderdom en de werkelijke ouderdom. Uit recente metingen meent men te mogen veronderstellen dat deze afwijking zich verder zet in de tijd. Evenzo heeft onderzoek op koralen van Barbados aangetoond dat gedurende de laatste ijstijd het ^{14}C -gehalte van de atmosfeer waarschijnlijk 1,5 maal hoger was dan heden. Een duidelijk beeld van deze evolutie is echter nog niet voorhanden voor de periode voor ongeveer 7700 BP. Wel weet men dat deze geleidelijke verandering veroorzaakt wordt door wijzigingen in het aardmagnetisch veld welke de atmosfeer afschermt van de cosmische stralen.

Fig.12 *Verskil tussen werkelijke en ^{14}C -ouderdom in functie van de tijd (naar J. Klein, J.C. Lerman, P.E. Damon & E.K. Ralph)*

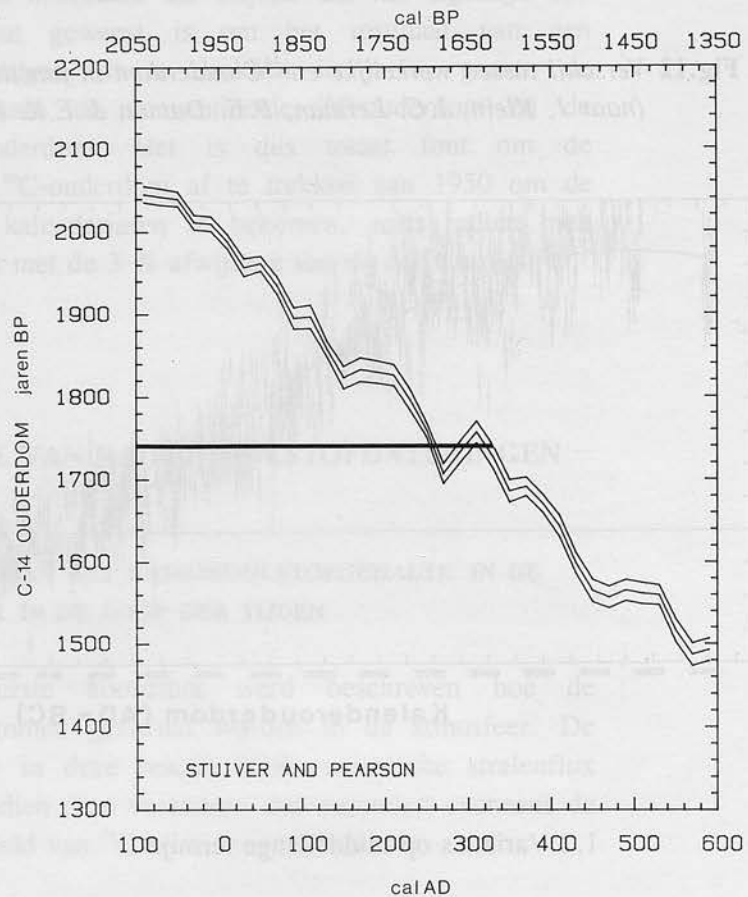


1.2 Variaties op middellange termijn

Deze middellange variaties vormen het grootste probleem voor de radiokoolstofdatering. Het gaat om veranderingen in ^{14}C -ouderdom welke kunnen oplopen tot meer dan honderd jaar in een tijdsperiode van een halve eeuw. Op figuur 13 zien we dat een ^{14}C -ouderdom van 1740 BP meerdere

snijpunten heeft met de kalibratiecurve en dus overeenkomt met meerdere kalenderouderdommen. Dergelijke fluctuaties in het ^{14}C -gehalte van de atmosfeer noemt men "Suess-wiggles". Deze "wiggles" worden veroorzaakt door veranderingen in de zonneactiviteit en zijn genoemd naar de Duits-Amerikaanse geleerde Hans Suess. In periodes van verhoogde zonneactiviteit (dit is een periode met veel zonnevlekken) verandert het interplanetair magnetisch veld met als gevolg dat ook de cosmische straleninval in de atmosfeer verandert en de productie van ^{14}C wijzigt.

Fig.13 ^{14}C -ouderdom t.o.v. de kalenderouderdom
(naar Stuiver & Pearson)



Een veranderende zonneactiviteit gaat uiteraard een invloed hebben op het klimaat wat op zijn beurt dan weer het gehalte aan radiokoolstof in de atmosfeer gaat beïnvloeden. Indien er door grote droogte of door felle koude minder

plantengroei is op aarde, dan zal er ook minder CO₂ uit de atmosfeer langs fotosynthetische weg vastgelegd worden. Dit heeft tot gevolg dat de atmosfeer schijnbaar verouderd omdat het koolstofdioxide gas langer in de atmosfeer blijft vooraleer het fotosynthetisch verwerkt wordt. Een temperatuurswijziging gaat eveneens het CO₂-evenwicht tussen de oceanen en de atmosfeer beïnvloeden. Met andere woorden het oplossend vermogen van de oceanen wijzigt. Dit alles moet duidelijk maken dat het uitwisselingsmechanisme zich niet eenvoudig laat interpreteren. Te meer daar effecten elkaar kunnen tegenwerken. Astronomisch gezien gaat het hier namelijk over zeer korte tijdspannen en het blijkt duidelijk uit de dagelijkse actualiteit dat een grote droogte op één plaats op aarde gepaard kan gaan met een zeer natte periode op een andere plaats.

Uit metingen en mathematische modellen komt toch naar voor dat deze effecten ondergeschikt zijn aan de veranderingen in produktie. De zonneactiviteit blijkt de modulerende factor te zijn in de ¹⁴C-produktie.

Onlangs uitgevoerde metingen doen vermoeden dat in het vroege holoceen er belangrijke fluctuaties zijn geweest in het ¹⁴C-gehalte van de atmosfeer, welke aanleiding geven tot periodes waarbij het ¹⁴C-gehalte schijnbaar constant is gebleven. Deze plateaus maken het interpreteren van ¹⁴C dateringen uit die perioden zeer problematisch.

1.3 Variaties op korte termijn

Kleine fluctuaties in de zonneactiviteit geven aanleiding tot kleine concentratieverschillen in ¹⁴C. Zo worden er verschillen van 3‰ of minder in verband gebracht met de 11-jarige zonnevlekken cyclus.

TUSSENDOOR

De Kleine IJstijd

In de periode tussen 1640 en 1715 vertoonde de zon haast geen zonnevlekken. Deze periode wordt het Maunder Minimum genoemd naar de

Britse astronoom E. Walter Maunder. Deze geringe zonneactiviteit heeft zijn invloed op het klimaat. De jaarringen van bomen uit die periode zijn

smaller, wat duidt op moeilijkere groei, in onze streken meestal vertaalbaar in een slechter klimaat. Ook uit historische documenten weten wij dat in die periode zeer strenge winters voorkwamen. Een pamflet uit 1709 (atlas van Stolk, Rotterdam) verstrekt zelfs lugubere gegevens over "AL DE ONGELUKKEN DIE ER IN DESE STERKE VORST ZIJN VOORGEVALLEN, ALS MEDE EEN LIJST VAN DOOD-GEVROORE MENSCHEN BINNEN ONSE ZEE-HAVENS". Men noemt deze periode dan ook de "Kleine IJstijd". Het is misschien dan ook niet toevallig dat juist in die periode Fahrenheit zijn thermometer buiten hing en in de winter van

1708-1709 61 vriesdagen telde: het begin van de moderne weerkunde. Historische gegevens doen vermoeden dat deze koudere periode zelfs verder teruggaat in de tijd en reeds een aanvang neemt in de 16de eeuw. Het is pas dan dat het slechte weer in onze kunsten opduikt (figuur 14). In de Middeleeuwse epische gedichten en ook in de schilderkunst schijnt steeds de zon, maar bij Breughel vriest het dat het kraakt. Uiteraard zijn deze iconografische gegevens geen sluitend bewijs. De verandering kan evenzeer veroorzaakt zijn door een gewijzigde belangstelling van de kunstenaars en moet dan als een louter mode-

Fig.14 St.-Jorispoort, Antwerpen.
Gravure naar Pieter I Breugel,
de Oude. (copyright A.C.L.)



verschijnsel geïnterpreteerd worden. Bij de huidige stand van de wetenschap is het nog niet volledig duidelijk hoe de veranderingen in de zonne-activiteit het klimaat beïnvloeden. We mogen hierbij niet vergeten dat op astronomische schaal bekeken de periode van wetenschappelijke waarnemingen heel kort is.

De Nederlandse wetenschapper De Vries ontdekte dat organisch materiaal uit deze periode van lage zonne-activiteit een verhoogd gehalte aan

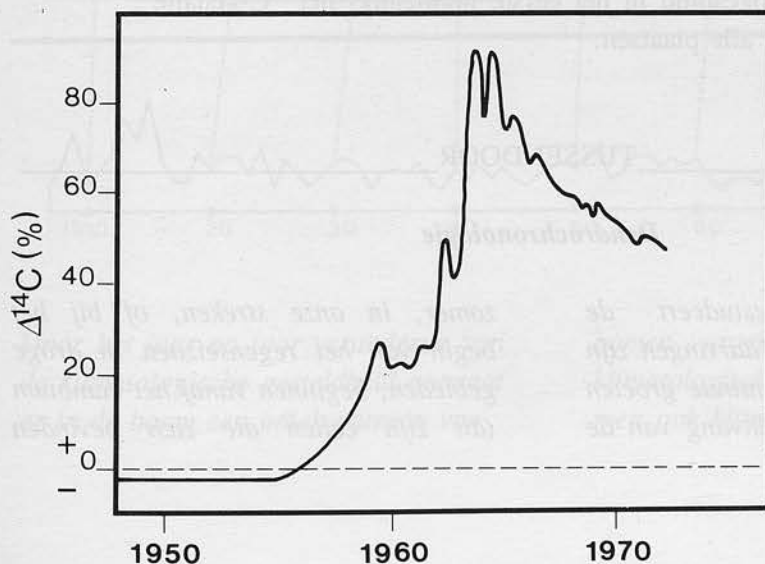
radiokoolstof vertoont. Met andere woorden het Maunder Minimum is terug te vinden in het afwijkend ^{14}C -gehalte van de jaarringen uit die periode.

Gezien de lange tijdsreeksen die we bekomen hebben dankzij de dendrochronologie beginnen we een beter inzicht te krijgen in het verband dat er bestaat tussen de zonneactiviteit en de productie van ^{14}C in de aardse atmosfeer.

1.4 Variaties veroorzaakt door de mens

Vanaf het einde van de 19de eeuw is het ^{14}C -gehalte van de atmosfeer beginnen dalen. Deze daling werd niet veroorzaakt door een natuurlijk fenomeen maar wel door de mens. De industriële revolutie, met de steeds grotere vraag naar energie, deed de consumptie van fossiele brandstoffen (steenkool, aardolie en aardgas) tot ongekende hoogten oplopen. Deze verbranding ging natuurlijk gepaard met een toename van het CO_2 -gehalte in de atmosfeer.

Fig.15 Verandering van het ^{14}C -gehalte van de atmosfeer door menselijke invloeden



De koolstofbron is echter fossiel en bevat geen radioactieve koolstof meer. Dit heeft tot gevolg dat het atmosferische koolstofdioxide vermengd wordt met fossiele koolstofdioxide, wat resulteert in een lagere radioactiviteit.

Vanaf Wereldoorlog II kwam daarin verandering. Het testen van kernwapens in de atmosfeer heeft, vooral in de jaren zestig, de radioactiviteit van de atmosfeer sterk doen toenemen. In een bepaalde periode was het gehalte aan ^{14}C in de atmosfeer dubbel zo hoog dan normaal (figuur 15).

2 HET KALIBREREN VAN ^{14}C -DATERINGEN

2.1 De kalibratiecurve

Het verschil tussen de radiokoolstofouderdom en de kalenderouderdom kennen wij dankzij de dendrochronologie. Door de ^{14}C -ouderdom van jaarringen te gaan vergelijken met de dendrochronologische ouderdom, kon men convertie- of kalibratiecurven opstellen.

Het is duidelijk dat men slechts kalibratiecurven kan opstellen indien men de nodige fossiele bomen kan vinden. Op het ogenblik kan men kalibreren tot 7.000 BC, maar er is slechts een internationaal aanvaarde curve tot 2.500 BC. Het opstellen en verbeteren van deze curve is een van de laatste grote uitdagingen voor het radiokoolstofonderzoek. Er is goede hoop dat binnen enkele jaren een algemeen aanvaarde kalibratiecurve kan gepubliceerd worden die reikt tot 10.000 BC.

Uit dit onderzoek is eveneens gebleken dat, buiten de verschillen opgesomd in het eerste hoofdstuk, het ^{14}C -gehalte gelijk is voor alle plaatsen.

TUSSENDOR

Dendrochronologie

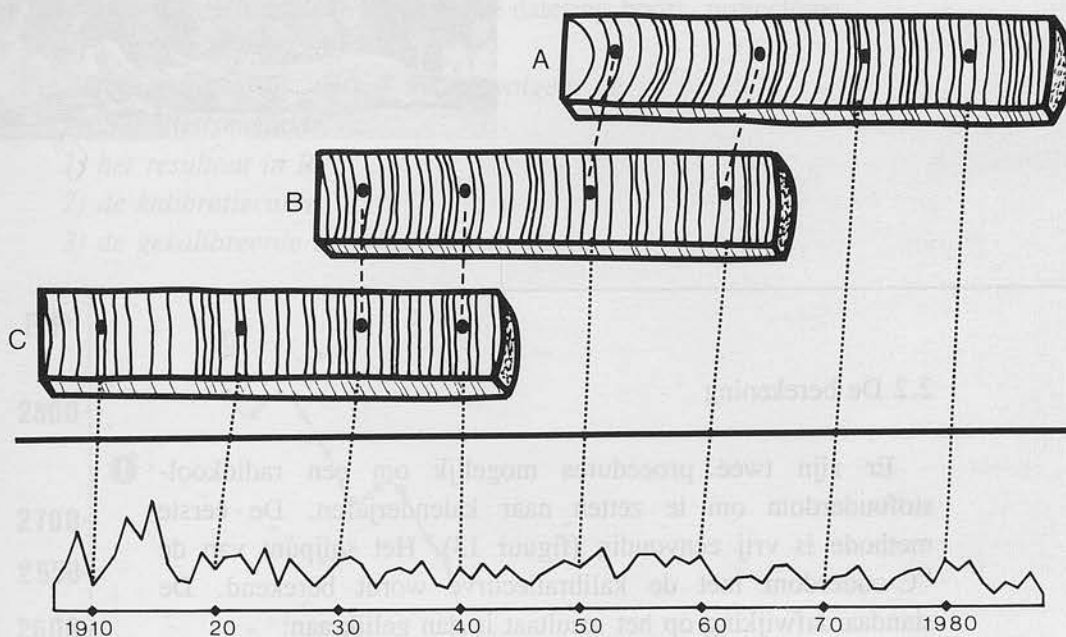
Deze wetenschap bestudeert de jaarringen van bomen. Jaarringen zijn het gevolg van het discontinue groeien van de boom. Bij de aanvang van de

zomer, in onze streken, of bij het begin van het regenseizoen in droge gebieden, beginnen vanaf het cambium (dit zijn cellen die zich bevinden

tussen het hout en de schors) grote dunwandige cellen te groeien die, naarmate het seizoen vordert, donkerder en kleiner worden om bij het begin van de herfst of bij het einde van het regenseizoen op te houden met groeien. De ouderdom van een levende boom kan dus gemakkelijk gemeten worden door het tellen van zijn jaarringen. Nu is het zo dat gedurende gunstige zomers de boom harder zal groeien dan gedurende slechte zomers.

brede en smalle jaarringen. Relatief gezien komt dit patroon eveneens voor in alle bomen die in dezelfde klimatologische omstandigheden groeien. Het wordt dus mogelijk vrij lange tijdsreeksen zeer nauwkeurig op te bouwen indien het nodige materiaal kan gevonden worden (figuur 16). Belangrijk voor de radiokoolstof-datering is hierbij de Bristlecone den (*Pinus longaeva*), die groeit op de White Mountains in het Inyo National Forest reservaat, California. Deze

Fig.16 Relatieve ringbreedte van 3 bomen welke groeiden in de periode tussen 1900 en 1988



Door het jaar na jaar veranderen van de klimatologische gesteldheid ontstaat er in de boom een uniek patroon van

bomen groeien onder bar slechte klimatologische omstandigheden, wat men ook klimatologische stress noemt.

Dit maakt dat het jaarringenpatroon zeer uitgesproken is. Ze leven in zulke barre omstandigheden dat er amper naalden aan groeien en dat de schors sterk verweerd is. Stuiwzand, ijs en hitte hebben deze bomen gesculpteerd tot vreemde gewrochten (figuur 17). Toch zijn het de oudste levende dingen op aarde. Een van de oudste nog levende bomen is de Pine-Alpha die 4.300 jaar oud is. Deze boom heeft nog slechts schors op 10 % van zijn oppervlakte. Dit wil zeggen dat slechts 10 % van zijn omtrek levende cellen bevat. Toch produceert deze boom jaar na jaar zaden waaruit nieuwe bomen kunnen ontstaan. Het was met materiaal van deze boomsoort dat de eerste kalibratiecurven opgesteld werden.

Fig.17 Bristlecone den.
(copyright Laboratory of tree-ring research, University of Arizona)



2.2 De berekening

Er zijn twee procedures mogelijk om een radiokoolstofouderdom om te zetten naar kalenderjaren. De eerste methode is vrij eenvoudig (figuur 13). Het snijpunt van de ^{14}C -ouderdom met de kalibratiecurve wordt berekend. De standaardafwijking op het resultaat is dan gelijk aan:

$$\sigma_{\text{kalibratie}} = \sqrt{[(\sigma_{\text{meting}})^2 + (\sigma_{\text{curve}})^2]} \quad (\text{formule 14})$$

Een ^{14}C -ouderdom van 1740 ± 40 BP komt overeen met een periode van 237-344 cal AD (curve van Stuiver en Pearson).

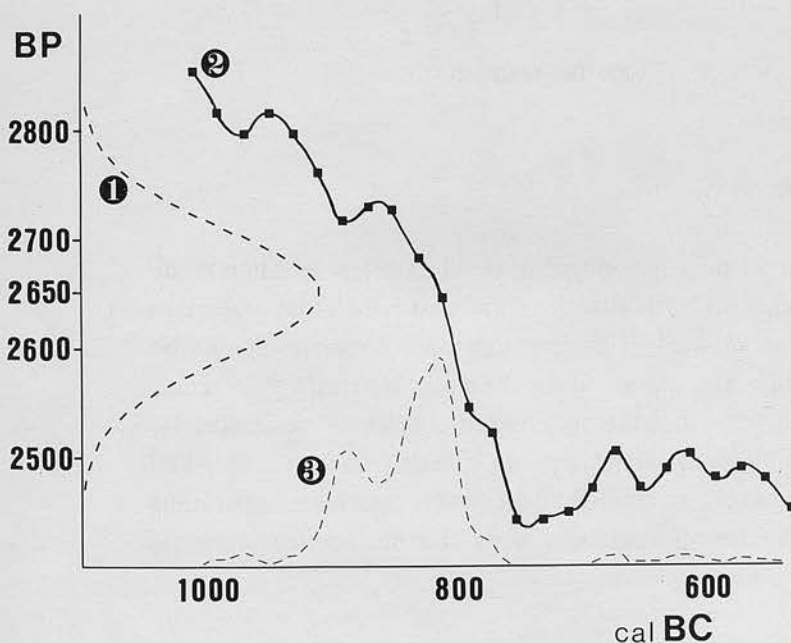
De gekalibreerde ouderdom wordt als een tijdsduur, een periode, weergegeven en niet als een waarde met een standaardafwijking. De reden hiervoor is heel duidelijk uit dit voorbeeld af te leiden. De waarde 1740 heeft drie snijpunten met de kalibratiecurve: namelijk 257, 296 en 321 cal AD en kan dus niet als één waarde met een marge beschreven worden.

Men merke tevens op dat de gekalibreerde ouderdom gegeven wordt als "cal BC" of "cal AD". Deze manier van notatie duidt de gebruiker erop dat de ouderdom het resultaat is van een gekalibreerde radiokoolstofdatering. Er wordt steeds bij vermeld welke curve er gebruikt werd.

De tweede methode is eigenlijk een veel exactere weergave, maar ze is vrij moeilijk uit te drukken in eenvoudig cijfermateriaal. Bij de beschrijving van het statistisch karakter van een radioactiviteitsmeting in het tweede hoofdstuk (paragraaf II, 1.2.) werd reeds gewezen op het feit dat het gemiddelde en de standaardafwijking twee waarden zijn waarmee men een kansverdelingscurve of "Gauss"-curve karakteriseert. De tweede kalibratiemethode gaat niet enkel de gemiddelde waarde omzetten, maar gaat gans de kansverdelingscurve die bij elke datering hoort, projecteren

Fig.18 Kalibratie van 2650 ± 50 BP volgens de probabiliteitsmethode.

- 1) het resultaat in BP
- 2) de kalibratiecurve
- 3) de gekalibreerde datering



op de kalibratiecurve. Het resultaat is een min of meer verwrongen kansverdelingscurve naargelang de vorm van de kalibratiecurve in die periode (figuur 18). Men noemt deze methode de probabiliteitsmethode.

2.3 De mariene curve

Materiaal dat koolstof uit de oceanen betreft, is niet op eenzelfde manier te kalibreren als terrestrisch materiaal. Het CO₂-evenwicht oceaan/atmosfeer reageert trager op schommelingen in de atmosfeer dan de fotosynthese bij planten. Dit maakt dat de curve voor oceanisch materiaal (o.a. schelpen) minder uitgesproken variaties vertoont dan de curve voor landmateriaal. Daarenboven komt nog dat de menging met water uit de diepzee een kunstmatige veroudering van het oppervlaktewater met zich kan meebrengen (zie ook figuur 6). Men noemt dit een "reservoirouderdom". Deze reservoirouderdom verschilt van plaats tot plaats op aarde. Voor de Noordzee houdt men rekening met een reservoirouderdom van ongeveer 400 ± 40 jaar.

Hoofdstuk IV

DE BEHANDELING VAN DE STALEN EN DE MEETMETHODES

1 DE BEHANDELING VAN DE MATERIALEN

1.1 Inleiding

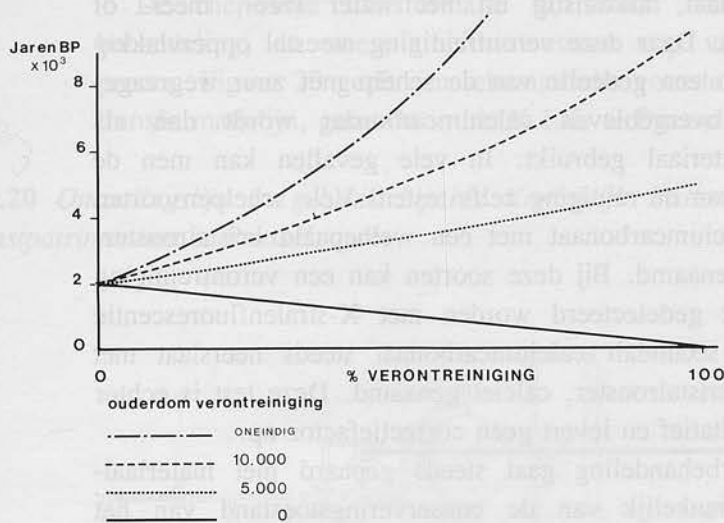
Daar het in principe mogelijk is alle stoffen te dateren die afkomstig zijn uit de koolstofcyclus, gaat het ¹⁴C-laboratorium materialen te verwerken krijgen van uiteenlopende chemische samenstelling. De meest courante materialen zijn houtskool, hout, veen en beenderen. Ook schelpen, kalkmortels, organische bodemmaterialen en zelfs grondwater kan onderzocht worden. Indien men over speciale apparatuur beschikt die het toelaat met zeer kleine hoeveelheden te

werken, komen ook textiel, zaden en vruchtenresten aan bod. De toestellen die de analyst ter beschikking staan, kunnen de radioactiviteit niet meten op het materiaal zoals het in de natuur voorkomt. Het moet chemisch getransformeerd worden en gezuiverd van alle verontreinigende materialen die het staal in de loop der jaren opgenomen heeft.

1.2 Voorbehandeling

De voorbehandeling heeft tot doel het materiaal te zuiveren van alle contaminerende koolstof. Deze behandeling is zeer belangrijk. Figuur 19 laat de invloed zien van contaminerende koolstof op de ouderdom van een staal. Het is duidelijk dat oneindig oud (bv.: een neerslag van fossiele kalk) en modern materiaal (bv.: wortel door groei) de ouderdom het sterkst gaan beïnvloeden.

Fig.19 Invloed van contaminerend materiaal op de schijnbare ouderdom van een 2000 jaar oud staal



Elke voorbehandeling bestaat eerst uit een mechanische verwijdering van alle delen die, op zicht, niets met het materiaal te maken hebben (vb.: verwijderen van wortels, keitjes, enz.). Daarna volgt een chemische behandeling. Deze kan vrij eenvoudig of ingewikkeld zijn. De mate waarin de voorbehandeling doorgedreven wordt hangt af van tal van externe factoren, zoals nauwkeurigheid, budget, apparatuur,

enz. Enkele voorbeelden zullen dit duidelijk moeten maken. De meest courante manier om hout, veen en houtskool te behandelen is de AAA-methode (acid - alkali - acid). Het staal wordt hierbij afwisselend gewassen met een zure en een basische oplossing om de neergeslagen kalk te laten wegreageren en de ingespoelde, jongere, humuszuren op te lossen. In de meeste gevallen volstaat deze behandeling. Wil men echter enkel de houtcellulose gaan dateren, omdat dit de meest stabiele fase in het materiaal is, dan zal een extra bleking de voorbereiding moeten aanvullen.

Wil men beenderen dateren dan moet men het oplosbare proteïne, collageen, uit het bot extraheren. In de meeste gevallen volstaat deze behandeling. Maar chemische zowel als bacteriologische werking kunnen het collageen aantasten en verjongen. Daarom gaat men bij het gebruik van de versneller over tot de extractie van één enkel aminozuur, namelijk het hydroxy-proline. Van deze stof weet men dat ze behoort tot het originele beendermateriaal dat niet aangetast is door biologische of chemische inwerking.

Nog een typisch voorbeeld is schelpenmateriaal. Schelpen kunnen verontreinigd worden door de secundaire afzetting van carbonaat, afkomstig uit het water (zee-, meer- of grondwater). Daar deze verontreiniging meestal oppervlakkig is, laat men een gedeelte van de schelp met zuur wegreageren. Het overgebleven calciumcarbonaat wordt dan als dateringsmateriaal gebruikt. In vele gevallen kan men de efficiëntie van de reiniging zelfs testen. Vele schelpensoorten vormen calciumcarbonaat met een welbepaald kristalrooster, aragoniet genaamd. Bij deze soorten kan een verontreiniging gemakkelijk gedetecteerd worden met X-stralenfluorescentie omdat het secundair calciumcarbonaat steeds neerslaat met een ander kristalrooster, calciëet genaamd. Deze test is echter louter kwalitatief en levert geen correctiefactor op.

De voorbehandeling gaat steeds gepaard met materiaalverlies, afhankelijk van de conserveringstoestand van het materiaal. Soms is het materiaal zo weinig resistent dat het niet meer mogelijk is de pollutant volledig te verwijderen zonder dat het materiaal zelf volledig wegroeit en oplost. Typische voorbeelden zijn zeer sterk verrot hout en geoxideerde venen.

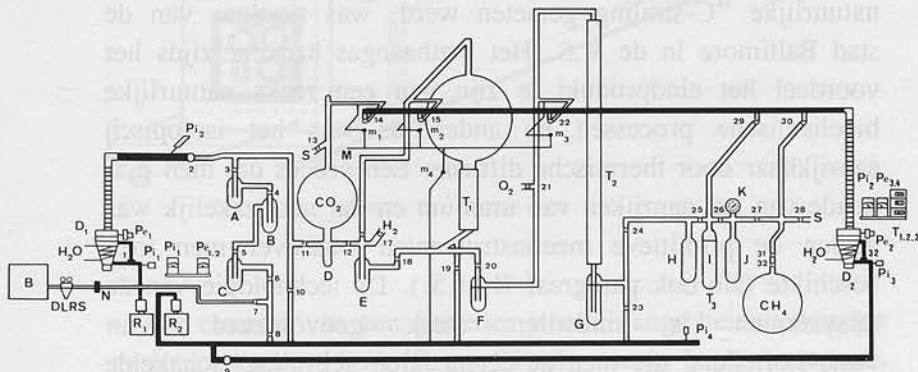
1.3 Transformatie

De chemische transformaties die het staal moet ondergaan zijn afhankelijk van het telsysteem dat men gebruikt (zie paragraaf IV, 2). De eerste stap is echter steeds een omzetting tot CO_2 . Voor het organisch materiaal gebeurt dit door verbranding; voor carbonaathoudende materialen (schelpen, kalkmortel) meestal door een zuurreactie. De verbranding wordt uitgevoerd, ofwel in een kwarts tube, waarbij een continue zuurstofstroom het uitwendig verhitte staal doet ontbranden, ofwel in een verbrandingsbom. De verbrandingsbom is een moderne techniek waarbij het staal, onder hoge zuurstofdruk in een gesloten kamer, door een gloeidraad in brand gestoken wordt.

Na zuivering van zuuranhydriden kan dit gas gebruikt worden als tellergas of verder chemisch getransformeerd worden tot het verlangde eindproduct. De meest gebruikelijke verbindingen zijn: methaan (CH_4), dat evenals koolstofdioxide gebruikt wordt in de proportionele tellers, benzeen (C_6H_6), dat gebruikt wordt in vloeistof-scintillatietellers, en grafiet voor de deeltjesversnellers.

De chemische transformatie is, samen met de voorbehandeling, de meest arbeidsintensieve stap van het hele proces. Figuur 20 geeft een schematische voorstelling van de transformatielijn, gebruikt in het K.I.K. te Brussel.

Fig.20 Omzettinglijn in gebruik bij het Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium te Brussel



1.4. Laboratoriumfouten.

Onder laboratoriumfouten verstaat men alle fouten op het resultaat die niet voortvloeien uit de telstatistiek, noch uit het materiaal zelf. Daarom komen ze hier ter sprake. Het is dikwijls zeer moeilijk om de oorsprong van een dergelijke fout te achterhalen. Enkele van de meest gekende zijn: verontreiniging van de installaties (herinneringseffect), een foutieve of onvoldoende voorbehandeling, onvoldoende rendement bij de chemische transformaties en fouten in het telsysteem. Deze fouten kunnen soms willekeurig inwerken op het resultaat. Ook is het best mogelijk dat een reeks coherente resultaten bekomen wordt van eenzelfde staal, maar dat het gemiddelde toch afwijkt van de werkelijke ouderdom. De enige manier om deze fouten te ontdekken is een staal met een gekende radioactiviteit meermaals gans het proces te laten doorlopen of een staal met onbekende ouderdom door meerdere laboratoria te laten dateren, de resultaten statistisch te verwerken en te vergelijken met de werkelijke of gemiddelde waarde (zie paragraaf V, 7).

2. MEETMETHODEN

2.1 Inleiding

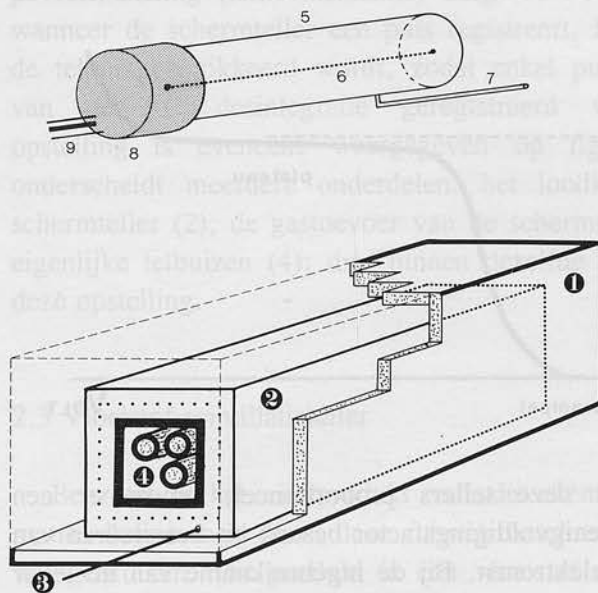
Het aantonen van radiokoolstof in de natuur was in de pionierstijd van de ^{14}C -methode, juist na wereldoorlog II, geen gemakkelijke opdracht. Het eerste staal waarvan de natuurlijke ^{14}C -straling gemeten werd, was rioolgas van de stad Baltimore in de V.S. Het methaangas had enerzijds het voordeel het eindprodukt te zijn van een reeks natuurlijke biochemische processen en anderzijds was het isotopisch aanrijkbaar door thermische diffusie. Een proces dat men o.a. kende van het aanrijken van uranium en dat noodzakelijk was gezien de primitieve meetinstrumenten waarover men toen beschikte (zie ook paragraaf II, 1.5.). De technologie van de telsystemen is sindsdien sterk geëvolueerd. Van vaste-stofcellers, die men de eerste jaren gebruikte, schakelde men over op proportionele gastellers: een technologie die nog steeds toegepast wordt. Later ging men gedeeltelijk over tot

het gebruik van vloeistof-scintillatietellers. Initieel omdat deze commercieel verkrijgbaar waren en de gastellers niet, later ook omdat ze minder technische eisen stellen aan de omzettinginstallatie en sterk in kwaliteit verbeterd zijn. Beide methoden worden nu naast elkaar gebruikt.

Recent is de ontwikkeling van de versneller massaspectrometer (AMS). Met deze meettechniek wordt niet de radioactiviteit gemeten, maar rechtstreeks de verhouding van het aantal $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ atomen (zie: De trillende tafel). Deze methode laat toe stalen te dateren in de orde grootte van enkele milligram koolstof, terwijl de klassieke methode één tot enkele grammen koolstof nodig heeft.

2.2 Proportionele gastellers

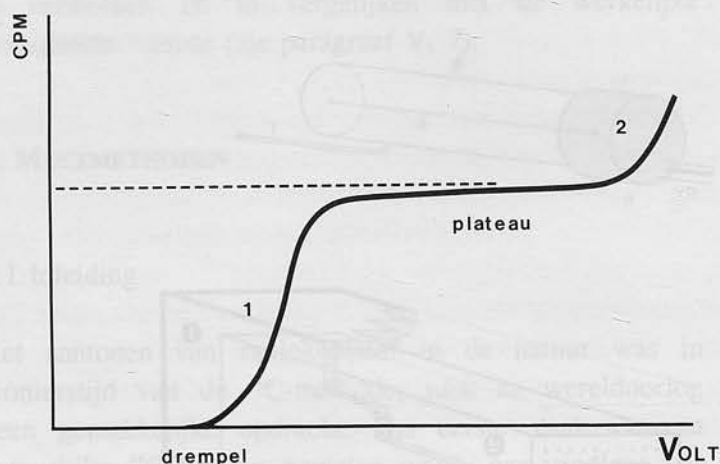
Fig.21 Proportionele gasteller



De essentie van een gasteller is een, langs beide uiteinden gesloten, koperen buis (figuur 21) (5) waarin het te meten gas gebracht wordt (7). Centraal in deze buis is een zeer dunne draad gespannen (6). Tussen de wand en de centrale draad (die als anode fungeert) wordt een elektrische spanning

aangelegd (9). Bij desintegratie van een ^{14}C -atoom in de buis komt er een negatief geladen elektron (β -deeltje) vrij. Dit wordt als gevolg van het spanningsverschil in de buis versneld naar de centrale draad. Onderweg gaat dit deeltje tal van botsingen ondergaan met de gasmoleculen in de buis. Zijn deze botsingen heftig genoeg, dan gaan die moleculen zich opsplitsen in een positief molecuulion en een elektron. Het geproduceerde elektron gaat eveneens naar de anode bewegen, terwijl het ion door de koperen buis (kathode) wordt aangetrokken. De snelheid van elektronen en ionen is echter verschillend, zodat er een korte en tijdelijke verstoring van het elektrisch evenwicht optreedt, wat leidt tot een elektrische impuls die, via de voorversterker (8), naar het meetinstrument gestuurd wordt.

Fig.22 Telsnelheid (cpm) in functie van de spanning (V) tussen de centrale draad en het omhulsel van de telbuis.



Men noemt deze tellers proportioneel, omdat er een constante vermenigvuldigingsfactor bestaat bij het creëren van de secundaire elektronen. Bij de ingebruikname van de teller moet het juiste potentiaalverschil tussen de wand en de centrale draad ingesteld worden. Is het spanningsverschil te klein dan kunnen de ontstane ionen en elektronen hercombineren alvorens ze op de anode of kathode vallen (figuur 22:1). Bij te hoge spanning gaat de teller doorslaan (figuur 22:2). Het gebied daartussen, het werkingsgebied van de teller, wordt het "plateau" genoemd.

De natuurlijke radioactiviteit van een modern staal

bedraagt slechts 13,6 dpm/gC (desintegraties per minuut en per gram koolstof); voor oud materiaal is dit uiteraard minder. Deze extreem lage waarden maken het nodig de teller af te schermen van invloeden van buitenuit. Deze zijn onder andere hoogenergetische mesonen (cosmische straling), neutronen, X-stralen, enz. Een eerste beschermingsfactor zit reeds in het gebruik van stralingsvrij materiaal bij het vervaardigen van de teller zelf. Een tweede beschermingsfactor bestaat erin de teller te plaatsen in een omhulsel van ijzer, lood en parafine dat de uitwendige straling moet tegenhouden. Deze opstelling noemt men het "loodkasteel". Een extra supplementaire mechanische afscherming kan erin bestaan het meettoestel ondergronds te plaatsen, in een kelder of onder een berg. Als laatste gaat men rondom de teller, maar binnenin het loodkasteel, een schermteller bouwen. Deze meet de cosmische stralen (mesonen) die door het ganze systeem vliegen. Deze deeltjes gaan in de eigenlijke telbuis een puls veroorzaken die niet afkomstig is van de desintegratie van ^{14}C , maar van de cosmische straling. Een poortschakeling (anticoïnsidentie) zorgt er voor dat, telkens wanneer de schermteller een puls registreert, het signaal van de telbuis geblokkeerd wordt, zodat enkel pulsen afkomstig van de ^{14}C desintegratie geregistreerd worden. Deze opstelling is eveneens weergegeven op figuur 21. Men onderscheidt meerdere onderdelen: het loodkasteel (1), de schermteller (2), de gastoevoer van de schermteller (3) en de eigenlijke telbuizen (4): drie binnen dezelfde schermteller in deze opstelling.

2.3 Vloeistof-scintillatieteller

Benzeen is het eindprodukt van de chemische transformaties indien men de in deze rubriek beschreven telmethode wil gebruiken. Dit produkt is een vloeistof en dus gemakkelijk hanteerbaar. Tevens is het de vloeistof met het hoogste gehalte aan koolstof, wat het volume reduceert. Het is wel een stof die zeer schadelijk is voor de gezondheid en derhalve zeer omzichtig moet gemanipuleerd worden.

Aan dit benzeen worden scintillatievloeistoffen (scintillatie = lichtflitsje) toegevoegd. Dit zijn vloeistoffen die energie absorberen bij een bepaalde golflengte en deze weer uitzenden bij een lagere golflengte, meestal in het nabije

U.V.-gebied of als zichtbaar licht. Het mengsel wordt in een speciaal telflesje overgebracht en goed afgesloten om verdamping te voorkomen (figuur 23).

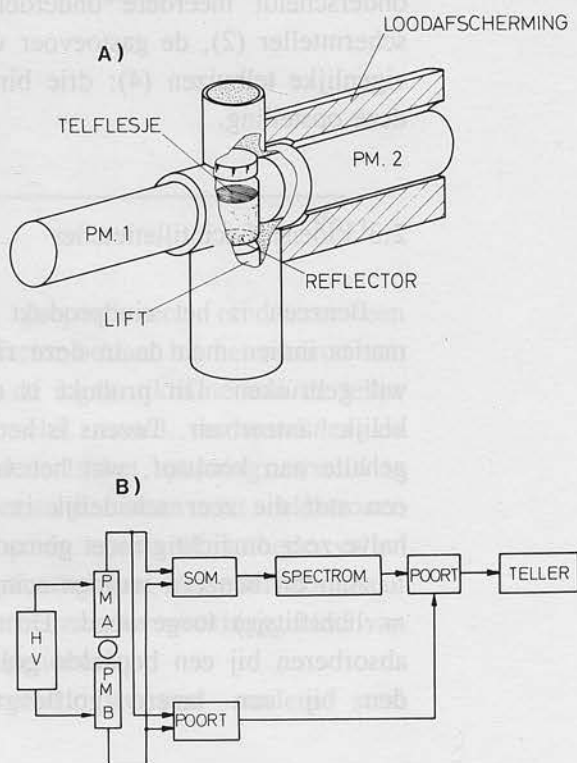
Bij de desintegratie van een ^{14}C atoom komt er een β -deeltje vrij. Dit deeltje wordt afgeremd door de omliggende vloeistofmoleculen die de energie van het β -deeltje zullen absorberen. Een gedeelte van deze energie wordt terug afgegeven en zal door de eerste scintillator opgenomen worden. Een klassieke scintillator is het molecule gekend onder de naam PPO. Deze stof zendt licht (fotonen) uit, met een maximum bij een golflengte van 365nm. Het detectiesysteem dat bestaat uit fotomultiplicatorbuizen (P.M.-buizen) heeft meestal een maximaal rendement bij een langere golflengte. Daarom wordt er een tweede scintillatie-vloeistof aan het staal toegevoegd (zoals POPOP), die de geabsorbeerde energie zal uitzenden bij 420nm. Alhoewel er door al die overgangen veel energie verloren gaat bekomt men toch een flink aantal fotonen omdat één β -deeltje meerdere vloeistofmoleculen zal aanslaan. In de P.M.-buis worden de fotonen omgezet in een elektrische impuls welke, na versterking, geregistreerd wordt.

Ook hier gelden de in vorige paragraaf beschreven beschermingsfactoren. De schermteller werd hier vervangen door twee P.M. buizen die in coïncidentie staan. Het verval van een ^{14}C -atoom geeft aanleiding tot de vorming van meerdere fotonen, die in beide P.M.-buizen zullen geregistreerd worden. Elk toevallig foton, veroorzaakt door andere processen, zal slechts in één van beide buizen geregistreerd worden waardoor de poort gesloten blijft. Bij sommige toestellen wordt rond het geheel toch nog een schermteller geplaatst als extra beveiliging.

Fig.23 Vloeistofscintillatie teller

A) telkamer

B) schema van de opstelling

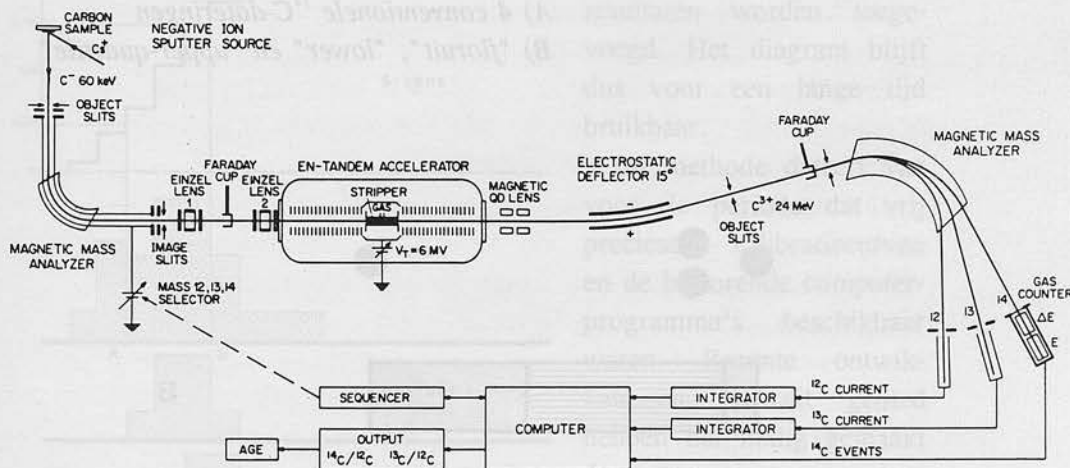


Moderne electronica en aangepaste software zullen verder instaan voor een doorgedreven analyse van het meetsignaal, dat niet meer als een puls maar als een energiespectrum wordt geregistreerd.

2.4 Versneller massaspectrometer (AMS)

Eén mg koolstof volstaat voor deze dateringsmethode. Het spreekt vanzelf dat de voorbehandeling van zeer kleine stalen totaal anders verloopt dan bij de klassieke techniek. Toch zijn de basisreacties gelijkaardig: verbranding tot CO_2 , gevolgd door een reductie tot grafiet. Het grafiet wordt neergeslagen op een drager. Men noemt dit geheel het "target": het doel. Dit "target" wordt in het toestel geplaatst en beschoten met cesium ionen (figuur 24). Uit de botsing van deze ionen met het grafiet ontstaan negatieve ionen die versneld worden. In de versneller worden de elektronen van het koolstof ion verwijderd zodat C^{3+} ontstaat. De versnelde ionen worden in een magnetisch veld gebracht waardoor ze van hun baan gaan afwijken. De lichtere ^{12}C atomen gaan sterker afbuigen dan de zwaardere ^{13}C en ^{14}C atomen. De twee stabiele isotopen ^{12}C en ^{13}C worden gemeten zoals in de massaspectrometrie, het ^{14}C -isotoop wordt gemeten in een proportionele teller.

Fig.24 AMS-toestel. Schematische voorstelling van het toestel van de technische hogeschool te Zürich.



Verder ingaan op de statistische behandeling van de meetresultaten zou te ver leiden. Er kan enkel nog opgemerkt

worden dat een minimale teltijd van 2000 min. per staal vereist is om een statistisch aanvaardbaar resultaat te bekomen bij de conventionele systemen. Met AMS wordt, met een precisie welke vergelijkbaar is met deze van de traditionele techniek, de meettijd gereduceerd tot 15 min. voor zeer jonge stalen en 2 uur voor oude stalen.

Hoofdstuk V

VOORBEELDEN

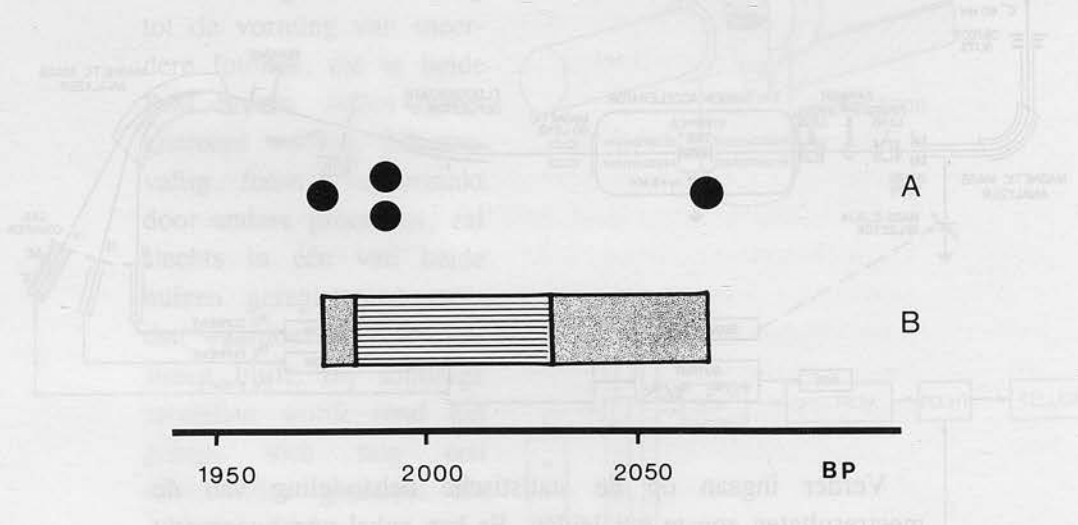
1. INLEIDING

In dit hoofdstuk worden enkele typische voorbeelden besproken. De studies waarvoor de ^{14}C -metingen werden uitgevoerd, worden niet steeds in extenso behandeld. In het kader van deze brochure gaat het in de eerste plaats om de mogelijkheden die de dateringstechniek biedt.

2. DONK (HERK-DE-STAD)

2.1 Inleiding: "the Floruit"

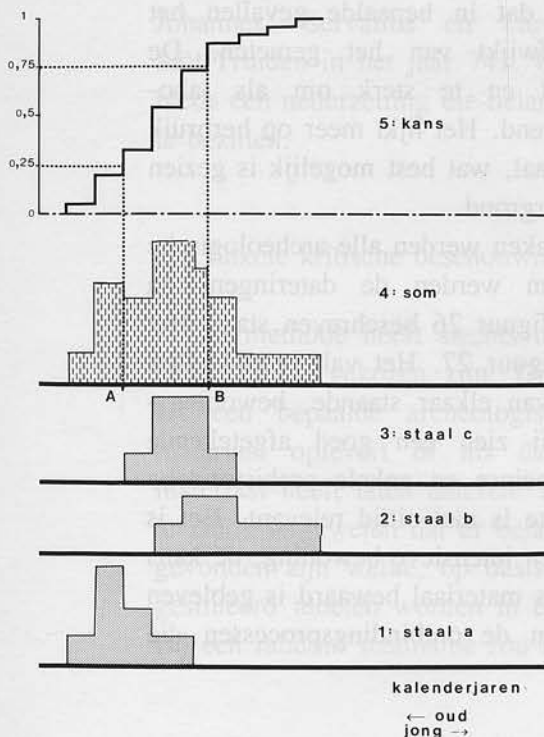
Fig.25 Dispertiediagram met
A) 4 conventionele ^{14}C -dateringen
B) "floruit", "lower" en "upper-quartile"



Indien men over voldoende dateringen beschikt, is het mogelijk om een schatting te maken van de duur van een archeologisch fenomeen. Alhoewel er nog geen algemene consensus bestaat over de wijze waarop grote reeksen dateringen moeten verwerkt worden, blijkt de methode ontworpen door Barbara Ottaway de meest voor de hand liggende te zijn. In haar eenvoudigste vorm bestaat deze uit het construeren van een dispertiediagram (figuur 25).

Alle conventionele ^{14}C -dateringen van eenzelfde culturele fase worden gerangschikt van oud naar jong. De eerste 25 % van alle dateringen, vertrekkende vanaf het oudste resultaat, noemt men de "lower quartile"; de laatste 25 % van alle dateringen, noemt men de "upper quartile", en de periode daar tussenin de "floruit": de bloeiperiode. De voordelen van deze methode zijn legio. De voorstelling is eenvoudiger dan deze van de individuele dateringen. Dit maakt het gemakkelijk verschillende culturen te vergelijken. Uit statistische gegevens blijkt dat, indien de "floruit" van twee reeksen metingen elkaar niet overlappen, de kans zeer groot is dat de stalen afkomstig zijn van een andere populatie (populatie in de statistische betekenis van het woord).

Fig.26 Dispertiediagram met gekalibreerde dateringen



Een extra voordeel is ook dat de vorm van het dispertiediagram niet sterk wijzigt als aan een reeks dateringen één of enkele resultaten worden toegevoegd. Het diagram blijft dus voor een lange tijd bruikbaar.

De methode dateert van voor de periode dat vrij preciese kalibratiecurven en de bijhorende computerprogramma's beschikbaar waren. Recente ontwikkelingen op dit gebied hebben het nodig gemaakt deze aan te passen voor gekalibreerde dateringen, maar het principe blijft hetzelfde. Vooreerst wor-

den alle dateringen gekalibreerd volgens de probabiliteitsmethode (figuur 18, paragraaf III, 2.2). Daarna wordt een sommatie gemaakt van de verschillende resultaten. In figuur 26 wordt dit vereenvoudigd weergegeven: 1, 2 en 3 zijn de kansverdelingscurven van resp. staal A, B en C. De globale kansverdeling wordt weergegeven in 4. De globale kans wordt gegeven door curve 5 (de integraal van curve 4). Op deze curve, die loopt van 0 tot 1 (= 100 % kans) is het zeer gemakkelijk de "floruit" af te lezen, namelijk het middenste gedeelte tussen 25 en 75 % kans. De periode die daarmee overeenkomt (A-B) wordt afgelezen op de tijdsas.

2.2 Het site te Donk

Het site "Donk" in de Limburgse gemeente Herk-de-Stad omvat tal van bewoningsfasen, gaande van het Midden-Paleolithicum tot in de Middeleeuwen. De bewoning situeert zich langs de zuid-oever van de vallei en op een in de laatste ijstijd opgestoven duin, die later een eiland vormde tussen verscheidene rivierarmen. Tal van opgravingscampagnes van de Nationale Dienst voor Opgravingen leidden tot een uitgebreide reeks ^{14}C -dateringen. Toch zijn niet alle bewoningsfasen radiometrisch gedateerd. Tabel 3 geeft een overzicht van alle radiokoolstofdateringen, uitgevoerd zowel in het laboratorium van de U.C.L. als in het Kunstpatrimonium. Wat opvalt is dat in bepaalde gevallen het verwachte resultaat sterk afwijkt van het gemeten. De afwijkingen zijn te frequent en te sterk om als laboratoriumfouten te worden herkend. Het lijkt meer op herbruik of verplaatsing van het materiaal, wat best mogelijk is gezien de losse structuur van de ondergrond.

Om uit dit probleem te geraken werden alle archeologische gegevens opzij geschoven en werden de dateringen, na kalibratie, verwerkt zoals in figuur 26 beschreven staat. Het resultaat is weergegeven in figuur 27. Het valt onmiddellijk op dat er verscheidene, los van elkaar staande, bewoningsfasen gedateerd werden. Wij zien een goed afgetekende Middeleeuwse piek, een Romeinse en enkele prehistorische pieken. De absolute piekhoogte is niet altijd relevant. Het is duidelijk dat, zelfs bij een even intensieve bewoning, de kans veel groter is dat Middeleeuws materiaal bewaard is gebleven dan Bronstijdmateriaal, gezien de ontbindingsprocessen die

het organisch materiaal ondergaan heeft.

Tabel 3 Overzicht van de ^{14}C -dateringen van Donk

Nr Labo	^{14}C -ouderdom	verwacht	Nr Labo	^{14}C -ouderdom	verwacht
1 Lv 1016	350 ± 55 BP	La Tène	18 IRPA 697	1800 ± 60 BP	Romeinse put
2 IRPA 798	1010 ± 55 BP	750 AD of later	19 IRPA 703	1830 ± 90 BP	Romeins
3 IRPA 507	1010 ± 50 BP	450-250 BC	20 IRPA 698	1840 ± 60 BP	Romeinse put
4 IRPA 701	1110 ± 50 BP	Middeleeuwse put	21 IRPA 699	1980 ± 60 BP	Romeinse put
5 IRPA 799	1180 ± 55 BP	700 - 750 AD	22 Lv 1019	2240 ± 70 BP	La Tène
6 IRPA 800	1180 ± 50 BP	700 - 750 AD	23 Lv 1017	2270 ± 60 BP	La Tène
7 IRPA 508	1220 ± 75 BP	2000 - 1550 BC	24 Lv 1020	2300 ± 80 BP	La Tène
8 IRPA 796	1290 ± 55 BP	650 - 750 AD	25 IRPA 690	2320 ± 60 BP	IJzertijd
9 IRPA 801	1330 ± 50 BP	650 - 750 AD	26 IRPA 689	2350 ± 50 BP	IJzertijd
10 IRPA 795	1360 ± 55 BP	700 - 750 AD	27 IRPA 688	2410 ± 70 BP	IJzertijd
11 IRPA 797	1380 ± 55 BP	650 - 750 AD	28 IRPA 693	2480 ± 60 BP	IJzertijd
12 IRPA 510	1445 ± 55 BP	700 BC - 400 AD	29 IRPA 691	2490 ± 60 BP	IJzertijd
13 IRPA 653	1450 ± 80 BP	2300 - 8500 BP	30 IRPA 694	2590 ± 60 BP	IJzertijd
14 IRPA 700	1550 ± 50 BP	Romeinse put	31 Lv 1018D	2760 ± 140 BP	La Tène
15 IRPA 509	1740 ± 45 BP	250 - 400 AD	32 IRPA 511	3110 ± 55 BP	700 - 400 BC
16 IRPA 696	1740 ± 50 BP	Romeinse put	33 IRPA 692	3400 ± 90 BP	IJzertijd
17 IRPA 586	1780 ± 60 BP	La Tène	34 IRPA 702	3670 ± 80 BP	Romeins

Beschouwen we nu de Romeinse (figuur 28a) en de Middeleeuwse periode (figuur 28b) in detail. Met de hoger beschreven methode kunnen wij de "floruit" berekenen voor beide periodes. Voor de eerste valt die tussen 125 en 285 cal AD, voor de tweede tussen 630 en 890 cal AD. Het vacuum tussen de beide bewoningsfasen in de 5de-6de eeuw werd ook archeologisch bevestigd. Historische teksten vermelden de schenking van een kerkje, gewijd aan de HH. Maria, Petrus, Johannes, Servatius en Lambertus, aan de abdij van Sint-Truiden in het jaar 741. Op dat moment bestond er dus reeds een nederzetting die belangrijk genoeg was om een kerk te bezitten.

2.3 Enkele kritische beschouwingen

De methode heeft slechts betekenis als de stalen random (willekeurig) gekozen zijn. Dit kan soms problemen stellen als een bepaalde archeologische periode geen dateerbaar materiaal oplevert of als de archeoloog slechts selectief materiaal heeft laten dateren. In het geval van de opgraving te Donk is geweten dat er belangrijke hoeveelheden materiaal gevonden zijn welke, op basis van archeologische gegevens, gesitueerd moeten worden in een periode rond 1000 cal BC. Bij een random staalname zou in figuur 28 de continuïteit van

het urnenveld uit de Late Bronstijd en de Vroege IJzertijd tot uiting gekomen zijn. Het gevonden materiaal is echter nooit gedateerd.

Fig.27 *Donk: gekalibreerde dateringen*

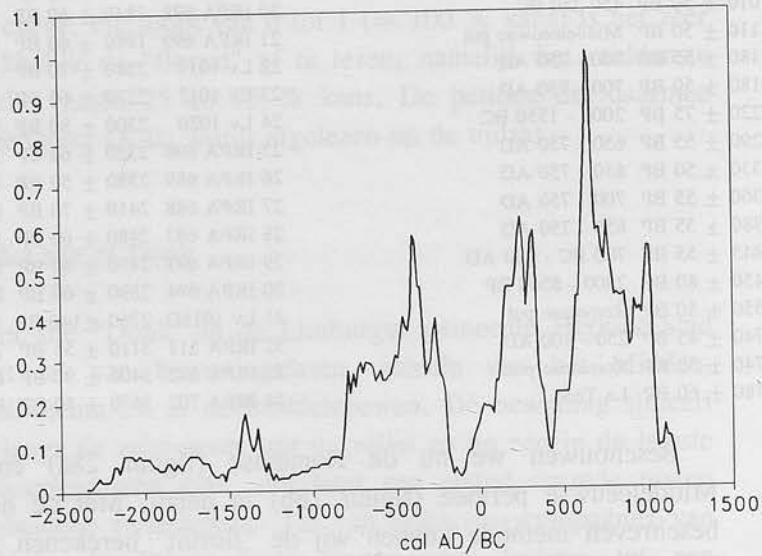


Fig.28a *Floruit Romeinse periode*

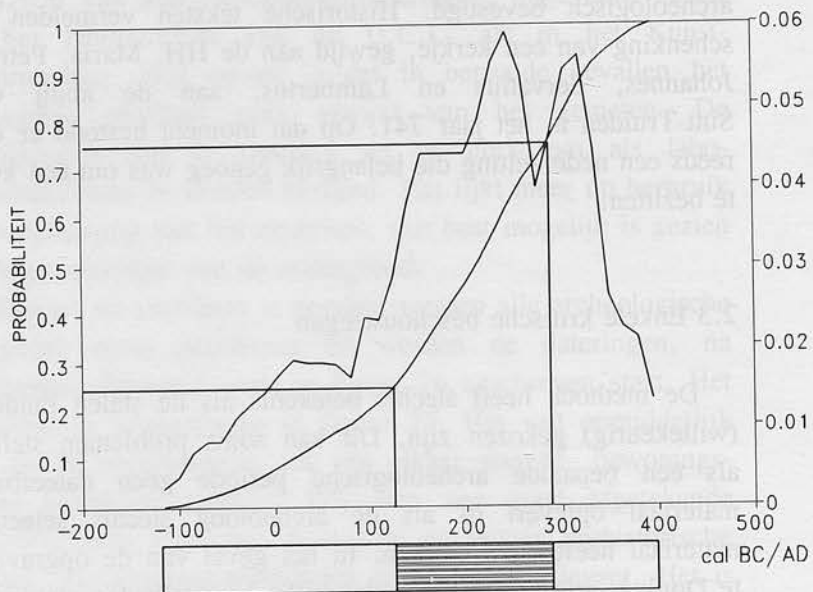
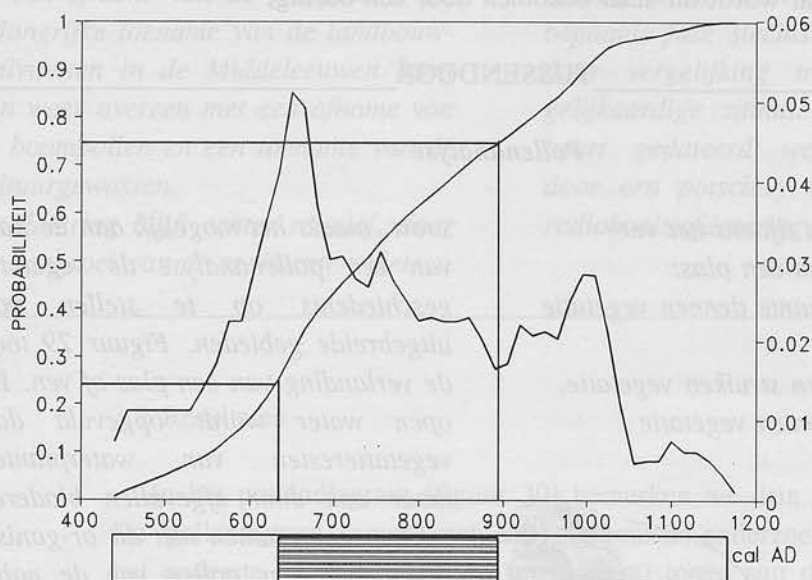


Fig.28b Floruit Middeleeuwse periode



Zelfs bij random genomen stalen blijft de vraag in hoeverre de gemeten periode de werkelijke periode dekt. Anders geformuleerd: hoeveel dateringen moet men uitvoeren opdat het gemeten dispersiediagram zou overeenstemmen met de werkelijkheid? Studies, op basis van statistische modellen, hebben aangetoond dat reeds vanaf een vijftal dateringen een schatting kan gemaakt worden, maar dat men voor een goede overeenkomst tussen steekproef en populatie toch minstens een tiental dateringen nodig heeft. Volledigheidshalve moet vermeld worden dat deze manier van voorstellen slechts één van de vele is en dat er nog helemaal geen consensus bereikt is over de voorstelling van tijdsreeksen.

3. HET POLLENDIAGRAM VAN DE PANNE-OOSTHOEK

3.1 Inleiding

Het onderzoek had tot doel de vegetatiegeschiedenis te bestuderen van dit, onder mariene invloed verkerende, gebied. Het kaderde in een gemeenschappelijk archeologisch natuurhistorisch onderzoek over de Romeinse bewoning langs de Vlaamse kust. De informatie over het milieu en de

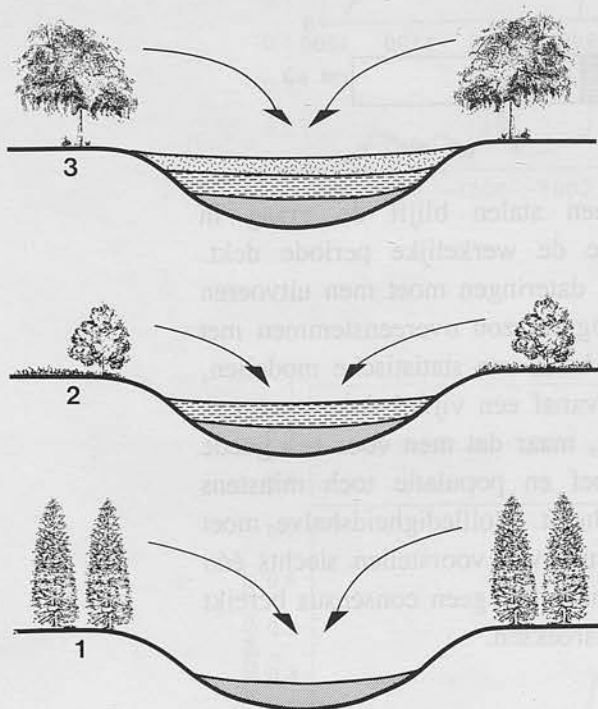
vegetatie in het verleden wordt bekomen door een pollenanalyse uit te voeren op een staal uit de ondergrond. Meestal wordt dit staal bekomen door een boring.

TUSSENDOR

Pollenanalyse

Fig.29 Drie fasen tijdens het verlanden van een plas:

- 1) met een dominante dennen vegetatie in de omgeving.
- 2) met een gras en struiken vegetatie.
- 3) met een loofbomen vegetatie



De buitenwand van stuifmeelkorrels, *exine* genaamd, is opgebouwd uit zeer resistent materiaal. In zuurstofvrije afzettingen kunnen ze duizenden jaren resideren zonder noemenswaardige beschadiging. Dit, samen met het feit dat stuifmeelkorrels (ook pollen genaamd) verschillen van soort tot

soort, maakt het mogelijk aan de hand van een pollenanalyse de vegetatiegeschiedenis op te stellen voor uitgebreide gebieden. Figuur 29 toont de verlanding van een plas of ven. Het open water wordt opgevuld door vegetatieresten van waterplanten, maar ook door afgevalen bladeren, takken, enz. Samen met dit organisch afval vallen er pollen van de nabije bomen in het water. In de laagveenverlanding volgen het riet, het zegge, het moeras en het elzenbos elkaar op. Alhoewel de aanbreng van lokale pollen dominant is, zorgt het windtransport er toch voor dat in de sedimenten een totaalbeeld opgenomen wordt van de vegetatie van de ganse omgeving.

Door centimeter per centimeter een pollenanalyse uit te voeren op de sedimenten en deze uit te zetten als % pollen van een bepaalde soort ten opzichte van het totaal aantal pollen in een bepaald niveau, krijgt men een beeld van de evolutie van de flora in de omgeving van de staalname. Uit de gegevens kunnen dan tal van zaken afgeleid worden over de evolutie van het klimaat en dergelijke. Ook als dateringstechniek wordt de pollenanalyse gebruikt, omdat typische veranderingen veroorzaakt worden door gekende fenomenen. Zo komt bijvoorbeeld de klimaatsverbetering op het

einde van de laatste ijstijd overeen met een toename van de boompollen en een afname van de graspollen. De belangrijke toename van de landbouwactiviteiten in de Middeleeuwen komt dan weer overeen met een afname van de boompollen en een toename van de cultuurgewassen. De datering blijft echter relatief, daar de aangroei van de sedimenten niet

met een constante snelheid verloopt, maar ook omdat de typische polleninhoud welke overeenstemt met een bepaalde fase slechts gedateerd wordt door vergelijking met een andere, gelijkaardige situatie, welke op haar beurt gedateerd werd (bijvoorbeeld door een potscherf in het veen, een radiokoolstofdatering, enz.).

3.2 Resultaten

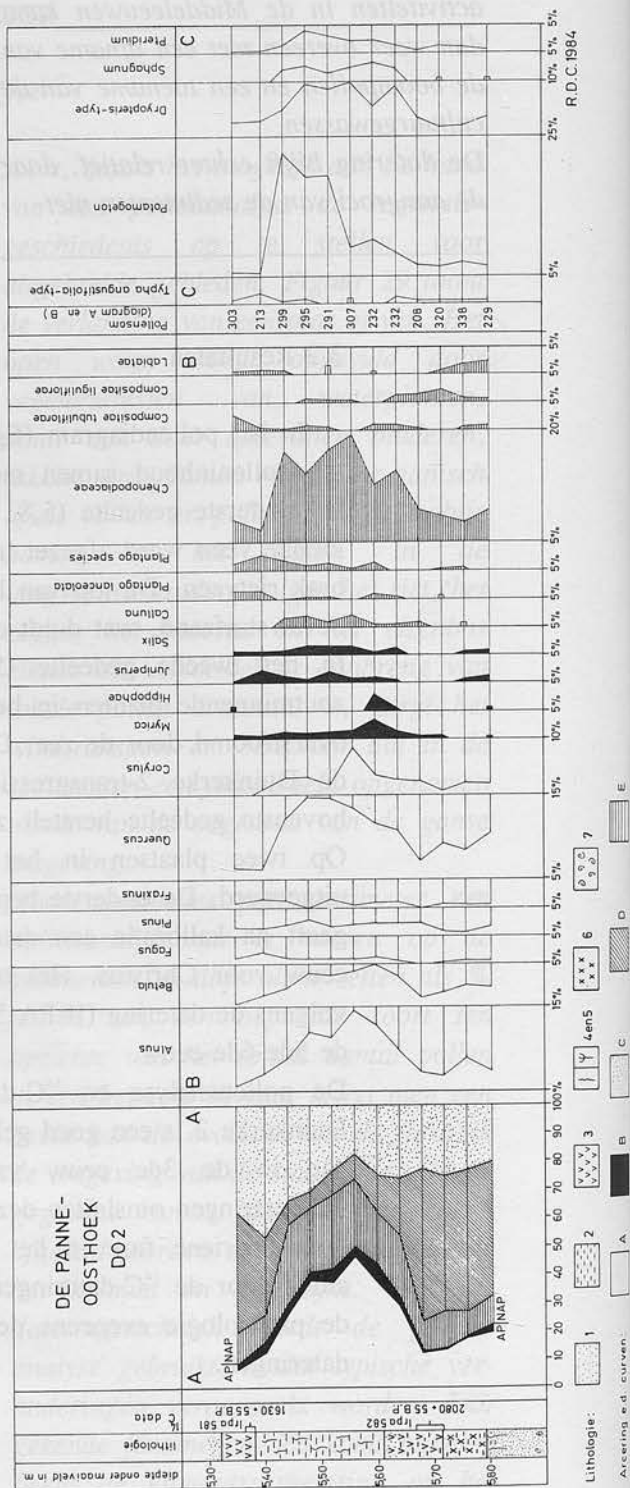
In het pollendiagram (figuur 30) bemerken we drie delen. De polleninhoud samen met een diatomeeën-onderzoek van het onderste gedeelte (5,81 m tot 5,65 m) tonen aan dat het kleiige veen werd afgezet in een schorre, overgaand naar een brak rietveen. De top van het veen is gedeeltelijk veraard en bevat stuifzand, wat duidt op een verdroging van het milieu. In het tweede gedeelte (5,65 m tot 5,42 m) nemen de zoutminnende planten in belang toe. Het rietveen werd dan overstroomd door de zee. Deze fase wordt vereenzelvigd met de Duinkerke 2-transgressie (2de helft 3de eeuw). In het bovenste gedeelte herstelt zich weerom het brakke rietveen. Op twee plaatsen in het diagram werden ^{14}C -dateringen uitgevoerd. De onderste bepaling (IRPA 582: 2080 ± 55 BP) geeft na kalibratie een datering in de periode 2de tot 1ste eeuw voor Christus. Het begin van de tweede veengroei is volgens de datering (IRPA 581: 1630 ± 55 BP) te situeren in de 5de-6de eeuw.

De pollenanalyse en ^{14}C -dateringen vullen elkaar aan. De Duinkerke 2 is een goed gekende zeetransgressie welke plaats had in de 3de eeuw van onze tijdrekening. De twee ^{14}C -dateringen omsluiten deze periode. De interpretatie van de meer mariene fase in het diagram als Duinkerke 2 wordt aldus door de ^{14}C -dateringen bevestigd. Omgekeerd bevestigt de palynologie eveneens de validiteit van de radiometrische dateringen.

3.3. Bespreking

Het is evident dat de radiokoolstofdatering enkel organische sedimenten of schelpen kan dateren en dan nog op voorwaarde dat er geen migratie in de afzetting heeft plaats gehad. Het beste materiaal is zonder enige twijfel veen. De makroskopische plantenbrokstukken (waarbij de verschillende soorten nog herkenbaar zijn) vormen een stationaire organische fase in de afzetting. Bij andere vormen van organische afzettingen, zoals bodems, is er steeds migratie van organisch materiaal, dat op een bepaald niveau in oplossing gaat en in een ander niveau wordt afgezet. Het dateren van dergelijke materialen laat niet toe een nauwkeurige ouderdom te meten. Het veenmateriaal is vrij resistent en kan chemisch voorbehandeld worden om eventuele ingespoelde, jongere, humuszuren uit te wassen. Bij geoxideerde venen (dit zijn venen die slecht geconserveerd zijn doordat ze in contact gestaan hebben met de lucht) stelt de voorbehandeling reeds problemen. Dit resulteert in een afwijkende datering, die meestal een te jong resul-

Fig.30 Pollendiagram
(analyse R. De Ceunynck)



taat geeft. Hetzelfde geldt voor alle tussenvormen zoals venige bodems en dergelijke.

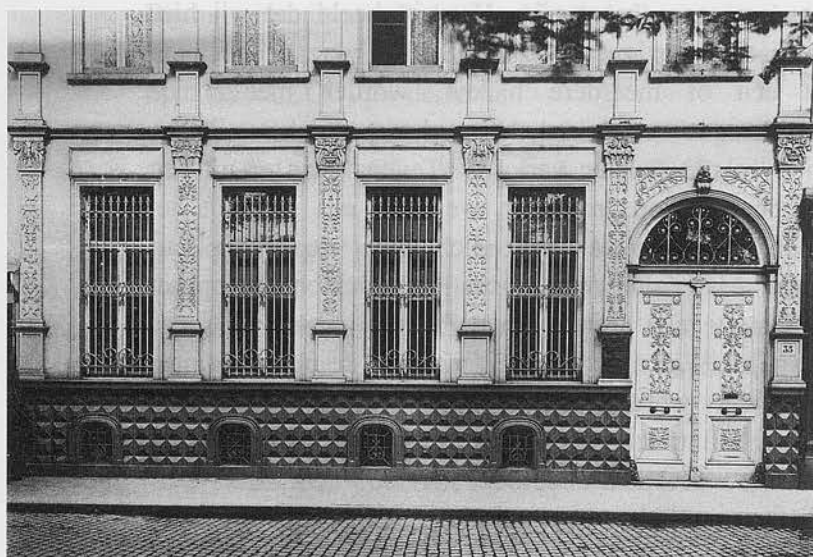
De nauwkeurigheid van het resultaat wordt ook bepaald door de groeisnelheid van het veenpakket. Bij traag groeiende venen gaat de hoeveelheid staal die genomen wordt voor de datering een grotere tijdspanne omvatten dan bij snelgroeiende venen. Men mag niet vergeten dat de datering de gemiddelde ouderdom geeft van het staal. Bij snelgroeiende venen is dit de gemiddelde ouderdom van een korte periode; bij traaggroeiende, de gemiddelde ouderdom van een lange periode.

4. HET KARBONKELHUIS TE ANTWERPEN

4.1 De historische gegevens

Het Karbonkelhuis op de Groenplaats te Antwerpen is het voormalig kapittelhuis van de Onze-Lieve-Vrouwekerk. Het staat onder andere afgebeeld op een schilderij dat dateert van 1597. Het dankt zijn vreemde naam aan de merkwaardige gevelplint, uitgewerkt in de vorm van diamantkoppen of karbonkels (figuur 31). Deze plint verdween in 1911 bij een verbouwing.

Fig.31 Het huis in 1907 met de toen nog aanwezige diamantkoppen als plintdecoratie (foto museum Vleeshuis, Antwerpen)



Dit gebouw wordt algemeen erkend als een van de weinige voorbeelden van vroeg-rennaissance-architectuur in Vlaanderen. Het werd dan ook bij K.B. van 12.11.1975 een beschermd monument. Het onderzoek werd uitgevoerd omdat de toenmalige eigenaar aan de authenticiteit van het gebouw twijfelde. Drastische verbouwingen in de 19de, begin 20ste eeuw zouden slechts weinig van het oorspronkelijke gebouw overgelaten hebben.

4.2 Het ¹⁴C onderzoek

4.2.1 Datering van het dakgebinte

In een eerste onderzoeksfase werd 30 g hout genomen van een steunbalk van de 2de zolder. Het staal bevatte slechts 3 jaarringen. Het werd met de AAA-methode voorbehandeld en volgde een routine procedure. De ¹⁴C-ouderdom voor dit staal bedroeg 610 ± 50 BP (IRPA 606). Na kalibratie geeft dit, met 95 % zekerheid, een periode begrepen tussen 1282 en 1408 cal AD (Stuiver en Pearson, probabiliteitsmethode).

De datering van dit staal is een typisch voorbeeld van de discrepantie die er soms ontstaat tussen het fenomeen dat de archeoloog of historicus wil dateren en het materiële gegeven dat gedateerd wordt. Het historisch onderzoek is niet geïnteresseerd in de ouderdom van het stuk hout waaruit de steunbalk gemaakt is, maar wel in het jaar dat deze in het gebouw verwerkt werd. Dit verschil tussen wat de radiokoolstofmethode meet en wat de dateringsaanvrager wil weten kan soms zeer groot zijn. Het voorbeeld dat wij hier bespreken is daarvoor zeer typisch. Bij het verzagen van de boom tot één of meerdere balken, worden meestal de buitenste jaarringen verwijderd (het saphout). Bij het tailleren gaan er nog enkele stukken verloren. Tevens gaan er uit een boom meerdere balken, zodat er evengoed een stuk uit het hart van de boom als een stuk dicht bij de schors kan gebruikt zijn. Als er dus geen schors meer zichtbaar is op het materiaal weet men niet exact hoeveel jaarringen er verdwenen zijn. Wat men ook niet weet is de droogtijd van het hout. Vaak worden zelfs houten balken uit oudere gebouwen herbruikt, iets wat tot op heden courant voorkomt. Men noemt dit verschil in ouderdom het "oud-hout effect".

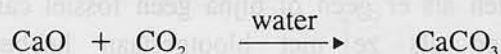
Om dit te vermijden gaat de archeoloog op zoek naar

materiaal waarvan het verband met het te dateren fenomeen zo eenduidig mogelijk vastligt. Een zeer mooi voorbeeld hiervan zijn pitten van vruchten of noteschelpen. Deze materialen hebben maar gedurende één seizoen gegroeid, dus hun ^{14}C -gehalte reflecteert een zeer korte periode. Ook hun consumptie is te verwachten binnen een vrij korte tijd na het oogsten. Vindt men dit materiaal terug in een afvalkuil dan is men er zeker van dat de datering van het materiaal het gebruik van de afvalkuil dateert.

Wat IRPA 606 betreft lijkt herbruik zeer onwaarschijnlijk en het resultaat moet dan ook geïnterpreteerd worden als een *terminus post quem* gegeven (duidt aan dat een gegeven jonger is dan een bepaald tijdstip). In het geval van constructiebalken wordt een verschil van 100 tot 200 jaar als normaal beschouwd.

4.2.2 Datering van de gevelmortel

Sommige carbonaatvormende processen kunnen met de ^{14}C -methode gedateerd worden, op voorwaarde dat de carbonaatvorming gepaard gaat met de absorptie van atmosferisch koolstofdioxide (CO_2). Dit is zo in het geval van de kalkmortels. De aanmaak van kalkmortel bestaat in essentie uit volgende stappen: kalksteen (CaCO_3) wordt gecalcineerd in een oven op een temperatuur van ongeveer 1000°C . Door de hoge temperatuur wordt de kalksteen ontbonden en er ontstaat CaO , algemeen bekend onder de naam ongebluste kalk, en CO_2 , dat in de atmosfeer verdwijnt. Bij het gebruik wordt de ongebluste kalk gemengd met water, zand en toevoegstoffen. Deze mortelspecie verhardt door opname van CO_2 uit de lucht.



Na absorptie gebeurt er geen uitwisseling meer met de atmosfeer en het ^{14}C -gehalte in de mortel komt overeen met de constructieperiode van het gebouw. Dit atmosferisch CO_2 wordt in het laboratorium terug vrijgesteld door een zuurreactie.



Experimenten hebben uitgewezen dat de zaken wel iets gecompliceerder liggen. De toevoegstoffen en het zand kunnen fossiel carbonaat bevatten. Dit geeft natuurlijk een kunstmatige veroudering aan het staal. Het kan ook zijn dat het basisproduct niet voldoende gecalcineerd werd, zodat er nog resten van het fossiel carbonaat in de mortel achtergebleven zijn. Gelukkig bestaat er een verschil in hardheid tussen het mortelcarbonaat dat men wenst te dateren en het rotscarbonaat dat het resultaat gaat vervalsen: het eerste is poedervormig, zachter en poreus en gaat derhalve sneller reageren met het zuur dan het tweede. Het eerste CO₂ gas dat dus vrij komt is het minst verontreinigd, het laatste het sterkst.

In de praktijk gaat men opeenvolgende fracties dateren en in grafiek zetten. De helling van deze rechte is een maat voor de hoeveelheid contaminerend carbonaat. Het beste resultaat wordt bekomen door de lijn te extrapoleren naar het nulpunt van de abscis.

Gezien het vormingsproces van kalkmortel in totaal andere omstandigheden geschiedt dan dat van kalkrots, hebben beiden een totaal verschillende isotopenverhouding. De $\delta^{13}\text{C}$ waarde voor kalkrots varieert rond de 0‰, terwijl deze voor mortel ongeveer -21‰ bedraagt. Er werd verondersteld dat dit gegeven zou kunnen helpen bij het berekenen van de hoeveelheid fossiel carbonaat in het staal. Uit recent onderzoek is echter gebleken dat deze -21‰ slechts bekomen wordt bij kleine hoeveelheden op laboratoriumschaal. In de praktijk gaat het CO₂ vanuit de atmosfeer moeten diffunderen door de mortellaag tot op de reactieplaats. Deze diffusie gaat gepaard met een isotopenverschuiving.

Dit alles heeft tot gevolg dat mortels slechts kunnen gedateerd worden als er geen of bijna geen fossiel carbonaat aanwezig is en als ze niet blootgestaan hebben aan recarbonatatie (bv.: onder invloed van grondwater).

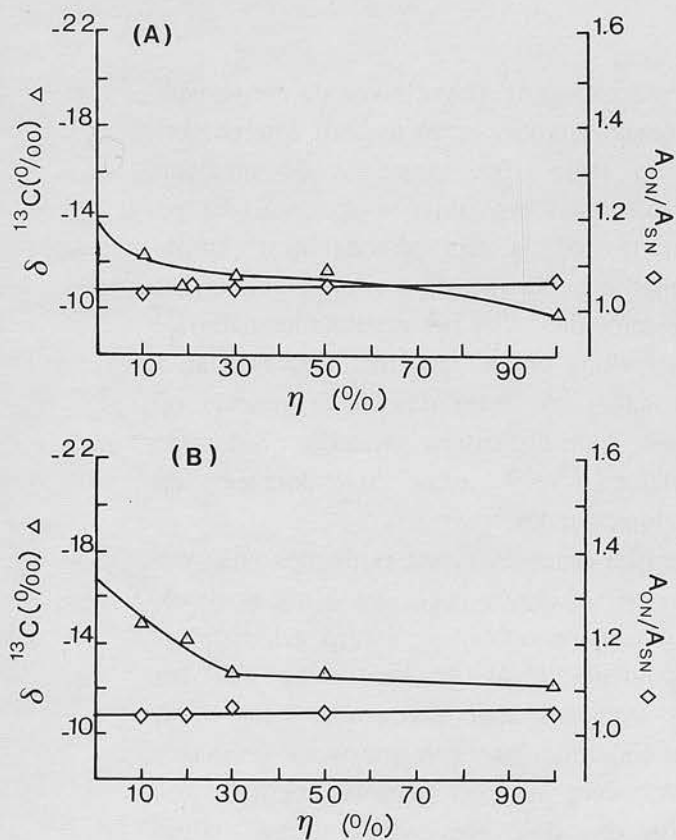
Van het Karbonkelhuis werden twee stalen gedateerd. Het eerste (IRPA 625) werd genomen langs de buitenzijde van de gevel ter hoogte van de eerste verdieping, het tweede monster (IRPA 626) op dezelfde hoogte langs de binnenzijde. Een chemische analyse van beide stalen gaf volgend resultaat (in %):

Tabel 4 Analyse van de gevelmortel van het Karbonkelhuis
(resultaat in %)

	IRPA 625	IRPA 626
Onoplosbaar in HCl 1:4	67,0	67,6
CaCO ₃	26,8	26,7
MgCO ₃	0,58	0,50
CaO gebonden aan silicaten en organisch materiaal	1,33	1,11
Niet gedoseerd	2,58	2,02

De radiokoolstofanalyses zijn weergegeven in figuur 32a (IRPA 625) en 32b (IRPA 626). Uit beide figuren is af te leiden dat er zo goed als geen fossiel carbonaat aanwezig is (de helling van de activiteitsrechte is bijna horizontaal).

Fig.32 a) IRPA 625
b) IRPA 626



De veranderingen in isotopenfractionatie worden hier enkel veroorzaakt door het diffusie-effect. Als meest waarschijnlijke ouderdom bekomt men voor de buitenmuur 315 ± 50 BP en voor de binnenmuur 340 ± 50 BP. Gekalibreerd volgens Stuiver en Pearson (probabiliteitsmethode) bekomt men respectievelijk 1459-1657 cal AD en 1453-1644 cal AD en dit met 95 % zekerheid. Beide stalen zijn met andere woorden identiek, wat de chemische analyse bevestigt.

De dateringen bevestigen de 16de eeuwse oorsprong van het gebouw. Deze periode valt echter buiten het optimaal meetgebied zodat er relatief gezien een grote marge bestaat. Daar de vraagstelling enkel de mogelijkheden 16de eeuw of jonger dan 1800 openstelde, kan slechts de eerste ouderdom weerhouden worden. Ondanks dit positieve resultaat, dat toegevoegd kon worden aan de talrijke cultuurhistorische gegevens, heeft het nog bijna tien jaar geduurd vooraleer er met de restauratie een aanvang werd genomen.

5. HET DATEREN VAN KUNSTHISTORISCHE VOORWERPEN

5.1 Inleiding

Het is zeker nooit de bedoeling geweest van de ontwerpers van de ^{14}C -methode om kunstvoorwerpen te gaan dateren. De argumenten tegen zijn legio. Ten eerste is de methode destructief. De staalname laat een blijvend spoor achter op het kunstwerk. Ten tweede is de methode naar kunsthistorische normen niet erg nauwkeurig en ten derde is het niet steeds zo dat de ouderdom van het gedateerde materiaal dezelfde is als de bewerking ervan. Ondanks deze bezwaren worden er toch hoe langer hoe meer dateringen verricht op voorwerpen met een kunsthistorische waarde. Sommige veilinghuizen verplichten zelfs een ^{14}C -onderzoek op voorwerpen uit bepaalde periodes.

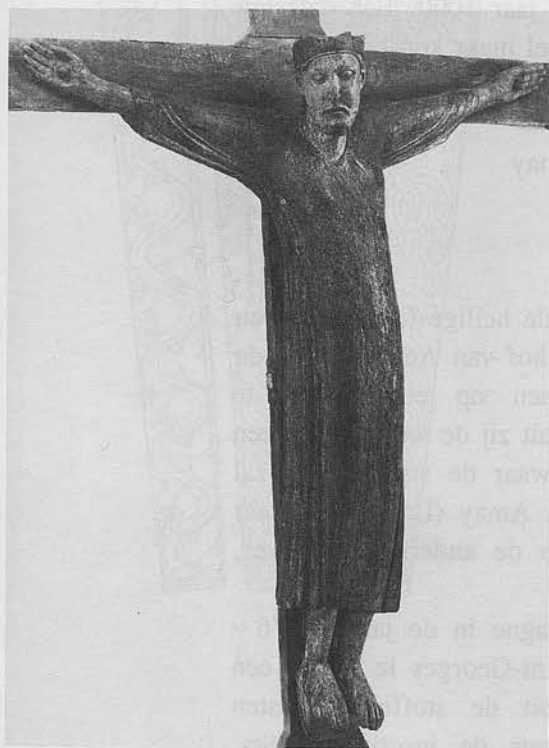
Een eerste belangrijke reden hiervoor is de opkomst van de AMS-techniek, welke voldoende heeft aan 1 mg koolstof. Het litteken dat de staalname op het voorwerp achterlaat is dan ook vrij onbeduidend. Maar de benadering van het dateringsprobleem is eveneens anders geworden. Er wordt meestal niet naar de ouderdom van een voorwerp gevraagd, maar wel of een voorwerp uit een bepaalde periode zou kunnen stammen. Hoe dan ook, een zeer kritische analyse

van het resultaat blijft geboden.

5.2 Le vieux bon Dieu de Tancrémont

Op een heuvel tussen Pepinster en Theux staat een kapel met een van de oudste kruisbeelden van België (figuur 33). Het beeld werd in de 19de eeuw ontdekt, nadat het geruime tijd, waarschijnlijk sinds de Franse revolutie, onvindbaar was gebleven. Iconografisch behoort het beeld tot de groep der Christusfiguren welke afgebeeld worden in een lange tuniek, colobium genaamd. Tot voor de restauratie werd het ten vroegste gedateerd rond 1100.

Fig.33 *Le vieux bon Dieu de Tancrémont.*
(copyright A.C.L.)



Van de restauratie op het K.I.K. werd gebruik gemaakt om zowel het Christusbeeld als het kruis te dateren. Er was reeds vastgesteld dat sommige delen van het beeld (o.a. de handen) niet meer origineel waren. Zo ook verwachtten men dat het kruis veel jonger zou zijn dan het beeld. Iets dat tamelijk frequent voorkomt. Gezien dendrochronologie geen antwoord kon geven werd een ^{14}C -datering uitgevoerd op het hout van het kruis en op het beeld. De staalname op het beeld vergde een speciale techniek. Vooreerst werd een oppervlakkige laag hout van enkele cm^2 afgenomen en bewaard. De staalname gebeurde onder deze oppervlaktelaag, waarna deze terug werd aangebracht. Dit had twee voordelen: ten eerste is de staalname haast onzichtbaar, ten tweede vermijdt men contaminatie door een eventuele oppervlaktebehandeling van het hout.

Resultaat:

IRPA 787: kruis	570 ± 50 BP
IRPA 788: beeld	1160 ± 50 BP

Omgerekend naar kalenderjaren mogen we het beeld situeren in de 9de - 10de eeuw, terwijl het kruis ten vroegste uit de 13de eeuw stamt. Het verschil is beduidend en kan niet verklaard worden door enig oud-hout-effect. Maar ook het verschil tussen de gekalibreerde ¹⁴C-ouderdom en de verwachte ouderdom was groot, nl. 2 eeuwen. De radiometrische dateringstechniek is echter niet nauwkeurig genoeg om dit met zekerheid te bevestigen, temeer daar wij toch rekening moeten houden met een oud-hout-effect van minstens enige decaden. Het vermoeden dat het kruisbeeld ouder was dan de 12de eeuw werd langs kunsthistorische weg bevestigd. De gegevens, verkregen tijdens de restauratie, stellen een datering voorop rond het jaar 1000. Een datering die het radiokoolstoflaboratorium enkel maar kon bevestigen.

5.3 De staf van de Heilige Ode d'Amay

5.3.1 Van legende tot archeologie

Een volkse legende verhaalt hoe de heilige Ode, gedreven door de politieke tribulaties aan het hof van Aquitanië, in de Maasvallei terechtkomt. Aangekomen op een heuvel te Ombret, aan de rechter Maasoever, uit zij de wens dat er een kapel gebouwd moet worden daar waar de staf, die ze zal wegwerpen, neerkomt. De kerk van Amay (Luik), ongeveer twee kilometer verder opgericht op de andere rivieroever, dankt hieraan haar oorsprong.

Tijdens een archeologische campagne in de jaren 1976 - 1977 wordt er in de kerk van Saint-Georges te Amay een stenen sarcofaag gevonden die ooit de stoffelijke resten bevatte van een vrouw, die volgens de inscripties "Sta. Chrodoara" genoemd werd (figuur 34). De afbeelding op het deksel toont een vrouw met een staf in de hand. Deze staf is een symbool van kerkelijke waardigheid en laat zich hier interpreteren als zijnde het attribuut van de stichteres van een vrouwenklooster. Deze en ook andere gegevens, onder andere een tekst uit het jaar 634, duiden erop dat de persoon voor

wie de sarcofaag bedoeld was en de legendarische heilige Ode mogelijk dezelfde zijn.

De opgegraven sarcofaag was echter zo goed als leeg. Niet verwonderlijk daar vanaf de 12de - 13de eeuw de gewoonte ontstond om relikwieën te plaatsen in reliekschrijnen. In de kerk van Amay bevindt zich nu nog het schrijn van "Saints Ode et Georges".

Fig.34 *Opengesploide schets van de sarcofaag (tekening R. Thirion-Ninave)*



5.3.2 De datering

In het schrijn bevonden zich naast beenderen ook textiel en stukjes hout. Deze laatste zouden afkomstig zijn van de staf van de heilige. Zich baserend op stijlkenmerken dateerde men het textiel uit de 13de eeuw. De datering van de stukjes hout kon enkel radiometrisch gebeuren. De staalname stelde hier wel een probleem. Er was niet meer dan 8 g materiaal aanwezig. Een conventionele datering zou bijna niets van deze relikwie overlaten. Daarom werd de meting met AMS uitgevoerd. Daar het staal in ideale condities bewaard werd en er geen rekening moest gehouden worden met pollutanten kon de voorbehandeling tot een minimum herleid worden. Een ultrasone behandeling, om het stof te verwijderen, gevolgd door een zwakke AAA-behandeling volstond. 9,85 mg materiaal (dit is ongeveer een factor 1000 kleiner dan voor een conventionele datering) werd verbrand en omgezet tot grafiet.

De conventionele ^{14}C -ouderdom bedraagt 1330 ± 130 BP

(KIK-4/UtC-1004)*. Omgerekend naar kalenderjaren geeft dit, met een probabilliteit van 1 standaardafwijking, een ouderdom welke begrepen is tussen 600 en 860 calAD.

* De meting kwam tot stand door een samenwerking tussen het Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium en de Rijksuniversiteit Utrecht.

5.3.3 Besluit

De datering van deze overblijfselen was enkel mogelijk dankzij de AMS techniek omdat deze toelaat met hele kleine stalen te werken. De standaardafwijking op het resultaat is in dit voorbeeld nog vrij belangrijk. Het is mogelijk deze tot één derde van de hier gegeven waarde terug te brengen. Die accuraatheid is in dit geval niet nodig en kan zelfs misleidend zijn, want de vraag of het hout afkomstig is van de staf van de heilige Ode kan de ¹⁴C-datering nooit beantwoorden. Er kan enkel aangeduid worden dat de datering overeenstemt met de verwachte periode. Dit is reeds merkwaardig genoeg.

6. DE BOOMSTAMKANO'S VAN OOSTERWEEL

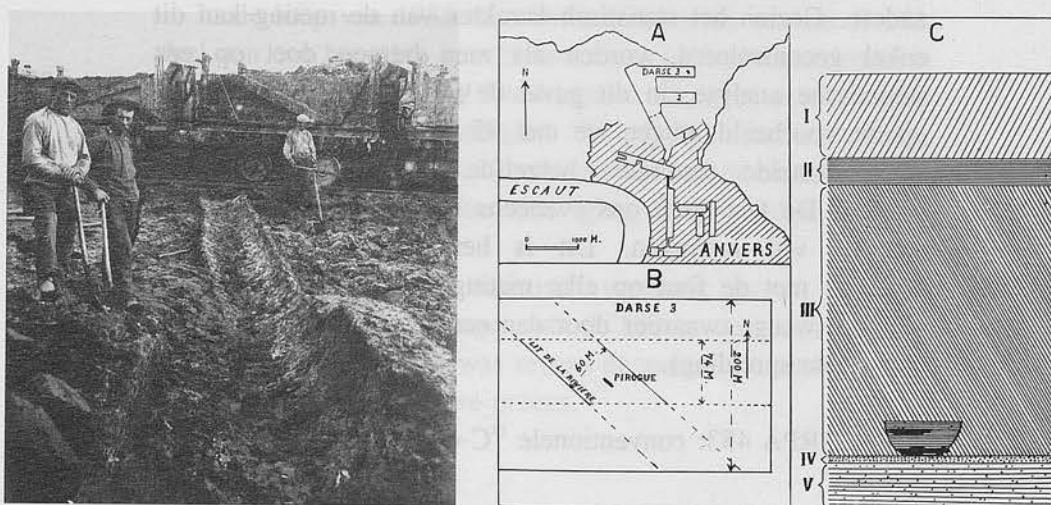
6.1 Het archeologisch gegeven

Op het grondgebied van de gemeente Oosterweel (Austruweel) nabij Antwerpen werden in 1910 werken aangevat ter uitbreiding van de haven van Antwerpen. Op ongeveer 5 m diepte stootte men op een houten boot (figuur 35). Deze eenvoudige ééndelige boot was gemaakt uit een eiken stam van ongeveer 11 m lang. Een jaar later werd een gelijkaardige boot gevonden bij uitbreidingswerken. Het bleek onmogelijk deze boten te dateren op stratigrafische gegevens, alhoewel men toch ergens spreekt van een marge gaande van het Neolithicum tot de Romeinse tijd. In het opgravingsverslag uitte men het vermoeden dat deze boten uit de IJzertijd stammen.

In een samenvattende publikatie over de activiteiten van de "Service des Fouilles de l'état" uit 1928 wordt dit vermoeden als waarheid aanvaard zonder verder bewijs. Van dan af wordt steeds naar deze boten verwezen als zijnde uit de IJzertijd of de Romeinse tijd. Deze hypothese is dermate ingeburgerd dan men in de zeventiger jaren zelfs beweert dat

ze de voorlopers zouden zijn van de "Oberländers",
 Middeleeuwse cargoschepen die de Rijn bevoeren.

Fig.35 Foto tijdens de opgraving en situatieschets. (copyright A.C.L.)



6.2 De behandeling

Een stuk van ongeveer 70 gram en 25 jaarringen breed werd ter beschikking van het dateringslaboratorium gesteld. Het staal werd zo dicht mogelijk bij het oppervlak genomen, d.w.z. zo dicht mogelijk bij de jongste jaarring van de boom waaruit de kano gemaakt werd, om het oud-hout-effect te vermijden. Het staal werd gewassen en behandeld op de normale manier. Wel werd er met behulp van IR-spectrometrie gekeken naar eventuele conserveringsmiddelen. Deze bleken gelukkig niet aanwezig.

Daar er voldoende materiaal voorhanden was, werd het staal meerdere malen gedateerd. Dit laat ons toe, dankzij een statistische verwerking, de fout op de meting te verkleinen.

De meetresultaten waren achtereenvolgens:

IRPA 453 conventionele ^{14}C -ouderdom (BP)

1	870 ± 50
2	980 ± 50
3	860 ± 50
4	1010 ± 50
5	970 ± 50

In eerste instantie moet nagegaan worden of er wel 5 maal hetzelfde gemeten werd. Het zou kunnen dat, door een fout in de behandeling of de aanwezigheid van een pollutant, bepaalde resultaten beduidend afwijken van het gemiddelde en niet mogen beschouwd worden als zijnde identiek aan de andere. Gezien het statistisch karakter van de meting kan dit enkel gecontroleerd worden als men beroep doet op een statistische analyse, in dit geval de Ψ^2 distributie. Toegepast op dit voorbeeld mogen we met 95 % zekerheid zeggen dat bovenvermelde resultaten hetzelfde werkelijke gemiddelde hebben. De test geeft ons eveneens het gewogen gemiddelde van de vijf metingen. Dit is het gemiddelde, rekening houdend met de fout op elke meting (een resultaat met een kleine σ weegt zwaarder door dan een resultaat met een grote σ = grote spreiding).

IRPA 453: conventionele ^{14}C -ouderdom

941 ± 22 BP

Na kalibratie van dit resultaat kan men met 95 % zekerheid zeggen dat de werkelijke ouderdom begrepen is tussen 1025-1159 cal AD.

6.3 Bespreking

Er werd geen rekening gehouden met het aantal jaarringen gebruikt in het staal. Daar dit aantal beperkt is blijft de invloed op het uiteindelijke resultaat klein. Eveneens weten wij niet hoeveel jaarringen er tussen de schors en de huidige wand van de boot zijn weggehaald. Maar ook hier is de gemaakte fout of onbestaan of zeer gering.

Het samenvoegen van dateringsresultaten tot één gemiddelde mag slechts indien er sprake is van identieke stalen, zoals in dit geval. In alle andere gevallen loopt men het risico niet contemporane stalen te gaan samenvoegen. Het resultaat is duidelijk afwijkend van het vooropgestelde. Dit is niet helemaal verwonderlijk. Boomstamkano's is men ook na de prehistorie blijven maken. In Europa zelfs tot in het begin van deze eeuw.

7. INTERLABORATORIUM KALIBRATIE

7.1 Inleiding

In de loop van 1985 nam het laboratorium van het K.I.K. deel aan een beperkte interlaboratorium kalibratietest, opgezet door de Universiteit van Washington. Er werd een hoeveelheid cellulose, met onbekend ^{14}C -gehalte, verdeeld onder diverse laboratoria. Na de metingen werden de resultaten opgestuurd naar Washington. Het ging dus duidelijk om een blinde test.

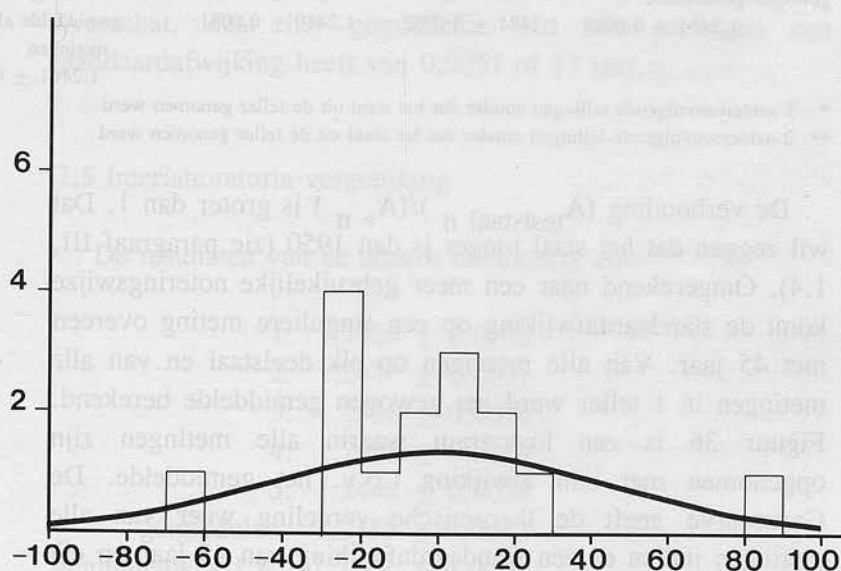
Nadat de resultaten statistisch verwerkt waren, bekwam elk laboratorium de uitslagen van de andere deelnemers, maar wel anoniem. Deze test was tevens de aanzet tot een grondige doorlichting van het ganse proces.

7.2 Procedure

Fig.36 Histogram met de meetresultaten

Vertikaal: aantal metingen

Horizontaal: afwijking in jaren t.o.v. het gemiddelde



Het staal werd verdeeld in 3 delen. Elk deel werd omgezet tot methaangas en één of meerdere malen gemeten in elk van de 3 tellers (genaamd: groen, blauw en rood). De herhaalde

metingen in eenzelfde teller werden soms uitgevoerd zonder dat het staal tussen de metingen uit de teller genomen werd en soms met het volledig leegmaken van de teller tussen de metingen. De parameters die aldus bestudeerd kunnen worden zijn:

- fouten in de chemische preparatie
- fouten in het vullen van de teller
- afwijkingen t.o.v. andere laboratoria
- verschillen tussen de drie tellers.

7.3 Resultaten

Tabel 5 Meetresultaten ($A_{\text{teststaal } n} / (A_{\text{o } n})$) (zie formule 12)

TELLER	STAAL 1	STAAL 2	STAAL 3	gewogen gemiddelde
groen	1	1,2497 ± 0,0069	1,2453 ± 0,0066	1,2435 ± 0,0069
	2	1,2419 ± 0,0069		1,2498 ± 0,0068**
	3	1,2492 ± 0,0074		1,2324 ± 0,0071**
blauw	1	1,2453 ± 0,0066	1,2461 ± 0,0074*	1,2483 ± 0,0068
	2		1,2489 ± 0,0077*	1,2488 ± 0,0032
	3		1,2558 ± 0,0071*	
rood	1	1,2441 ± 0,0063	1,2460 ± 0,0076	1,2452 ± 0,0068
gewogen gemiddelde	1,2464 ± 0,0028	1,2484 ± 0,0032	1,2440 ± 0,0031	gemiddelde alle metingen 1,2461 ± 0,0051

* : 3 achtereenvolgende tellingen zonder dat het staal uit de teller genomen werd.

** : 2 achtereenvolgende tellingen zonder dat het staal uit de teller genomen werd.

De verhouding ($A_{\text{teststaal } n} / (A_{\text{o } n})$) is groter dan 1. Dat wil zeggen dat het staal jonger is dan 1950 (zie paragraaf III, 1.4). Omgerekend naar een meer gebruikelijke noteringswijze komt de standaardafwijking op een singuliere meting overeen met 45 jaar. Van alle metingen op elk deelstaal en van alle metingen in 1 teller werd het gewogen gemiddelde berekend. Figuur 36 is een histogram waarin alle metingen zijn opgenomen met hun afwijking t.o.v. het gemiddelde. De Gausscurve geeft de theoretische verdeling weer van alle metingen indien er een standaardafwijking van 45 jaar op elk staal wordt verondersteld.

7.4 Bespreking

Het is duidelijk dat er geen significante afwijking bestaat tussen de gemiddelden van de 3 deelstalen. Hetzelfde mag gezegd worden van de gemiddelden voor de 3 tellers. Met andere woorden: er wordt steeds hetzelfde gemeten, onafhankelijk van de teller waarin men meet, maar ook zonder afwijkingen die zouden kunnen veroorzaakt worden door toevallige fouten in de chemische bereiding van het staal. Ook het vullen van de tellers blijkt geen supplementaire fout mee te brengen.

Toch zijn er twee metingen die totaal buiten de verwachtingen vallen. Deze afwijking wordt volledig gedetermineerd door het statistisch karakter van de methode. De Gausscurve in figuur 36 geeft ons de theoretische verdeling van alle mogelijke metingen rond het gemiddelde met een standaardafwijking van 45 jaar (standaardafwijking die waargenomen wordt op elke meting). De overeenkomst tussen deze curve en het histogram met de werkelijke metingen zou totaal geen betekenis hebben zonder de twee afwijkende resultaten links en rechts op het histogram. Als die twee buiten beschouwing gelaten worden zou de standaardafwijking gereduceerd worden tot 16 jaar. Zelfs rekening houdend met de twee afwijkende resultaten is de standaardafwijking op de singuliere meting toch nog iets overschat, daar het gemiddelde van alle metingen een standaardafwijking heeft van 0,0051 of 33 jaar.

7.5 Interlaboratoria vergelijking

De resultaten van de andere laboratoria zijn:

- 1: $1,2454 \pm 0,0022$
- 2: $1,247 \pm 0,0051$
- 3: $1,2538 \pm 0,0040$
- 4: $1,2506 \pm 0,0019$
- 5: $1,2444 \pm 0,0056$
- gemiddelde: $1,2485 \pm 0,0013$
- gemiddelde K.I.K.: $1,2461 \pm 0,0051$

Dit wil zeggen dat het resultaat bekomen op het K.I.K. 15 jaar afwijkt van het gemiddelde van de andere laboratoria. Dit verschil is niet significant. Er is meer dan 95 %

zekerheid dat er geen noemenswaardig verschil is tussen het resultaat van het K.I.K. en dat van de anderen.

7.6. Permanente controle

Testen zoals hierboven beschreven hebben de noodzaak aangetoond van een permanente controle op de meetsystemen. Om die reden wordt de laatste jaren sterk de nadruk gelegd op een kwaliteitscontrole. Deze bestaat enerzijds in het organiseren van blinde tests op grote schaal (vooral de universiteit van Glasgow heeft hierin belangrijk werk verricht), anderzijds in het ter beschikking stellen door het I.A.E.A. (International Atomic Energy Agency te Wenen) van een reeks controle stalen met gekende ouderdom.

8. ^{14}C ALS SNUFFELEMENT (TRACER)

8.1 Inleiding

Naast het gebruik van radiokoolstof als dateringsmiddel, kan men dit radioactieve isotoop, zoals vele andere, ook gebruiken om natuurlijke kringloopprocessen te onderzoeken, de oorsprong van organische stoffen na te gaan, enz. Toepassingen die de laatste jaren ruim de aandacht kregen waren onder andere: de veranderingen in de ^{14}C -concentratie van plantenmateriaal rondom kerncentrales, de seizoen-gebonden veranderingen van het ^{14}C -gehalte van de atmosfeer onder invloed van het verbruik van fossiele brandstof en de dynamica van ondergrondse waterreservoirs.

8.2 Wijnazijn contra petroleumazijn

Het Instituut voor het Kunstpatrimonium werd ooit als expert aangesteld in een conflict tussen twee "azijnverkopers". De ene beweerde dat zijn concurrent ten onrechte het etiket "vinaigre de fruit" (fructose azijn) gebruikte, daar het produkt uit petroleum gewonnen wordt. Chemisch is dit onderscheid niet te maken. Een zuivere azijnzuuroplossing geeft geen informatie over de oorsprong

van de stof. Het enige verschil zit hem in het ^{14}C -gehalte. Het natuurlijke produkt wordt gewonnen uit vruchten, die een natuurlijke radioactiviteit bezitten. Het kunstmatige produkt bezit deze radioactiviteit niet, daar het basisprodukt, aardolie, geen ^{14}C meer bevat.

8.3 Resultaten en besluit

De laatste kolom van tabel 6 laat duidelijk zien dat IRPA-101 en IRPA-112 mengsels zijn van fructose- en petroleumazijn. De gemeten radioactiviteit is ongeveer 50% van het natuurlijk gehalte.

Tabel 6 ^{14}C -gehalte in azijnmonsters

referentie fructose- azijn (cpm)	staal (cpm)	% fructose- azijn	
11,97 ± 0,22	IRPA-98:	11,92 ± 0,28	99,5 ± 3,8
11,97 ± 0,22	IRPA-100:	11,35 ± 0,24	94,8 ± 3,8
11,97 ± 0,22	IRPA-101:	5,22 ± 0,21	52,0 ± 2,8
11,72 ± 0,30	IRPA-102:	11,13 ± 0,31	95,0 ± 5,1
11,72 ± 0,30	IRPA-103:	12,37 ± 0,27	105,3 ± 5,0
11,72 ± 0,30	IRPA-104:	11,95 ± 0,32	101,9 ± 5,4
11,97 ± 0,22	IRPA-105:	11,95 ± 0,27	99,8 ± 4,2
11,97 ± 0,22	IRPA-109:	12,01 ± 0,26	100,3 ± 4,0
12,90 ± 0,25	IRPA-112:	6,25 ± 0,24	48,5 ± 2,0

EPILOOG: ^{14}C TEN VELDE

1. INLEIDING

In dit naschrift willen we enkele losse opmerkingen kwijt over de problemen van monsternamen en materiaalbehandeling voordat het staal in het laboratorium terecht komt. Deze paragraaf bevat geen absolute regels, enkel aanwijzingen. Raadpleeg het laboratorium waarmee gewerkt zal worden vooraleer aan de staalname te beginnen. Dit niet enkel om het laboratorium de kans te geven de opdrachtgever te helpen bij de staalname, maar tevens om het laboratorium in de mogelijkheid te stellen na te gaan of men aan de dateringsvraag kan voldoen. Vele laboratoria hebben specifieke onderzoeksgebieden en zijn niet steeds in de mogelijkheid

stalen te meten uit andere disciplines.

2. OP HET VELD

2.1 Het materiaal

Bij de stalname moet men er zich eerst van vergewissen dat het gevonden organisch materiaal wel een datering zal opleveren van de gebeurtenis die men wil onderzoeken. Op dit probleem is reeds nadrukkelijk gewezen bij de voorbeelden (paragraaf V,4.2.1).

Daarbij stelt zich onmiddellijk de vraag naar de herkomst van de koolstofatomen in het monster. Sommige materialen, zoals zoetwaterschelpen of laatglaciale veentjes, betrekken koolstof uit verschillende reservoirs. Dit moet ten velde nagegaan worden en kan leiden tot het verwerpen van het staal. Kleine deeltjes moeten, indien mogelijk, vermeden worden wegens migratie. Dit fenomeen doet zich meer voor in zandige gronden en natuurlijk bij bioturbatie. Het hoeft verder geen betoog dat stalen uit sleuven geschikter zijn dan stalen uit boringen.

Op het veld tracht men zich reeds een idee te vormen van de mogelijke contaminatie van het staal (worteldoorgroeiing, carbonaatneerslag, enz.) en de bewaringstoestand (afgedekt door een kleilaag, geoxideerd, enz.). Stalen mogen gewassen worden met water indien dit nodig mocht blijken, maar rapporteer dit wel aan het laboratorium. Een behandeling met organische producten is uit den boze. Speciale stalen, zoals luchtmonsters en grondwater, moeten op een aparte manier genomen worden. In principe wordt het CO_2 , het bicarbonaat of carbonaat chemisch gebonden en gerecolteerd als een vaste stof. In het laboratorium wordt hieruit het CO_2 terug vrijgesteld.

Gezien de statistische onnauwkeurigheid van de meting, de onzekerheden over koolstofaccumulatie, migratie en bewaring is het steeds aangewezen een bepaalde gebeurtenis door meerdere stalen te dateren of in elk geval materiaal in reserve te houden voor een tweede analyse. Staal en controlestaal zijn liefst van een verschillende chemische samenstelling en origine (bv. beenderen en houtskool). Indien men vrij nauwkeurige resultaten wil, dan is dit dubbeldateren zelfs een noodzaak.

2.2 Het opbergen

Berg het materiaal liefst op in een polyethylen zak of container. Glas is ook zeer geschikt maar wel breekbaar. Vermijd het gebruik van papier en plastic met weekmakers (PVC, PVA). Het etiketteren is uitermate belangrijk. Maar al te vaak vinden mensen hun eigen staalnamepunten niet meer terug wegens een gebrekkige omschrijving en etikettering. Etiketten mogen echter niet bij het staal opgeborgen worden. De beste manier is ofwel het etiket in een afgesloten plastic zakje bij het staal te steken ofwel de plastic zak met daarin het staal samen met het etiket in een tweede zak te steken. Het etiket op de zak kleven wordt sterk afgeraden. Meestal komt dit los bij het bewaren. Stalen kunnen op twee manieren bewaard worden: ofwel volledig droog ofwel in de diepvriezer. Wat vooral vermeden moet worden is stofinval, schimmeligroei en secundair carbonaat.

3. IN HET MUSEUM

3.1 Het materiaal

Ook bij museumobjecten dient men na te gaan of het materiaal en de bewerking ervan een datering toelaten. Bij grote beelden moet men zeker rekening houden met het "oud-hout" effect. De mogelijke verontreiniging gaat hier echter een totaal ander karakter hebben. De vragen die hier moeten gesteld worden zijn: 1) Is dit voorwerp ooit gerestaureerd geworden en wat is de ingreep geweest? 2) Is dit voorwerp ooit behandeld geworden met organische producten? Meestal kan een goed restaurateur nogal vrij gemakkelijk een antwoord geven op de eerste vraag. Met de tweede vraag heeft men meer problemen. Niet zelden zijn de stoffen die men bij een behandeling gebruikt van dezelfde natuur als het voorwerp zelf (vb.: beenderlijm) wat differentiatie bijna onmogelijk maakt. Daar zowel behandeling als vervuiling bij museumobjecten meestal beperkt blijven tot het oppervlak, volstaat het dieper gelegen monsters te verzamelen. Deze manier van werken maakt het de restaurateur in bepaalde gevallen mogelijk de staalname volledig te maskeren. Bij een houten beeldje volstaat het dikwijls een oppervlakkige laag te lichten, daaronder het staal te nemen en

na de staalname het oppervlak terug in zijn oorspronkelijke positie aan te brengen.

3.2. Het opbergen

Indien voorwerpen moeten verplaatst worden, verpakt men ze best in een niet organische verpakking zoals glaswol. Soms brengt dit echter conflictsituaties met zich mee. Textiel bijvoorbeeld wordt bewaard in zijdepapier of is genaaid op een drager. Bij de staalname moet er des te nauwgezetter gewerkt worden, eventueel met behulp van een vergrootglas.

3.3. De vraagstelling

Bij kunstvoorwerpen gaat het dikwijls om een authenticiteitstest en wordt de dateringsvraag anders (zie ook paragraaf V.4 en V.5) gesteld. Ook het laboratorium moet hiervan op de hoogte zijn.

4. DE MONSTERGROOTTE

Het is bijna onmogelijk op voorhand te bepalen hoeveel materiaal er nodig zal zijn voor een datering. Veel hangt af van de bewaringstoestand. Toch willen wij in tabel 7 enkele richtlijnen geven. Deze moeten echter met de grootste omzichtigheid gehanteerd worden.

Tabel 7 Gemiddelde staalgrootte (in droge toestand)

aard van het materiaal	conventioneel (gram)	AMS (milligram)
houtskool	6 - 10	10 - 100 ♦
droog hout	10 - 20	50 - 100
veen (*)	50 - 100	100 - 200
beenderen	100 - 500	500 - 5000
schelpen	50 - 100	50 - 100
carbonaat (**)	100 - 200	100 - 200
textiel	10 - 20	10 - 50

(*) niet geoxideerd

(**) geologisch gevormd carbonaat

(♦) na voorbehandeling is 3mg voldoende

5. HET INFORMATIEBULLETIN

Alle radiokoolstoflaboratoria vragen vrij uitgebreide informatie over elk staal dat ter datering wordt aangeboden. De bedoeling van deze gegevens is driedelig. Eerst en vooral moet deze informatie het laboratorium helpen om het staal zo vakkundig mogelijk te behandelen en te zuiveren. In de tweede plaats stellen de gegevens de analist in staat verbanden te leggen tussen stalen en ze te interpreteren. Ten slotte worden de gegevens gebruikt voor internationale gegevensbanken en dateringslijsten zodat de datering ook bruikbaar wordt voor andere onderzoekers.

INHOUDSTAFEL

Hoofdstuk I. FYSISCH GRONDSLAGEN VAN DE DATERINGSTECHNIEK.

1. RADIOACTIVITEIT.

- 1.1. Het atoom.
- 1.2. Het radioactieve verval.

2. HET VOORKOMEN VAN RADIOKOOLOSTOF IN DE NATUUR.

- 2.1. De produktie van radiokoolstof in de natuur.
- 2.2. De koolstofcyclus.

Hoofdstuk II. DE RADIOKOOLOSTOFDATERING.

1. ALGEMENE OUDERDOMSBEREKENING.

- 1.1. De dateringsformule.
- 1.2. De standaardafwijking.
- 1.3. De standaardafwijking wiskundig bekeken.
- 1.4. Parameters die de standaardafwijking beïnvloeden.
- 1.5. Maximaal meetbare ouderdom.
- 1.6. Samenvattend: de theoretische nauwkeurigheidsgrafiek.

2. CORRECTIES.

- 2.1. Isotopenfractionatie.
- 2.2. Halfwaardetijd.
- 2.3. Moderne standaard en de benaming "Before Present".
- 2.4. Conventionele ^{14}C -ouderdom.

Hoofdstuk III. KALIBRATIE VAN RADIOKOOLOSTOFDATERINGEN.

1. VARIATIES VAN HET RADIOKOOLOSTOFGEHALTE VAN DE ATMOSFEER IN DE LOOP DER TIJDEN.

- 1.1. Variaties op lange termijn.
- 1.2. Variaties op middellange termijn.
- 1.3. Variaties op korte termijn.
- 1.4. Variaties veroorzaakt door de mens.

2. HET KALIBREREN VAN ^{14}C -DATERINGEN.

- 2.1. De kalibratiecurve.
- 2.2. De berekening.
- 2.3. De marie curve.

Hoofdstuk IV. DE BEHANDELING VAN DE STALEN EN DE MEETMETHODES.

1. DE BEHANDELING VAN DE MATERIALEN.

- 1.1. Inleiding.
- 1.2. Voorbehandeling.
- 1.3. Transformatie.
- 1.4. Laboratoriumfouten.

2. MEETMETHODEN.

- 2.1. Inleiding.
- 2.2. Proportionele gastellers.
- 2.3. Vloeistof-scintillatieteller.
- 2.4. Versneller massaspectrometer (AMS).

Hoofdstuk V. VOORBEELDEN.

1. INLEIDING.

2. DONK, HERK-DE-STAD.

- 2.1. Inleiding: "the Floruit".
- 2.2. Het site te Donk.
- 2.3. Enkele kritische beschouwingen.

3. HET POLLENDIAGRAM VAN DE PANNE-OOSTHOEK.

- 3.1. Inleiding.
- 3.2. Resultaten.
- 3.3. Bespreking.

4. HET KARBONKELHUIS TE ANTWERPEN.

- 4.1. De historische gegevens.
- 4.2. Het C-14 onderzoek.
 - 4.2.1. Datering van het dakgebinte.
 - 4.2.2. Datering van de gevelmortel.

5. HET DATEREN VAN KUNSTHISTORISCHE VOORWERPEN.

- 5.1. Inleiding.
- 5.2. Le vieux bon Dieu de Tancremont.
- 5.3. De staf van de heilige Ode van Amay.
 - 5.3.1. Van legende tot archeologie.
 - 5.3.2. De datering.
 - 5.3.3. Besluit.

6. DE BOOMSTAMKANO'S VAN OOSTERWEEL.

- 6.1. Het archeologisch gegeven.
- 6.2. De behandeling.
- 6.3. Bespreking.

7. INTERLABORATORIUM KALIBRATIE.

- 7.1. Inleiding.
- 7.2. Procedure.
- 7.3. Resultaten.
- 7.4. Bespreking.
- 7.5. Interlaboratorium vergelijking.
- 7.6. Permanente controle.

8. C-14 ALS SNUFFELELEMENT (TRACER).

- 8.1. Inleiding.
- 8.2. Wijnazijn contra petroleumazijn.
- 8.3. Resultaten.

EPILOOG: "C TEN VELDE.

1. INLEIDING.

2. OP HET VELD.

- 1.1. Het materiaal.
- 1.2. Het opbergen.

3. IN HET MUSEUM.

- 1.1. Het materiaal.
- 1.4. Het opbergen.
- 1.5. De vraagstelling.

4. MONSTERGROOTTE.

5. INFORMATIEBULLETIN.

D/1992/0613/1
ISBN 90-74563-01-5