探秘三峡悬棺遗址 —— ^{14}C 定年手记

吴仪¹, 刘睿¹, 吕弋^{2,*}

¹ 四川大学化学学院, 成都 610064

² 四川大学分析测试中心, 成都 610064

摘要: 以一位考古人员在三峡悬棺考察的故事为载体, 介绍了放射性碳定年法的基本原理、常用检测方法和应用, 系统地科普了 ^{14}C 定年相关知识; 介绍了放射性碳样品分类、取样、分析方法; 同时介绍了川渝地区的崖墓文化, 向读者展现了古巴蜀的独特魅力。

关键词: ^{14}C ; 放射性同位素; 放射性碳定年法; 地球化学; 加速器质谱

中图分类号: G64; O6

Exploring the Three Gorges Hanging Coffin Site: ^{14}C Dating Manual

Yi Wu¹, Rui Liu¹, Yi Lü^{2,*}

¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

² Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

Abstract: Based on the story of an archaeologist who investigated the hanging coffin in the Three Gorges, this paper introduces the basic principles, common detection methods and applications of radiocarbon dating, and systematically popularizing the relevant knowledge of ^{14}C dating. The methods of classification, sampling and analysis of radiocarbon samples are introduced. At the same time, this paper introduces the cliff tomb in Sichuan-Chongqing area, showing readers the unique charm of ancient Bashu culture.

Key Words: ^{14}C ; Radioisotope; Radiocarbon dating; Geochemistry; Accelerator mass spectrometry

放射性碳定年法是利用天然放射性 ^{14}C 含量确定生物或环境终止碳循环时间的一种方法。它由美国化学家威拉得·利比(Willard Frank Libby)发明, 于1960年获得诺贝尔化学奖。 ^{14}C 定年法发展至今理论和应用相对成熟, 广泛应用于考古学、地质学和地球物理学。让我们追随Mr. RD的脚步, 看看 ^{14}C 定年凭借怎样的原理与方法在这些领域大放异彩。

1 Mr. RD接到新项目

2021年7月17日, 下午15时整, 川渝考古中心, Mr. RD的办公室里。

提示音叮咚作响, Mr. RD忐忑地打开收件箱, 得知了新的实地考察任务——为巫山大宁河小三峡悬崖峭壁之上的一处新发现的悬棺遗址进行精确定年, 并尽量复原遗址原始地理环境。

收稿: 2021-07-26; 录用: 2021-08-19; 网络发表: 2021-09-10

*通讯作者, Email: lvy@scu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(22074096); 四川大学大学生创新训练计划项目(C2021118083)

据在场考古学家发回的报告，此处悬棺洞穴距河面高150多米，处于短日照的山崖鞍部，远离早期发现的大宁河西汉崖墓群，人工开凿痕迹不明显，内置一具带人骨的棺木和大量排列的殉葬品^[1]。因洞穴顶部裂隙和岩溶地层渗透地下水，洞穴内大量积水，木棺腐烂受潮严重。但随棺殉葬用的铜器、贝壳、土陶、木俑等保存完好，甚至还有丝绸、夏布等纺织品残余物。因为风化和腐蚀，殉葬品上铭刻的文字与纹饰模糊不清，现场的考古学家无法直接判断这座悬棺所属的年代，因此向Mr. RD求助。而Mr. RD要做的便是根据实地地质与现场取样检测结果判断崖墓下葬的年代，并尽量还原洞穴的地形，为同行提供更多的民俗、历史研究信息。

“殉葬品如此丰富，此处悬棺应该属于权势之人，却依然敌不过自然的侵蚀。” Mr. RD一边看着图片喟叹，一边对这座悬棺产生了强烈的兴趣。事不宜迟，Mr. RD立即踏上了旅途。

2 Mr. RD其人

在随Mr. RD出发前，让我们先来了解一下这位学者。下面是他的档案：

姓名：Mr. RD (放射性碳定年法，Radiocarbon Dating)

出生时间：1949年(通常将1950年作为 ^{14}C 定年的零点^[2]，即 ^{14}C BP起始年。)

职业：考古学家，定年分析实验室负责人

特长：利用 ^{14}C 的衰变比定年

别看这份档案普普通通，他首创的定年方法甫一问世就震惊了学界。此前人们一致认为生物体内不可能含有放射性物质，判断古生物质的年代时只能通过遗传学划分很粗略的范围。但 ^{14}C 半衰期约为5730年，其衰变比能涵盖人类起源至今的全部历程；它不仅出现在所有生物体内，还与生物生存的环境进行有迹可循的碳交换。这是因为Mr. RD利用高空大气层的 ^{14}N 在宇宙射线照射下生成的 ^{14}C 制备了定量 $^{14}\text{CO}_2$ ，并通过光合作用-食物链-分解反应的碳传递过程，建立了涵盖整个生物圈的放射性碳储存库(图1)；一旦植物、动物死亡或其他物质(如水、碳酸盐岩等)停止与 CO_2 的相互作用，断绝了 ^{14}C 来源，平衡便开始向衰变方向移动。根据常规放射性碳年龄(CRA)公约，无论何时何地、储存库的 ^{14}C 的含量恒定，即 ^{14}C 的总量存在一个绝对 ^{14}C 标准(Aabs)^[3]，因此总 ^{14}C 占比与时间一一对应。

为了便于统计自然界总 ^{14}C 占比，Mr. RD建立了两个 ^{14}C 交换储存库。大气层是第一个 ^{14}C 交换储存库，8000 m以上的深空大气会提供 O_2 与宇宙射线照射 ^{14}C 结合形成 $^{14}\text{CO}_2$ ，这些放射性物质将混合在大气的 CO_2 成分中，成为 ^{14}C 进入生物圈的主要入口。海洋、江河、湖泊等水体因为与空气的接触面大、交换量大、容积大，是第一个 ^{14}C 交换储存库的衍生储存库，以水循环的方式带来微量 ^{14}C 放射

图1 自然界的 ^{14}C 循环

性变化, 尤其与海洋生物和海底沉积物的核素含量息息相关。通过呼吸作用和食物链摄入生物圈的 ^{14}C 以生物腐殖质(遗骸、腐烂形成的土壤和淤泥等)为主体形成了第二个 ^{14}C 交换储存库^[4]。此外, 严谨的Mr. RD还会利用树木年轮等其他定年方法矫正 ^{14}C 交换储存库的放射性元素含量, 保证自己的定年结果有效。因此, 此次出行Mr. RD可谓是志在必得。

3 实地调查与现场采样

Mr. RD来到巫山大宁河小三峡, 面前是一座黄褐色悬崖, 它如同一位老者的面容, 淙淙溪流顺着深邃的皱纹划落, “泪水”的源头是横在山腰的黝黑溶洞。Mr. RD艰难地顺着江边的栈道和考古学家们悬挂的绳索, 拖拽着大大小小的采样与检测工具进入了洞中。只见狭小的溶洞宽2.6 m, 深7.3 m, 洞穴地面崎岖湿滑, 顶部都凹凸不平。愈往里走, 钟乳石柱高高低低地向下生长, 只有靠近木棺的一面石壁上有平口直刃铁质石凿的痕迹。

为了保护现场, 支在溶洞内壁的灯光极其昏暗, 木棺对面的地上散落的器物琳琅满目, 都被工作人员小心地圈在原地, 立着潦草的分组牌; 其中一把铜质短剑刃缘匀称, 刃身双面鱼鳞纹, 虽然剑柄爬满铜绿, 但仍不失为了一件做工精细的器具。Mr. RD很快从中看出端倪: 这把短剑无论形制还是工艺都有别于先前出土的类型, 结合溶洞不同的选址与粗糙的开凿方式, 此处岩龕很可能建于更早的年代。

Mr. RD立即行动起来。为了保证定年的可靠性, 他需要采集一系列数据, 用统计学标准处理数据, 从而减小定年数据的标准误差(如 $\text{BC}1500 \pm 90$, 标准误差就高达180年, 可能跨越两个甚至更多朝代); 普通定年需要每个样本制作6–8个平行样品, 更精确的定年则需要为每个样本制作20个以上的平行样品。这处遗址可供采样的物品很多: 随葬器物及作为比对样品的周围土样, 碳酸岩, 棺木、人骨与周围腐殖质等, 都需要采集不与空气直接接触的部分。他取出一把专用小型刀具, 从木俑内部结构缝隙间和底座微遗存土壤处各刮取了一些碎屑, 分成 2×3 组依次倒进带螺旋盖的铝制分析管中; 又小心地收集了埋藏在遗址中的不完整的纺织物残余物, 按类别标记上名称、位置和干湿情况; 像棺木这类死亡时间与环境时间不完全一一对应的样品则需要特别注明。为了防止污染, 放置放射性碳定年样品的分离管不得含有烃类、胶、聚乙二醇或聚醋酸乙烯酯等可能改变同位素比值的物质, 也尽量不与纸张等含碳制品接触。这些样品将和Mr. RD一起回到川渝考古中心的定年分析实验室, 进行精确的定年分析。

4 加速器质谱与检测前处理

定年分析实验室旨在将传统鉴定与现代科技成果相结合进行断年。实验室中最常用的测年方法是放射性碳定年法和热释光测年法, 除此之外, 超景深显微镜观察、锈蚀产物分析、X射线检测等方法也会作为辅助检测方式派上用场。Mr. RD主要负责的工作是放射性碳样品的检测和定年标准的校正。

起初, 测量 ^{14}C 的方法是气体正比计数法和液体闪烁计数法。这两种方法都通过检测 ^{14}C 衰变所释放的 β 粒子数目来反映样品放射性比活度, 所需样品量大(1 g数量级), 测试时间长, 已逐渐被新方法取代。如今, Mr. RD最常用的检测方法是加速器质谱(Accelerator Mass Spectrum, AMS)技术, 它被广泛地应用于长寿命放射性核素在样品中的同位素丰度比值的测定^[3]。眼前这架加速器质谱由离子源、加速器、磁分析器或电分析器、探测器等几部分组成(图2), 最特别的部件莫过于串列静电加速器, 可将离子能量加速至兆电子伏(MeV), 有效减少分子本底和散射干扰; AMS还使用特殊的铯溅射负离子源, ^{14}C 的同量异位素 ^{14}N 电子亲和势小于零, 不能形成稳定负离子、随离子源进入检测系统, 因此一定程度上消除了同量异位素干扰。装置的改进极大提升了检测灵敏度, 使得AMS对某些核素的探测极限为 10^4 个原子, 测定同位素丰度比值可低至 10^{-16} ; 同时, 它还具有样品用量少(低至mg、 μg 数量级)、检测时长短等质谱检测一贯的优势^[5,6]。

图2 HI-13串列AMS系统结构示意图^[5]

Mr. RD在考古定年界的名气就是在这台加速器质谱仪的帮助下一步步走高的。现在他正对采集样品进行前处理，固体样品处理包括清洗、研磨、萃取、去腐植酸、过滤和稀释等操作^[7]；好在使用AMS减少了传统检测方法将样品提取后制备为CH₄或苯试剂的步骤，已经简化不少了。

不过，一些特殊的样品需要特殊处理。例如人骨，它是考古测年中不可或缺的一环，能最直观地反映遗址的主人的情况；但由于它结构松散，在埋藏过程中易受到外界C污染，更新碳源，使得¹⁴C测年不可靠，因此需要对其测年的可靠性进行更复杂的前处理和系统的研究。新鲜的骨骼由75%–80%的无机质(主要成分为羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂))和20%左右的有机质(主要成分为骨胶原)组成；因为羟基磷灰石只占骨头总重的6%，所以有机质组分仍被认为是最有可能经过物理、化学分离提取之后成为可靠测年组分的物质。通常用稀酸(pH > 3)在室温下提取骨胶原，并通过离子交换树脂、超滤、提取单氨基酸、纳滤等方法进一步分离提纯^[8]。Mr. RD离开自动进样的色谱柱，开始为下一步分析做准备。

5 样品分析与定年

如果使用AMS定年，同位素分馏是一个避不开的话题。同位素分馏指某元素的同位素在自然界中的物理变化(包括蒸发作用、扩散作用、吸附作用等)或化学反应过程中以不同比例分配于不同物质之中并达到平衡的现象。这一现象常用于地质(测温)研究，但对¹⁴C定年法同样有影响。一旦停止与环境的碳交换，物质的¹⁴C含量便随放射性衰变指数型减少，故可利用同位素分馏的原理判断停止碳交换的时长。样品的¹⁴C数量 N 与形成封闭体系的时间 t 之间有关系式：

$$N_t = N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

式中， t 为封闭体系的年龄； N 为封闭体系形成时的初始¹⁴C数量； N_t 为 t 年后的¹⁴C数量； λ 为¹⁴C衰变常数，与半衰期 5730 ± 40 对应的衰变常数 $\lambda_c = 1/8267 \text{ a}^{-1}$ (a为地质学时间单位，1a表示一年)，会随检测手段与样品化学环境的不同而发生改变，因此需要对参数 λ 和检测结果校正。

一想到校正，Mr. RD久违地头疼起来。他回想起自己才进入定年领域、检测设备并不先进时，导致一批古埃及时期的样品与语言学家定年结果不同，¹⁴C年代偏近400–700 a。这件事甚至惊动了美国标准局和原子武器研究所，专家们发现此前公认的¹⁴C的半衰期 $5568 \pm 30 \text{ a}$ 没有排除样品环境的影响，消除玻璃仪器的吸附效应后才确定了如今的¹⁴C半衰期^[3]。也正是这次事故使得Mr. RD发现，因为自然界的同位素浓集效应和大气总库的碳同位素放射比的改变(主要原因有衰变时间长的矿物燃料使用的大量使用、地磁时刻的波动与核试验)，¹⁴C的原子核数量不恒定；而 λ 处于指数位，极小的

偏差也会对结果造成很大影响,所以须根据检测对象的差异进行校正。

对 ^{14}C 定年结果的校正是一种误差估算,主要依靠古树年轮。因树木年轮还受到生长与保存环境的影响,校正结果以年龄范围的形式报告(1σ 范围概率为67%, 2σ 范围概率为95%,常以 2σ 为误差区间^[3]),使用橡树、红杉、冷杉等树轮上提取样本绘制的校正曲线进行估值。Mr. RD起初使用狐尾松的连续树木年轮序列作为日历轴,使样品的放射性碳含量和一个已知日历年龄的年轮放射性碳含量一一对应,检查放射性定年结果是否出现较大误差;利用AMS后,放射性碳定年日历的范围和精度都明显增大。如今,国际通用的日历校正曲线覆盖公元前48000年至今; ^{14}C BP (1950年)以前使用古木检测的统计学数据绘制,以后则用一年一测的大气 $^{14}\text{CO}_2$ 浓度数据进行定年^[9]。

这次定年Mr. RD使用AMS直接测量 ^{14}C 原子数 N ,再用同位素比值 $R = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$ 或 $R = (^{14}\text{C}/^{13}\text{C})$ 来去除样品质量大小的影响。他将自己出生元年(公元1950年)的大气 ^{14}C 的放射性比活度定义为 A_{abs} ,并根据 N 与 A 正向线性相关,使用下式计算实际年份^[4]。

$$t = -1/\lambda \ln(N/N_0) = -1/\lambda \ln(A_s/A_{\text{abs}})$$

为了与往期三峡悬棺的考古断年结果进行对比,Mr. RD采用了最原始的Libby衰变常数 $\lambda_L = 1/8033 \text{ a}^{-1}$ ^[2],并对不同样品的计算参数进行微调,最终得出 $t \approx -1979 \pm 50 \text{ a}$ 。

6 考察结果

“公元前29年,西汉末年……”Mr. RD对照着办公桌上的朝代更替表沉吟,认为这次定年结果与现场考察情况相吻合:三峡地区出土的悬棺主要建于公元150年之后,形制统一,工艺先进,颇具规模;而这处崖墓遗址无论选址、凿壁工艺、排水装置设计和随葬配器都不成熟,具有鲜明的早期岩墓特征,将岩墓悬棺的起始时间进一步向前推。

从前,Mr. RD心中的疑虑久久萦绕不去:为何要将逝者葬在沿河山崖上?此番,他仿佛瞥见了答案的踪迹。只见《资治通鉴·汉记》中记载:建始四年(公元前29年)四月,大雨连下十余天,黄河水暴涨,东郡金堤决口,大水淹没四郡三十二县,农田十五万余顷,毁环官亭、房屋四万所。也许岩墓与悬棺都反映出人对自然力量的敬畏,借助山水本体给逝者以庇护;再者,岩墓与悬棺位置高,相对不易受洪水影响^[10]。

上述解读终究只是推测,若想揭开川渝地区“悬棺”这一丧葬礼俗的真面目,还得Mr. RD在内的众考古学家与分析定年研究人员收集更全面的资料,还原独特的历史时期社会文化生活。

参 考 文 献

- [1] 滕明金. 重庆地区汉代崖墓相关问题的初步调查(硕士学位论文). 重庆: 重庆师范大学, 2015.
- [2] Arnold, J. R.; Libby, W. F. *Science* **1949**, *110* (2869), 678.
- [3] 王宁, 沈承德, 丁平, 易惟熙, 朱三元, 刘克新, 徐晓梅. 地球化学, **2018**, *47* (4), 442.
- [4] 蓝高勇, 王华, 应启和, 杨会, 唐伟, 吴夏, 涂林玲. 中国矿业, **2019**, *28* (S2), 502.
- [5] 管永精, 王慧娟, 鞠志萍, 何明, 武绍勇, 董克君, 汪越, 林敏, 姜山. 岩矿测试, **2005**, No. 4, 41.
- [6] Craig, H. *J. Geol.* **1954**, *62* (2), 115.
- [7] 邵会秋. 文物世界, **2012**, No. 3, 41.
- [8] 杜花, 熊晓虎, 付云翀, 牛振川, 卢雪峰. 地球环境学报, **2016**, *7* (6), 547.
- [9] 树木年轮的放射性碳测年校正, 计量单位、半衰期和校正的必要性. [2021-08-17]. <https://www.radiocarbon.cn/tree-ring-calibration/>
- [10] 黄孟杰. 重庆巫山玉米洞考古遗址的地层年代研究(硕士学位论文). 南京: 南京师范大学, 2020.