

文章编号: 1005-1538(2024)01-0149-08

DOI: 10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.20231103055

用于碳十四年代测定的古代灰浆样品分析与前处理方法述评

王玥^{1,2}, 宫玮^{3,4,5}, 吴小红^{3,4,5}

[1. 北京化工大学文法学院, 北京 100029; 2. 文物保护领域科技评价研究国家文物局重点科研基地(北京化工大学), 北京 100029;
3. 考古科学教育部重点实验室(北京大学), 北京 100871; 4. 考古年代学国家文物局重点科研基地(北京大学), 北京 100871;
5. 北京大学考古文博学院, 北京 100871]

摘要: 自新石器时代以来, 灰浆常被用作建筑的建造和装饰材料, 如房址白灰面、砖墙缝隙胶凝材料、壁画灰质地仗层等。灰浆是研究古代建筑建造、修葺和壁画制作年代的重要样品, 因其固化过程与建筑的建造、修葺和壁画制作行为直接相关。灰浆受原料、制作工艺和保存状态影响, 其组分复杂, 其中无机质组分中可能含有不同年代生成的干扰组分, 因此准确测定灰浆样品碳十四年代的难度较大。本研究梳理了国内外对灰浆样品碳十四年代测定的前处理和制备方法, 以及近年来无机质组分形成机理的研究成果, 归纳现有灰浆样品分析检测与前处理方法的优势与不足, 并提出利用计算机模拟计算干扰组分影响、有机残留物提取测年等可能的未来研究方向。

关键词: 碳十四年代测定; 古代灰浆样品; 白灰面; 前处理方法

中图分类号: K854 **文献标识码:** A

0 引言

灰浆是以碳酸盐为主要成分的材料, 或兼有骨料、添加剂等^[1], 常被用于建筑建造和装饰, 如房址地面和墙面白灰面^[2]、砖墙缝隙胶凝材料^[3]、壁画地仗层^[4]等。相较于常见的植物遗存和动物骨骼等居址使用时期的遗留物, 灰浆的使用与建筑的建造、修葺和装饰行为直接相关, 可以代表这些行为的发生时间。因此, 古代灰浆是研究建筑修建年代的重要样品, 其年代测定具有不可替代性。

然而, 尽管自20世纪60年代起灰浆样品就被用于碳十四年代测定^[5-6], 但结果准确性存疑^[7-8]。20世纪八九十年代以来, 连续酸解碳回收方法的发展和加速器质谱法(AMS)的引入提高了灰浆样品碳十四年代测定的准确性^[9-10]。但由于灰浆样品形成机理较复杂、干扰组分难去除等原因, 不同实验室亦未对样品分析和前处理流程达成共识。近十余年来, 古代灰浆样品年代测定方法成为国际上年代学研究的热点。随着对干扰组分的分析检测及分离方法有了新进展, 灰浆样品的年代测定也逐渐积累

了一些成功案例, 或可形成成熟的分析检测和前处理流程。

1 古代灰浆样品年代测定原理

1.1 灰浆制造过程

不同时期、不同地区的灰浆的制造过程有所差异, 大体可分为煅烧原料、加水搅拌和涂抹使用三大步骤。常见的原料有石灰石、料疆石、贝壳等, 主要成分为碳酸钙, 在高温煅烧过程中会分解为氧化钙和二氧化碳, 此过程中原料原有的碳元素被释放。在之后加水搅拌均匀并涂抹使用的过程中, 氧化钙遇水生成氢氧化钙, 氢氧化钙结晶析出并吸收大气中的二氧化碳, 形成新的碳酸钙^[11], 晶型以方解石为主, 或有少量文石^[12]。因此, 灰浆固化时进入样品中的碳十四浓度即是当时大气中的碳十四浓度, 这是灰浆样品可以被用于碳十四年代测定的基础。

在灰浆加水搅拌过程中, 古人也可能加入碎石块、黏土、砂砾、火山灰等骨料, 或加入动植物纤维、淀粉、桐油等有机添加剂^[1], 以改善灰浆性能。其

收稿日期: 2023-11-05; 修回日期: 2024-01-21

基金项目: 国家重点研发计划重点专项《中华文明探源研究》项目(2020YFC1521604)资助

作者简介: 王玥(1994—), 女, 2022年博士毕业于北京大学考古学专业, 研究方向为年代学, E-mail: wytrhy@126.com

中,夹杂的动植物纤维、淀粉、桐油等有机质的残留物或可被提取出来用于碳十四年代测定,但这部分内容不是本文讨论的重点,本文讨论的重点在于如何针对灰浆样品中的无机质组分开展碳十四年代测定,以及如何去除干扰组分以获得准确的年代测定结果。

1.2 灰浆碳十四年代测定干扰组分

灰浆的碳十四年代测定干扰组分较多,主要有原料中的老碳组分、固化过程中形成的干扰组分,以及在灰浆固化后埋藏过程中发生重结晶而产生的干扰组分等。

灰浆样品的老碳干扰主要有两大来源:其一是原料煅烧不充分,导致原有碳酸钙分解不完全,原料中的老碳被保留下来;其二是添加的骨料中含有老碳,如石灰岩碎块等^[7,13]。由于干扰组分的生成方式并非人为成因,其结晶度与人工制造的有所区别(例如:原料是石灰石等则会保留有地质成因的方解石;原料是贝壳等生物来源则会保留生物成因的文石),因此,可以通过分析方解石和文石的结晶度加以鉴别,判断灰浆样品是否受到老碳干扰^[14]。

固化过程主要有两大干扰因素:其一,涂抹灰浆时厚度过大,导致大气中的二氧化碳难以快速渗入内部——有可能需要几十年^[15]甚至上百年^[7]才能完全固化,使得灰浆样品的年代测定结果与实际使用时间有较大偏差;其二,原料中掺杂有影响年代测定准确性的成分,例如:掺有较多白云石等,煅烧生成的氧化镁在遇水后不仅反应速度较慢,还易生成水菱镁矿 $[\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,从而影响年代测定结果^[16];火山灰、陶瓷碎块等骨料的加入可能会促进水化反应,部分产物会交换环境中的二氧化碳,可能在样品前处理时引入现代碳,进而影响年代测定结果^[17]。因此,需要谨慎选用过厚的和水硬性灰浆样品。

受保存环境影响,灰浆在保存过程中有可能会发生溶解和重结晶。碳酸钙可在酸性的地下水或雨水中与水和二氧化碳生成碳酸氢钙,待干燥时碳酸氢钙再分解为碳酸钙、水和二氧化碳^[18]。此过程中保存环境中的碳元素被引进灰浆,样品的年代测定结果偏差取决于保存环境中的碳元素同位素比例^[19]。但是,由于溶解反应只发生在表层^[12],对于保存较好的灰浆,可以除去表层后再进行年代测定。

2 碳十四年代测定干扰组分的检测方法

由于干扰组分会影响碳十四年代测定的准确

性,故需在灰浆样品进行前处理之前首先分析样品是否含有干扰组分,如果含有,则需要去除污染,并对提纯后的样品再次分析。年代测定干扰组分的分析主要包括结构和成分检测,判断是否有水菱镁矿等水化反应产物或非人为成因的方解石、文石。常用的方法包括薄片鉴定法、扫描电子显微镜观察、X射线衍射分析、红外光谱分析、稳定同位素测定等。

2.1 薄片鉴定法

通过薄片鉴定法可以了解样品的岩相构成,初步判断其生成方式,并观察到各种物相的大致分布范围,排除非人为烧造制成的样品,例如 Ponce - Antón 等^[20]通过偏光显微镜观察到西班牙纳瓦拉 Irulegi 城堡灰浆样品中包裹着砂岩、泥灰岩、生物碎片和木炭等杂质。

然而,光学显微镜下薄片放大倍数有限,且只能观察少部分样品。而灰浆样品往往不均匀,因此薄片鉴定法无法用来判定样品是否含有少量干扰组分。

2.2 扫描电子显微镜观察

扫描电子显微镜可以被用于观察样品晶型,与能量色散谱、阴极荧光光谱等联用还可以分析样品的元素成分,进而推测是否含有年代测定干扰组分,例如 Toffolo 等^[21]用扫描电子显微镜与阴极荧光光谱联用对前处理后的灰浆上清液进行分析,认为少量橙红色信号的出现表明样品含有少量石灰石,因此判断重液分离无法全部去除地质成因的碳酸盐。然而,对于含量较少的组分,扫描电子显微镜也可能无法观察到,例如 Toffolo 等^[12]对固化阶段的灰浆进行观察,22 d 时在扫描电子显微镜下只观察到了方解石,但通过红外光谱分析得知样品中还含有少量文石。

2.3 X 射线衍射分析

通过 X 射线衍射分析可以了解样品矿物成分,并大致计算出主要矿物成分的所含比例。对于方解石、文石、白云石、水菱镁矿、水滑石等常见物相,X 射线衍射分析可以有效检测鉴别^[22-25]。

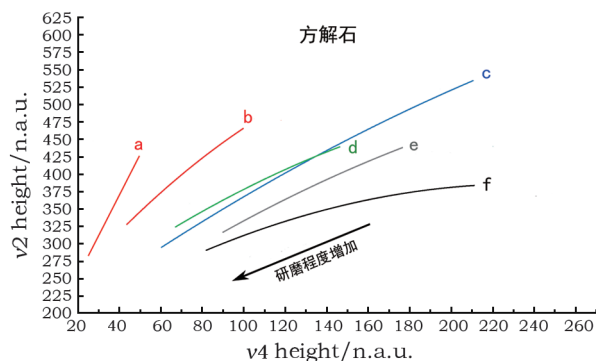
2.4 热分析

热重分析、差热分析等热分析方法可以被用于检测样品质量随温度变化的改变。灰浆样品中,不同组分的分解温度不同,因此热分析可以被用于判断样品的无机质、有机质组分及相对含量,如 Paama 等^[26]采用热分析、同步红外光谱和电感耦合等离子体原子发射光谱等方法对取自 13—14 世纪教堂的灰浆样品进行分析,发现在 125 ~ 425℃ 引起质量变

化的主要是水合物,在 425 ~ 625℃ 分解的主要是水菱镁矿、水镁石和碳酸镁,在 625 ~ 875℃ 分解的为碳酸钙。但是对于化学成分相同的组分,热分析很难明确区分出晶型和晶粒大小的差别。

2.5 傅里叶变换红外光谱分析

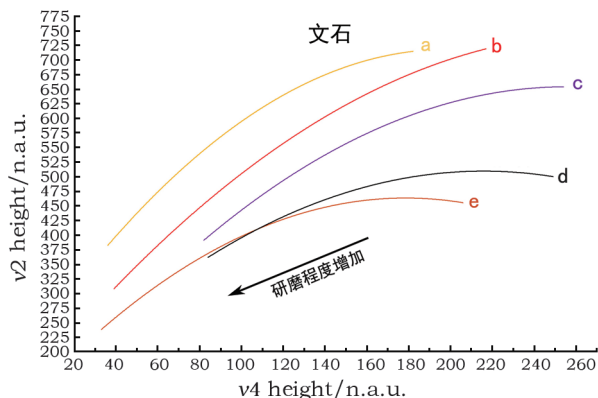
傅里叶变换红外光谱可以反映矿物晶体无序度的信息,因此部分学者尝试使用红外光谱判别方解石和文石的成因^[27-28],并有学者模拟了煅烧、加水并固化的灰浆制作过程,制作了方解石、文石标准样品,同时采集了地质成因、沉积成因、生物矿化成因等其他生成方式生成的石灰石、文石标准样品,并对这些标准样品采用溴化钾压片法进行红外光谱分析^[29-30],并提出可以按照方解石和文石含量比例分配 ν_4 峰值,并计算方解石、文石各自的 ν_2 峰值和分配的 ν_4 峰值相对于 ν_3 峰值的比值,归一化后作成二维散点图,并将同一样品不同研磨程度得到的坐标点相连形成研磨曲线^[31]。结果表明,结晶度越高,研磨曲线越靠近 ν_4/ν_3 坐标轴,人工成因与地质成因、生物成因等的方解石、文石研磨曲线在研磨度较低的区域不重叠(图 1 和图 2)。因此,可以研磨考古遗址出土的石灰灰浆样品并用溴化钾压片法进行红外光谱分析,观察其 ν_2 、 ν_4 相对于 ν_3 特征峰的峰高坐标点位置,进而判断样品是否为人工成因。需要注意的是,该方法反映的是所测样品的平均结果,即未落在人工成因研磨曲线的样品应是含有非人工成因组分,但落在人工成因研磨曲线上的样品不代表其不含微量的其他成因干扰组分。尽管如此,该方法仍然为有效分析灰浆样品是否含有非人工成因的方解石、文石组分提供了可能。



改绘自参考文献[14],“n. a. u.”为归一化吸光度单位;(a)草木灰经 900℃ 煅烧后加水固化形成的火成方解石;(b)白垩岩高温煅烧后加水固化形成的火成方解石;(c)白垩岩;(d)草木灰低温煅烧后加水固化形成的方解石;(e)石灰岩;(f)冰洲石

图 1 方解石研磨曲线标准图谱^[14]

Fig. 1 Grinding curves of calcite



改绘自参考文献[14],“n. a. u.”为归一化吸光度单位;(a)地质蒸发岩;(b)贝壳经 900℃ 煅烧后加水固化形成的火成文石;(c)多年未清洗的水壶中的水垢;(d)地质文石;(e)贝壳中的生物文石

图 2 文石研磨曲线标准图谱^[14]

Fig. 2 Grinding curves of aragonite

2.6 稳定同位素测定

由于灰浆在固化过程中对碳和氧元素的吸收存在分馏效应,因此对于纯净的样品,可以通过 $\delta^{13}\text{C}$ 值判定是否为人造成因。模拟试验研究发现,不同煅烧温度制成的方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常在 -16‰ 至 -25‰ 之间^[32-34]。因此,对于以方解石为主要成分的考古遗址出土灰浆样品,可以提纯后测定其碳稳定同位素以确定成因。

3 灰浆样品前处理方法

古代灰浆样品的前处理流程多是先用物理方法去除大部分干扰组分,再用化学方法排除少部分干扰组分的影响。

3.1 物理方法

对于质地较为纯净的气硬性白灰面,通常采用砂轮磨除表层泥土,或钻取内部纯净部分粉末,以排除表层可能的环境污染或重结晶组分,例如北京大学碳十四年代测定实验室以此方法获取兴县碧村遗址出土的白灰面中的洁净部分,所得年代测定结果与该层白灰面下的草拌泥中炭化草屑的年代测定结果在 1σ 内平行^[35]。

对于矿物组成较为复杂和质地坚硬的水硬性灰浆样品,除了去除表面污染,还需要采用低温粉碎、过筛、超声处理、密度分离等方法对不同组分、不同粒径的颗粒进行分离,例如意大利坎帕尼亚大学实验室采用的 CryoSonic 流程^[36],为去除样品中的老碳污染,先后采用了液氮与 80℃ 循环多次的低温粉碎、超滤初筛样品、超声震荡分离出悬浮颗粒、淋洗离心和烘干的步骤。这套流程处理的 800 ~ 1 100℃

下制作的气硬性灰浆样品获得了准确的年代测定结果,但是对于考古出土的含有骨料的水硬性灰浆样品,部分样品结果在 2σ 下具有一致性,在 1σ 一致性较差,需要调整超声震荡步骤才可能获得更准确的结果。

此外,密度分离法也可以去除大部分的年代测定干扰组分,或可将地质成因的污染物比例降低至 1% 以内。鉴于灰浆样品中不同矿物组分的密度不同,且人为成因的方解石、文石密度略轻于地质成因的方解石、文石^[37],可以选用密度介于两者之间的溶液对不同矿物颗粒进行分离,例如 Toffolo 等^[38]通过使用多钨酸钠 $[\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ 溶液对人工制作的文石和其他组分进行密度分离,同时用磷酸盐缓冲液保持溶液中性,以防样品溶解,并在液体分层后用液氮冷冻,将不同层切分,待融化后再通过淋洗、离心、烘干等步骤,从而获得纯净的人为成因的文石组分。

3.2 化学方法

3.2.1 酸解法 多数实验室采用磷酸^[39-44]或盐酸^[45]通过连续酸解法获得经过物理方法提纯的灰浆样品中的二氧化碳。由于地质成因的碳酸钙会较晚分解,故理论上先释放出的二氧化碳年代更接近灰浆形成年代,而后释放出的二氧化碳年代往往偏老^[8]。但是,由于样品差异较大,如何确定收集时间是影响连续酸解法处理的样品年代测定准确度的决定性因素。通常会先取少部分样品进行酸解试验,选取生成速度最快的时段收集二氧化碳气体进行年代测定,同时以较晚时段生成的气体作为对照组。然而,连续酸解法不一定能够有效去除所有灰浆样品的老碳污染,Hajdas 等^[46]分析了来自世界各地的 7 个实验室对 4 例样品的测试结果,尽管不同实验室间结果平行性较好,但只有 2 例样品结果与实际年代一致,另 2 例组成更复杂的样品年代测定结果则明显偏老。

由于样品酸解速度极快,生成速度最快的时段通常只有几秒,难以精确操控,因此部分实验室在连续酸解法的基础之上做了调整,采用逐步注酸法^[47-48]对样品进行酸解,即首先取少部分样品进行酸解试验以确定二氧化碳回收率,再计算得出每次释放特定比例的二氧化碳所需的稀盐酸用量,通过严格控制稀盐酸注射量来控制二氧化碳释放比例。此种方法相比于连续酸解法更易操作,且稀盐酸相比于黏稠的 85% 磷酸更利于更细粒度的样品粉末溶解^[49]。Daughjerg 等^[50]采用逐步注酸法分析的灰

浆样品年代与木炭样品结果在 2σ 下具有较好的一致性,相比连续酸解法获得的结果具有更高比例的正确率^[49],表明该方法具有较好的应用前景。

3.2.2 逐步热解法 近年来,个别实验室尝试使用逐步热解法分解提纯后的灰浆样品^[21,51]。由于地质成因的碳酸钙晶粒较大,其分解主要发生在高温区间,因此可以通过逐步升温的方式,收集较低温度区间时产生的二氧化碳进行年代测定。由于不同样品因组分不同而随温度升高的分解速率不同,因而往往需要在制备前对样品进行热重分析。例如 Toffolo 等^[21]根据样品热重分析结果,选取开始快速分解之前的温度作为要收集二氧化碳气体的反应温度,所测的 3 例样品中,1 例气硬性灰浆样品与建筑年代一致,而 2 例水硬性灰浆的年代测定结果则 1 例早于纤维素对照组结果,1 例晚于纤维素对照组结果。这表明逐步热解法同样无法完全去除水力产物或地质成因的碳酸盐污染,而且这一方法的缺陷在于无法确定某一温度下分解的碳酸钙有多少比例为地质成因。

为研究少量污染对年代测定结果造成的偏差程度,Barrett 等^[51]根据样品随温度逐渐升高而释放的二氧化碳量以及样品的预估年代进行了计算机模拟计算,结果表明,对于实际年代为 800BP 的样品,如果地质成因或重结晶的碳酸钙污染含量在 5% 以内,则有可能在某一热解温度区间内产生的二氧化碳年代测定结果因污染而产生的偏差小于加速测量误差。这一模拟计算方法为选择合适的热解温度范围提供了重要参考。Sironic 等^[52]通过控制逐步热解温度,使样品首先在 600℃ 以下反应 20 min 以去除污染物,再收集 600 ~ 800℃ 下多个温度区间产生的二氧化碳进行碳十四年代测定,所获结果具有高度一致性,且与建筑历史年代、有机物测定结果在 2σ 下具有较好的一致性。这表明升温控制得当的前提下逐步热解法有可能获得准确的灰浆碳十四年代。

4 古代灰浆样品碳十四年代测定方法总结

4.1 古代灰浆样品碳十四年代测定方法研究成果

综上所述,近十余年来,国际上对灰浆样品碳十四年代测定方法的主要研究成果包括:

1) 明确了年代测定干扰组分的生成机理并提出了以红外光谱研磨曲线为主的方解石、文石生成方式判定方法;

2) 前处理方法中研发了以多钨酸钠和磷酸盐

缓冲液调配的中性溶液对矿物进行密度分离；

3) 制备方法中,以逐步注酸法改进了连续酸解法,降低了试验操作难度;同时开发了逐步热解法以去除微量污染的影响,并可通过模拟计算的方式

计算符合 AMS 测量精度要求的热解温度区间。

现有研究表明,能否准确测定灰浆样品的碳十四年代,很大程度上取决于样品组分的复杂程度。建议采取图 3 的流程对样品进行分析和前处理。

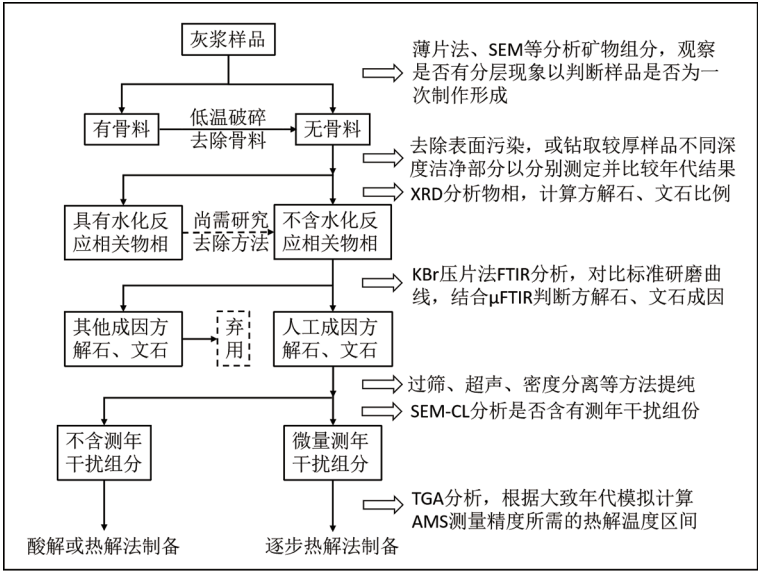


图 3 用于碳十四年代测定的古代灰浆样品分析和前处理流程

Fig. 3 Characterization and pretreatment methods for ancient lime plaster and mortars used for radiocarbon dating

其中,对于含有水化反应相关物相的样品,尚无较好的前处理方法去除其影响^[16]。对于红外光谱研磨曲线判定出的非人工成因的样品,如果偏离人工成因标准曲线很少,尚可以尝试采用连续酸解或逐步热解法制备样品,如果偏离较多或明确落在其他成因的标准样品研磨曲线上,则建议弃用该样品。

4.2 古代灰浆样品年代测定方法探索方向

鉴于古代灰浆样品的年代对建筑建造、修葺与装饰及遗址的系列年代测定研究有重要意义,其年代测定方法仍需进一步研究。可以从以下几方面进行探索。

1) 现有的古代灰浆样品的年代测定主要对象是其碳酸盐部分(关键在于干扰组分的去除,尤以水化反应相关物相的去除为难点)。未来需要对样品分析和前处理方法进一步进行探索,研究微量物相的检测和定量方法,并配合以计算机模拟计算,确定干扰组分对年代测定结果的影响大小。此外,有机添加物的加入会影响碳酸钙的结晶程度^[53],可能影响干扰组分的判断,需要进一步研究确认。

2) 部分古代灰浆样品的石英含量较高,可以考虑使用释光测年法。21 世纪以来,国外已有多篇关于释光测年法对古代灰浆年代测定的相关研究,包括多粒技术^[54-56]和单粒技术^[57-58],目前年代测

定结果的准确性仍然有待提升。未来可进一步研究,作为无法使用碳酸盐进行碳十四年代测定的灰浆样品的替代方法。

3) 我国的古代灰浆样品中常常加入淀粉、桐油、蛋白等有机添加剂,目前已有快速方便的鉴别方法^[59],而国际上对有机残留物提取测年也取得了重大突破^[60],未来可以尝试浓缩提纯灰浆中的有机添加剂进行碳十四年代测定,作为无法使用碳酸盐进行碳十四年代测定的灰浆样品的替代方法。除方法探索以外,为检验用于碳十四年代测定的组分是否可靠,还需要大量案例数据的积累。现有研究成果中,很多案例的对照时间来自建筑形制断代或文献记载,碳十四年代测定结果还需要经过树轮校正曲线校正才可比较,有可能因校正曲线处于平台期年代范围较大而使年代测定结果看似正确。建议采集与灰浆样品同期的动植物遗存作为对照样品,并直接比较可靠样品与灰浆样品的年代测定结果,以此研究灰浆的碳十四年代测定干扰组分分析和前处理方法是否可靠。

5 我国古代灰浆样品年代测定方法展望

不难看出,以往的古代灰浆样品碳十四年代测定成果大多来自国外,我国古代灰浆样品的年代测

定案例较少。实际上,我国有着丰富的灰浆样品年代测定研究材料,例如被广泛发现于先秦时期考古遗址的房址白灰面和各历史时期壁画白灰地仗层,基底往往是草拌泥和泥质地仗层,其与白灰面、白灰地仗层的制造时间相同,且通常内含较多的植物纤维,是碳十四年代测定对照研究所需的理想材料。而且我国古代灰浆中有相当大的比例未添加骨料,组分相对简单,故通过简单的前处理即可能获得准确的年代测定结果。

灰浆样品如能成为可靠的常规年代测定样品,对解决我国土遗址建筑遗存的年代研究意义重大——因为此类遗存往往缺乏可供碳十四测年的有机类样品保存。未来我国如能进一步对灰浆样品的碳十四年代测定进行研究,简化并验证适合我国古代灰浆工艺特点的样品分析和前处理方法,或能更好地为相关考古研究提供更多年代学信息。

参考文献:

- [1] 李佳佳. 中国传统复合灰浆的认识研究[D]. 杭州:浙江大学, 2019.
LI Jijia. Research and cognition of Chinese traditional composite mortars[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [2] 裴学松. 史前白灰面初步研究[J]. 文物春秋, 2017(3): 3-11.
PEI Xuesong. A preliminary study of prehistoric "Baihuimian" faces[J]. Wenwu Chunqiu, 2017(3): 3-11.
- [3] 缪纪生, 李秀英, 程荣逵, 等. 中国古代胶凝材料初探[J]. 硅酸盐学报, 1981(2): 234-240.
MIAO Jisheng, LI Xiuying, CHENG Rongkui, *et al.* A preliminary investigation of cementing materials used in ancient China[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1981(2): 234-240.
- [4] 王春燕, 李蔓, 夏寅, 等. 中国古代石窟壁画制作工艺研究[J]. 文博, 2014(4): 74-78.
WANG Chunyan, LI Man, XIA Yin, *et al.* A study on the production technology of ancient Chinese grotto murals[J]. Relics and Museology, 2014(4): 74-78.
- [5] LABEYRIE J, DELIBRIAS G. Dating of old mortars by the carbon-14 method[J]. Nature, 1964, **201**(4920): 742.
- [6] STUIVER M, SMITH C S, CHATTERS R M, *et al.* Radiocarbon dating of ancient mortar and plaster[C]//Proceedings of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating. Washington D. C.: US Department of Commerce, 1965: 338-343.
- [7] BAXTER M S, WALTON A. Radiocarbon dating of mortars[J]. Nature, 1970, **225**(5236): 937-938.
- [8] FOLK R L, VALASTRO S. Successful technique for dating of lime mortar by carbon-14[J]. Journal of Field Archaeology, 1976, **3**(2): 195-201.
- [9] VAN STRYDONCK M J Y, VAN DER BORG K, DE JONG A F M, *et al.* Radiocarbon dating of lime fractions and organic material from buildings[J]. Radiocarbon, 1992, **34**(3): 873-879.
- [10] HEINEMEIER J, JUNGNER H, LINDROOS A, *et al.* AMS ^{14}C dating of lime mortar[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997, **123**(1/2/3/4): 487-495.
- [11] 张亚梅. 土木工程材料[M]. 第6版. 南京: 东南大学出版社, 2021.
ZHANG Yamei. Civil engineering materials[M]. 6th ed. Nanjing: Southeast University Press, 2021.
- [12] TOFFOLO M B, BOARETTO E. Nucleation of aragonite upon carbonation of calcium oxide and calcium hydroxide at ambient temperatures and pressures: a new indicator of fire-related human activities[J]. Journal of Archaeological Science, 2014, **49**: 237-248.
- [13] VAN STRYDONCK M, DUPAS M, DAUCHOT-DEHON M, *et al.* The influence of contaminating (fossil) carbonate and the variations of $\delta^{13}\text{C}$ in mortar dating[J]. Radiocarbon, 1986, **28**(2A): 702-710.
- [14] TOFFOLO M B. Radiocarbon dating of anthropogenic carbonates: what is the benchmark for sample selection? [J]. Heritage, 2020, **3**(4): 1416-1432.
- [15] PESCE G L A, BALL R J, QUARTA G, *et al.* Identification, extraction, and preparation of reliable lime samples for ^{14}C dating of plasters and mortars with the "pure lime lumps" technique[J]. Radiocarbon, 2012, **54**(3/4): 933-942.
- [16] HAYEN R, VAN STRYDONCK M, FONTAINE L, *et al.* Mortar dating methodology: assessing recurrent issues and needs for further research[J]. Radiocarbon, 2017, **59**(6): 1859-1871.
- [17] ARTIOLI G, SECCO M, ADDIS A, *et al.* Role of hydrotalcite-type layered double hydroxides in delayed pozzolanic reactions and their bearing on mortar dating[J]. Cementitious Materials: Composition, Properties, Application, 2017: 147-158.
- [18] BORGES C, SILVA A S, VEIGA R. Durability of ancient lime mortars in humid environment[J]. Construction and Building Materials, 2014, **66**: 606-620.
- [19] PODUSKA K M, REGEV L, BERNA F, *et al.* Plaster characterization at the PPNB site of Yiftahel (Israel) including the use of ^{14}C : implications for plaster production, preservation, and dating[J]. Radiocarbon, 2012, **54**(3/4): 887-896.
- [20] PONCE-ANTÓN G, LINDROOS A, RINGBOM Å, *et al.* Comparison of sample preparation procedures for mortar radiocarbon dating. Case study of Irulegi Castle (Navarre, Spain) [J]. Quaternary Geochronology, 2020, **60**: 101110.
- [21] TOFFOLO M B, REGEV L, MINTZ E, *et al.* Structural characterization and thermal decomposition of lime binders allow accurate radiocarbon age determinations of aerial lime plaster[J]. Radiocarbon, 2020, **62**(3): 633-655.
- [22] XU B, TOFFOLO M B, BOARETTO E, *et al.* Assessing local and long-range structural disorder in aggregate-free lime binders[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55**(30): 8334-8340.
- [23] XU B, TOFFOLO M B, REGEV L, *et al.* Structural differences in archaeologically relevant calcite[J]. Analytical Methods, 2015, **7**(21): 9304-9309.

- [24] SECCO M, PREVIATO C, ADDIS A, *et al.* Mineralogical clustering of the structural mortars from the Sarno Baths, Pompeii: a tool to interpret construction techniques and relative chronologies [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2019, **40**: 265 – 273.
- [25] RICCI G, SECCO M, MARZAIOLI F, *et al.* The Cannero Castle (Italy): development of radiocarbon dating methodologies in the framework of the layered double hydroxide mortars [J]. *Radiocarbon*, 2020, **62**(3): 617 – 631.
- [26] PAAMA L, PITKÄNEN I, RÖNNKÖMÄKI H, *et al.* Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, **320**(1/2): 127 – 133.
- [27] GUETA R, NATAN A, ADDADI L, *et al.* Local atomic order and infrared spectra of biogenic calcite [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**(1/2): 291 – 294.
- [28] 李乃胜, 何努, 汪丽华, 等. 新石器时期人造石灰的判别方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(3): 635 – 639.
LI Naisheng, HE Nu, WANG Lihua, *et al.* The way to identify the man-made-lime in Neolithic in China [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(3): 635 – 639.
- [29] REGEV L, PODUSKA K M, ADDADI L, *et al.* Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archaeological applications [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2010, **37**(12): 3022 – 3029.
- [30] SUZUKI M, DAUPHIN Y, ADDADI L, *et al.* Atomic order of aragonite crystals formed by mollusks [J]. *CrystEngComm*, 2011, **13**(22): 6780 – 6786.
- [31] TOFFOLO M B, REGEV L, DUBERNET S, *et al.* FTIR-based crystallinity assessment of aragonite – calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis [J]. *Minerals*, 2019, **9**(2): 121.
- [32] MARZAIOLI F, TERRASI F, PASSARIELLO I, *et al.* Investigation of pre-screening and cost-effective tools for Mortar dating at CIRCE and CIRCE: data from the usage of ^{13}C in the framework synthetic samples [J]. *Archeologia dell' Architettura*, 2019: 73 – 79.
- [33] SHAHACK – GROSS R, AYALON A. Stable carbon and oxygen isotopic compositions of wood ash: an experimental study with archaeological implications [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2013, **40**(1): 570 – 578.
- [34] KOSEDNAR – LEGENSTEIN B, DIETZEL M, LEIS A, *et al.* Stable carbon and oxygen isotope investigation in historical lime mortar and plaster: results from field and experimental study [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(8): 2425 – 2437.
- [35] 王玥. 陕西神木石峁遗址年代学研究 [D]. 北京: 北京大学, 2022.
WANG Yue. The chronology study of the Shimao site: based on the radiocarbon dating [D]. Beijing: Peking University, 2022.
- [36] MARZAIOLI F, NONNI S, PASSARIELLO I, *et al.* Accelerator mass spectrometry ^{14}C dating of lime mortars: methodological aspects and field study applications at CIRCE (Italy) [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2013, **294**: 246 – 251.
- [37] MOROPOULOU A, BAKOLAS A, BISBIKOU K. Characterization of ancient, Byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques [J]. *Thermochimica Acta*, 1995, **269**: 779 – 795.
- [38] TOFFOLO M B, REGEV L, MINTZ E, *et al.* Accurate radiocarbon dating of archaeological ash using pyrogenic aragonite [J]. *Radiocarbon*, 2017, **59**(1): 231 – 249.
- [39] HAJDAS I, TRUMM J, BONANI G, *et al.* Roman ruins as an experiment for radiocarbon dating of mortar [J]. *Radiocarbon*, 2012, **54**(3/4): 897 – 903.
- [40] NONNI S, MARZAIOLI F, SECCO M, *et al.* ^{14}C mortar dating: the case of the medieval Shayzar Citadel, Syria [J]. *Radiocarbon*, 2013, **55**(2): 514 – 525.
- [41] RINGBOM Å, LINDROOS A, HEINEMEIER J, *et al.* 19 years of mortar dating: learning from experience [J]. *Radiocarbon*, 2014, **56**(2): 619 – 635.
- [42] LICHTENBERGER A, LINDROOS A, RAJA R, *et al.* Radiocarbon analysis of mortar from Roman and Byzantine water management installations in the Northwest Quarter of Jerash, Jordan [J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2015, **2**: 114 – 127.
- [43] HAYEN R, VAN STRYDONCK M, BOARETTO E, *et al.* Absolute dating of mortars – integrating chemical and physical techniques to characterize and select the mortar samples [C] // *Proceedings of the 4th Historic Mortars Conference – HMC 2016*. 2016: 656 – 667.
- [44] MICHALSKA D, CZERNIK J, GOSLAR T. Methodological aspect of mortars dating (Poznań, Poland, MODIS) [J]. *Radiocarbon*, 2017, **59**(6): 1891 – 1906.
- [45] VAN STRYDONCK M, BOUDIN M, DE MULDER G. ^{14}C dating of cremated bones: the issue of sample contamination [J]. *Radiocarbon*, 2009, **51**(2): 553 – 568.
- [46] HAJDAS I, LINDROOS A, HEINEMEIER J, *et al.* Preparation and dating of mortar samples: mortar dating inter-comparison study (MODIS) [J]. *Radiocarbon*, 2017, **59**(6): 1845 – 1858.
- [47] AL – BASHAIREH K. Plaster and mortar radiocarbon dating of Nabatean and Islamic structures, South Jordan [J]. *Archaeometry*, 2013, **55**(2): 329 – 354.
- [48] AL – BASHAIREH K. Radiocarbon age determinations of mosaic mortar layers of churches from North Jordan [J]. *Radiocarbon*, 2015, **57**(5): 851 – 863.
- [49] DAUGBJERG T S, LICHTENBERGER A, LINDROOS A, *et al.* Revisiting radiocarbon dating of lime mortar and lime plaster from Jerash in Jordan: sample preparation by stepwise injection of diluted phosphoric acid [J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2022, **41**: 103244.
- [50] DAUGBJERG T S, LICHTENBERGER A, LINDROOS A *et al.* Radiocarbon dating of lime plaster from a Roman period cistern in ancient Gerasa, Jerash in Jordan [J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2022, **42**: 103373.
- [51] BARRETT G T, KEAVENEY E, LINDROOS A, *et al.* Ramped pyrooxidation: a new approach for radiocarbon dating of lime mortars [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2021, **129**: 105366.
- [52] SIRONIĆ A, CHERKINSKY A, BORKOVIĆ D, *et al.* A new approach on data extrapolation for mortar dating in the Zagreb

- Radiocarbon Laboratory[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2023, **537**: 119 – 124.
- [53] 张雅文. 有机物对氧化钙碳化过程及性能的影响[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- ZHANG Yawen. Effect of organic matter on the carbonation process and the performance of calcium oxide [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2012.
- [54] ZACHARIAS N, MAUZ B, MICHAEL C T. Luminescence quartz dating of lime mortars. A first research approach[J]. Radiation Protection Dosimetry, 2002, **101**(1/2/3/4): 379 – 382.
- [55] GOEDICKE C. Dating mortar by optically stimulated luminescence: a feasibility study[J]. Geochronometria, 2011, **38**(1): 42 – 49.
- [56] PANZERI L. Mortar and surface dating with optically stimulated luminescence (OSL): innovative techniques for the age determination of buildings[J]. Il Nuovo Cimento C, 2013, **36**(4): 205 – 216.
- [57] URBANOVÁ P, HOURCADE D, NEY C, *et al.* Sources of uncertainties in OSL dating of archaeological mortars: the case study of the Roman amphitheatre “palais – Gallien” in Bordeaux [J]. Radiation Measurements, 2015, **72**: 100 – 110.
- [58] URBANOVÁ P, GUIBERT P. A review on single – grain OSL dating of mortars: a methodological study of five reference archaeological sites[J]. Geochronometria, 2017, **44**: 77 – 97.
- [59] LI J, ZHANG B. Why ancient Chinese people like to use organic – inorganic composite mortars? —Application history and reasons of organic – inorganic mortars in ancient Chinese buildings [J]. Journal of Archaeological Method and Theory, 2019, **26**: 502 – 536.
- [60] CASANOVA E, KNOWLES T D J, BAYLISS A, *et al.* Accurate compound – specific ^{14}C dating of archaeological pottery vessels [J]. Nature, 2020, **580**(7804): 506 – 510.

Review on characterization and pretreatment methods for radiocarbon dating – used lime mortar

WANG Yue^{1,2}, GONG Wei^{3,4,5}, WU Xiaohong^{3,4,5}

- [1. College of Humanities and Law, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Key Scientific Research Base of Scientific & Technological Evaluation (Beijing University of Chemical Technology), National Cultural Heritage Administration, Beijing 100029, China;
3. Key Laboratory of Archaeological Science (Peking University), Ministry of Education, Beijing 100871, China;
4. Key Scientific Research Base of Chronological Research for Archaeology (Peking University), National Cultural Heritage Administration, Beijing 100871, China;
5. School of Archaeology and Museology, Peking University, Beijing 100871, China]

Abstract: Since the Neolithic Age, lime mortar has been widely used as construction and decoration materials for buildings, such as cementing materials for brick wall gaps, surfaces for house sites, and ground layers for murals. The manufacture of lime mortar is directly related to the construction, repair and mural painting of buildings, which means lime mortar is an important type of dating material for the study of ancient buildings. Due to the production process, raw materials and preservation state, the composition of lime mortar is complex, because the inorganic components may contain interfering components generated in other ages, and the large organic remains such as animal and plant fibers could hardly be preserved. Thus, it is difficult to accurately determine the carbon age of lime mortar. This study reviews the characterization and pretreatment methods for radiocarbon dating – used lime mortar, as well as recent research achievements concerning the formation mechanisms of inorganic components, and summarizes the progress and shortcomings. The study also proposes possible future research directions, such as computer simulation of the influence of interfering components and developing organic residue dating methods.

Key words: Radiocarbon dating; Ancient lime mortar sample; *Baihuimian*; Pretreatment method

(责任编辑 马江丽; 校对 张存祖)