

Available online at https://content.sciendo.com/view/journals/geochr/geochr-overview.xml



CONFERENCE PROCEEDINGS OF THE 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE "METHODS OF ABSOLUTE CHRONOLOGY" JUNE 5-7TH, 2019, TARNOWSKIE GORY, POLAND

¹⁴C DATING OF MORTAR FROM RUINS OF AN EARLY MEDIEVAL CHURCH HOHENRÄTIEN GR, SWITZERLAND

IRKA HAJDAS*, MANTANA MAURER AND MARIA BELEN RÖTTIG

Laboratory of Ion Beam Physics, ETHZ, Zurich, Switzerland

Received 16th Decemer 2019 Accepted 29th May 2020

Abstract

Numerous ruins around the world lack the radiometric dating due to the scarcity of organic carbon. Here, we present results of radiocarbon dating of mortar samples from an early Medieval church Hohenrätien GR, Switzerland, which was dated to the early 6th century, based on typology. The method of dating mortars, which is currently applied at the ETH laboratory, involves sieving the crushed mortar, selection of grain size 45–63 μ m and sequential dissolution resulting in four fractions of CO₂ collected in a 3-second interval each. Two mortar samples, which were analyzed using sequential dissolution and one by dating a bulk of lime lump, resulted in a combined radiocarbon age of 1551±21 BP translating to the calendar age of 427–559 AD.

Keywords

Archaeology, early Medieval, mortar, radiocarbon dating.

1. Introduction

A considerable share of tangible cultural heritage consists of ruins and buildings. Some of them are monumental and of historical interest, some of them of local interest or remaining to be discovered. Often such objects lack a chronologic frame, and the method that would provide a time for buildings is not a straightforward radiometric dating. For millennia mortar was the prevailing one among other materials used in constructions until the early 1st half of the 20th century. Following the industrial revolution and expansion of new technologies, the traditional mortar has been replaced by cement. This industrial product, although developed using experience gained over millennia, is rather useless for radiocarbon dating as it contains old carbon additions, resulting in ages as high as tens of thousands of years.

Mortars, except for hydraulic, pozzolana and cocciopesto (Ringbom *et al.*, 2011), can be more suitable for radiocarbon dating. The mechanism of binding CO_2 from the atmosphere shown by the slacked carbonate oxide

(carbonate hydroxide) is a perfect analog to the photosynthetic path of building carbon into organic matter. Early on, radiocarbon researchers tried to apply this method to dating archeological and historical monuments. The first results were encouraging (Labeyrie and Delibrias, 1964) but followed by less successful attempts (Stuiver et al., 1965). The main challenge in the preparation of mortars is the separation of old carbon, which might be included in the binder due to incomplete burning. Contamination can also be added together with aggregates such as sand and gravel. Although other complications of ¹⁴C signal in mortars can occur, such as delayed hardening, fire damage, or formation of new carbonates, the old carbon is the prevailing problem. Therefore, the first attempt is to achieve the most reliable ¹⁴C ages focused on the removal of geological carbonate. The observed difference between the reactivity of the binder, which dissolves faster, and the limestone has been used to separate the contaminant.

A 'revolution' has only been brought about by the application of the AMS method (Nelson *et al.*, 1977).

Corresponding author: I. Hajdas e-mail: hajdas@phys.ethz.ch

ISSN 1897-1695 (online), 1733-8387 (print)

© 2020 I. Hajdas et al., This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 3.0 License.

The minimal quantities of carbon needed for the AMS ¹⁴C analyses open an opportunity for measurements of multiple dissolution fractions. Developed independently by two teams (Heinemeier *et al.*, 1997), the method has been modified and adopted by few laboratories. Also, a little different approach has been proposed by Nawrocka *et al.* (2005) and Marzaioli *et al.* (2011). As well, this method underwent various modifications and, at some stage, has been combined with sequential dissolution (Michalska and Czernik, 2015).

The reliability of the radiocarbon ages of mortar has been debated ever since the first disappointing results of Stuiver *et al.* (1965) have been published. A considerable effort has been made by the mortar ¹⁴C dating community to establish the procedure and protocols as well as quality control (Ringbom *et al.*, 2014). The results of MODIS inter-comparison exercise (Hajdas *et al.*, 2017 and Hayen *et al.*, 2017) have shown that some of the mortars cannot be dated by ¹⁴C method and that the understanding of mortar geochemical characteristics is a key to understating these problematic results (Michalska *et al.*, 2017). Here, we present results of radiocarbon dating of a monument, which has been dated only by typology.

2. Site and material

The site of Hohenrätien (GR) is located on a rock rising 250 m above the Viamala Valley (Fig. 1a) overseeing the roads of the San Bernardino and the Splügen Pass, which connect the Swiss Valley of Hinterreihn with the Italian Valle San Giacomo and Chiavenna (Fig. 1b).

The transit from Northern Italy to the Rhine Valleys appreciated since the Bronze and the Iron Age, was also used by the Romans. In the medieval ages, the strategic location was chosen for the construction of the castle, which in years 1996-1997 was a subject of archeological prospections and investigations. Moreover, in 1999, the owner of the castle discovered additional remains of older construction. The archeological excavations 2001-2004 documented an early Christian church (Gairhos and Janosa, 2011). The latter phases of constructions of the whole monument could be dated by dendrochronology, and a wiggle-matching of 14C dated tree rings to 1180-1210 AD (Gairhos et al., 2005). However, the earlier phases could only be dated by typology; therefore, the radiocarbon dating of mortar is one possibility to provide a numeric date on the monument.

The location of the three mortar samples collected from the remains of construction A (Bau A) is shown in Fig. 2.

3. Methods

Preparation of mortar for radiocarbon dating followed the protocol developed so far at ETH Laboratory (Hajdas *et al.*, 2017 and Hajdas *et al.*, 2020). The principle of the method is a separation of suitable grain size and discrimination between anthropogenic and geogenic carbonate by a different dissolution time. Two samples (Nos. 891 and 894) were prepared using the method of sequential dissolution, which targets the fast-dissolving component of the binder. In the case of sample No. 891, two different grain size fractions: $45-63 \mu m$ and $32-63 \mu m$



Fig 1a. Map of Switzerland and the location of the castle of Hohenrätien (GR) – Sils im Domleschg.



Fig 1b. The castle of Hohenrätien (GR) – Sils im Domleschg.

Bau A



Fig 2. Location of the mortar samples analyzed in this study (Figure modified from (Gairhos and Janosa 2011)).

were analyzed¹; in the case of sample No. 894, only fraction of 45–63 μ m was used. For sequential dissolution, sub-samples containing *ca*. 50 mg of powder were placed in one of the chambers of the special dual-chamber-glass vessel. The second chamber was filled with 10 ml of concentrated phosphoric acid (85% H₃PO₄). The vessel was then closed and evacuated at room temperature before pouring of acid to the chamber, which contained mortar. This process was timed, and freezing of purified (passing through a water trap) CO₂ in LN was performed in sequence: four consecutive fractions were collected after each 3-second interval. The carbon content of each collected fraction was measured, and $10-100 \ \mu g$ of C was trapped in a 4-mm tube to be flamesealed for analysis using Gas Ion Source (GIS) AMS facility at ETHZ (Ruff et al., 2010). The third sample of mortar (No. 897) contained visible lime lump (LL), which was used without sieving (the bulk of LL). This sample was sufficiently large; therefore, it was dissolved and graphitized to be measured using the MICADAS at ETH Zurich (Synal et al., 2007). Solid- and gas-formed samples were analyzed together with the corresponding size of standard (Oxa2) and background samples (C-1, IAEA).

4. Results and discussion

The outcome of the radiocarbon dating performed on samples from the Hohenrätien old parish church is summarized in Table 1. With the exception of one sample, radiocarbon ages of the fast fractions (1st and 2nd, *i.e.* 1–3 s and 4–6 s) show close ¹⁴C ages (at 2-sigma error level) for all three preparations. Slow fractions (3rd and 4th, *i.e.* >7 s dissolution time) are older, which shows the presence of the old (geological) component. The ages

¹ The sample No.891 has been prepared using an old protocol, and as modifications has been implemented, new standard fraction 45–63 μm was re-done. Sample No. 894 was submitted later and prepared using the new standard procedure only.

Lab Code	Sample/Fraction (µm)	Dissolution time (s)	¹⁴ C age ±1 sigma (BP)	Calibrated age (95.4% conf. level) (AD)	µg С
ETH-65530	891, 45-63	1-3	1534±84	348-656 AD	95
ETH-65530	891, 45-63	4-6	1688±88	NA	109
ETH-65530	891, 45-63	7–9	2108±102	NA	108
ETH-65530	891, 45-63	10-12	2621±101	NA	104
ETH-65530	891, 32–45	1-3	1605±74	257-606 AD	60
ETH-65530	891, 32–45	4-6	1737±83	NA	105
ETH-65530	891, 32–45	7-9	2144±103	NA	88
ETH-65530	891, 32–45	10-12	2461±105	NA	96
ETH-69913	894, 45–63	1-3	1386±64	543-770 AD	81
ETH-69913	894, 45–63	4-6	1581±63	NA	99
ETH-69913	894, 45–63	7–9	1664±77	NA	91
ETH-69913	894, 45–63	10-12	2254±76	NA	82
ETH-85506	897, LL (lime lumps)	Total dissolution	1569±24	422-547 AD	1200*
Combined	891 & 894	all 1-3 s	1495±41	430-646 AD	X2-Test: df=2 T=5.3 (5% 6.0)
Combined	891 & 894 & 897	all 1-3 s & LL	1551±21	427-559 AD	X2-Test: df=3 T=7.7 (5% 7.8)

Table 1. Results of the ¹⁴C AMS analysis of mortar samples. All the samples but lime lump (LL) were analyzed using GIS. Combined and calibrated ages were obtained using OxCal v4.3.2 (only for ¹⁴C ages evaluated as accurate).

*graphite

obtained on samples <100 μ g using GIS have higher uncertainly than the one measurement on the lime lump, which was graphitized. The lime lump shows age, which is in agreement with the ages of the 1st fast fraction. However, due to the high uncertainty of the GIS measurements, the ages of the sequential dissolution cannot help to evaluate if the ¹⁴C age of lime lump is older than the selected 1st fraction. The three ages of the 1st fraction from the three independent preparation can be combined to 1495±41 BP (X2-Test: df=2 T=5.3 (5% 6.0)) and all the 1st fraction ages can also be combined with the age of the lime lump. The resulting age is 1551±21 BP (X2-Test: df=3 T=7.7 (5% 7.8)). Calendar ages of mortar samples were obtained for radiocarbon ages, which are considered accurate (Table 1). OxCal v4.3.2 online calibration software was used (Ramsey, 2017) with the INTCAL13 calibration data set (Reimer et al., 2013).

Figure 3 shows all the results of the radiocarbon dating of all the samples and their evaluation. Following the procedure outlined in Hajdas *et al.*, (2020), the radiocarbon ages of the fast-dissolving fractions: 1st: 1–3 s and 2nd: 4–6 s, have the potential of providing the accurate ¹⁴C signal for the time of binding the mortar. The slight increase in the ages of the 3rd and 4th fractions indicates the presence of the old, geological component. To establish a laboratory procedure for calculating





the following is applied: only the 1st, *i.e.* the fastest fraction, is considered if the following fractions are not coherent. In an ideal case, if the following 2nd fractions of all three samples were in close agreement with the 1st fraction, a weighted mean can be calculated. Here, however, such combination failed the X2-Test; therefore, only 1st fractions were combined. In addi-

tion to the radiocarbon ages of the separated fast fractions of samples Nos. 891 and 894, a sample of lime lump from No. 897 was also analyzed as a whole, which showed a radiocarbon age that is in agreement with the 1st fractions of the three preparations. The calibration curve for the early medieval times 400–800 AD has a complicated nature. Moreover, the uncertainty of ¹⁴C ages obtained using GIS is higher. As a result, the calibrated ranges of the three samples were wide (Table 1, Figs. 4 and 5). The youngest of the radiocarbon ages dates the mortar to the period between 543 and 770 AD (Fig. 4). The combined calibrated age (weighted mean) of the mortar sample from the Hohenrätien church dates the mortar to 427–559 AD (Fig. 5). The typological dating of this monument points to the 5th/6th century AD (Gairhos and Janosa 2011), indicating a broad agreement of the obtained ¹⁴C chronology of mortar.



Fig 5. Combined (weighted mean) radiocarbon age of 1st fraction and the lime lump, calibrated using OxCal 4.3.2 and INTCAL13 data set.



Calibrated date (calBC/calAD)

Fig 4. Calibrated radiocarbon ages of the fast fraction (1st) and the lime lump (LL).

5. Conclusions

Radiocarbon dating of the mortar provides the potential to date archeological and historic buildings. The early church at the Hohenrätien is an excellent example of the potential for the numeric dating method to be applied to mortar. The resulting radiocarbon ages of the three samples date the monument to the period between 257 and 770 AD. The wide range of calendar ages is due to the nature of the calibration curve and the age plateau between 420 and 530 AD. Nevertheless, the combined age of the fast component of the mortar and a single lime lump results in an age of 427–559 AD, confirming the typological dating. In

summary, this study adds information about the reliability in using the 1st, *i.e.* the fastest dissolution fraction. Given the complexity of mortars, building a collection of welldated sites with consistent mortar ages based on 1st fraction should be the goal of mortar dating projects.

Acknowledgments

Manuel Janosa of Archäologischer Dienst Graubünden, Chur chose the samples for analysis and commented on this study. Caroline Welte, Laura Hendriks and Lukas Wacker of the LIP, ETHZ are thanked for their support with GIS analysis.

References

- Gairhos S, and Janosa M, 2011. Eine spätantike Kirchenanlage mit Baptisterium auf Hohenrätien bei Sils im Domleschg/ Graubünden. Jahresbericht des Archäologischen Dienstes Graubünden: 63-100.
- Gairhos S, Janosa M, and Seifert M, 2005. Neue Erkenntnisse zur Burganlage Hohenrätien, Sils i. D. Jahresbericht des Archäologischen Dienstes Graubünden: 64-74.

- Hajdas I, Lindroos A, Heinemeier J, Ringbom A, Marzaioli F, Terrasi F, Passariello I, Capano M, Artioli G, Addis A, Secco M, Michalska D, Czernik J, Goslar T, Hayen R, Van Strydonck M, Fontaine L, Boudin M, Maspero F, Panzeri L, Galli A, Urbanova P, and Guibert P, 2017. Preparation and Dating of Mortar Samples-Mortar Dating Inter-Comparison Study (Modis). *Radiocarbon* 59: 1845-1858, DOI:10.1017/RDC.2017.112.
- Hajdas I, Maurer M, and Röttig MB, submitted. Development of ¹⁴C dating of mortars at ETH Zurich. *Radiocarbon* 62: 591-600, DOI:10.1017/RDC.2020.40.
- Hayen R, Van Strydonck M, Fontaine L, Boudin M, Lindroos A, Heinemeier J, Ringbom A, Michalska D, Hajdas I, Hueglin S, Marzaioli F, Terrasi F, Passariello I, Capano M, Maspero F, Panzeri L, Galli A, Artioli G, Addis A, Secco M, Boaretto E, Moreau C, Guibert P, Urbanova P, Czernik J, Goslar T, and Caroselli M, 2017. Mortar Dating Methodology: Assessing Recurrent Issues and Needs for Further Research. *Radiocarbon* 59: 1859-1871, DOI:10.1017/RDC.2017.129.
- Heinemeier J, Jungner H, Lindroos A, Ringbom A, von Konow T, Rud N, and Sveinbjornsdottir A, 1997. AMS C-14 dating of lime mortar. In: Edgren T, ed. Proceedings of the VII Nordic Conference on the Application of Scientific Methods in Archaeology. Iskos: 214-215.
- Labeyrie J, and Delibrias G, 1964. Dating of old mortars by the carbon-14 method. *Nature* 201, DOI: 10.1038/201742b0.
- Marzaioli F, Lubritto C, Nonni S, Passariello I, Capano M, and Terrasi F, 2011. Mortar Radiocarbon Dating: Preliminary Accuracy Evaluation of a Novel Methodology. *Analytical Chemistry* 83: 2038-2045, DOI: 10.1021/ac1027462.
- Michalska D, and Czernik J, 2015. Carbonates in leaching reactions in context of 14C dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 361: 431-439, DOI: 10.1016/j.nimb.2015.08.033.
- Michalska D, Czernik J, and Goslar T, 2017. Methodological aspect of mortars dating (Poznań, Poland, MODIS). *Radiocarbon* 59: 1891-1906, DOI: 10.1017/RDC.2017.12.
- Nawrocka D, Michniewicz J, Pawlyta J, and Pazdur A, 2005. Application of radiocarbon method for dating of lime mortars. *Geochronometria* 24: 109-115.

Nelson DE, Korteling RG, and Stott WR, 1977. Carbon-14: direct detection at natural concentrations. *Science* 198: 507-508, DOI: 10.1126/science.198.4316.507.

Ramsey C. 2017. OxCal 4.2. 4. Electronic document.

- Reimer PJ, Bard E, Bayliss A, Beck JW, Blackwell PG, Ramsey CB, Brown DM, Buck CE, Edwards RL, Friedrich M, Grootes PM, Guilderson TP, Haflidason H, Hajdas I, Hatte C, Heaton TJ, Hogg AG, Hughen KA, Kaiser KF, Kromer B, Manning SW, Reimer RW, Richards DA, Scott EM, Southon JR, Turney CSM, and van der Plicht J, 2013. Selection and Treatment of Data for Radiocarbon Calibration: An Update to the International Calibration (Intcal) Criteria. *Radiocarbon* 55: 1923-1945, DOI: 10.2458/azu_js_ rc.55.16955.
- Ringbom Å, Lindroos A, Heinemeier J, and Brock F, 2011. Mortar Dating and Roman Pozzolana, Results and Interpretations. In: Ringbom, A and Hohlfelder eds., Proceedings from Building Roma Aeterna, conference in Rome March 23-25 2008, Commentationes Humanarum Litterarum. Societas Scientiarium Fennica: 187-208.
- Ringbom A, Lindroos A, Heinemeier J, and Sonck-Koota P, 2014. 19 Years of Mortar Dating: Learning from Experience. *Radiocarbon* 56: 619-635, DOI: 10.2458/56.17469.
- Ruff M, Szidat S, Gaggeler HW, Suter M, Synal HA, and Wacker L, 2010. Gaseous radiocarbon measurements of small samples. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 268: 790-794, DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.032.
- Stuiver M, Smith C, Chatters R, and Olson E, 1965. Radiocarbon dating of ancient mortar and plaster. In: Proceedings of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating. Washington, DC, US Department of Commerce: 338-341.
- Synal HA, Stocker M, and Suter M, 2007. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms 259: 7-13, DOI: 10.1016/j. nimb.2007.01.138.

14C DATIERUNG VON MÖRTEL AUS RUINEN EINER FRÜHMITTELALTERLICHEN KIRCHE HOHENRÄTIEN GR, SCHWEIZ

IRKA HAJDAS*, MANTANA MAURER UND MARIA BELEN RÖTTIG Labor für Ionenstrahlphysik, ETHZ, Zürich, Schweiz

Eingereicht am 16. Dezember 2019 akzeptiert am 29. Mai 2020

Abstract

Bei zahlreichen Ruinen auf der ganzen Welt fehlt die radiometrische Datierung aufgrund des Mangels an organischem Kohlenstoff. Hier präsentieren wir Ergebnisse der Radiokohlenstoffdatierung von Mörtelproben aus einer frühmittelalterlichen Kirche in Hohenrätien GR, Schweiz, die anhand der Typologie auf das frühe 6. Jahrhundert datiert wurde. Die Methode zur Datierung von Mörteln, die derzeit im ETH-Labor angewandt wird, beinhaltet das Sieben des zerkleinerten Mörtels, die Auswahl der Korngrösse 45-63 µm und die sequentielle Auflösung, was zu vier Fraktionen von CO₂ führt, die in einem Intervall von jeweils 3 Sekunden gesammelt werden. Zwei Mörtelproben, die mittels sequenzieller Auflösung analysiert wurden, und eine durch Datierung eines Kalkklumpens, ergaben ein kombiniertes Radiokohlenstoffalter von 1551±21 BP, was dem kalendarischen Alter von 427-559 n. Chr. entspricht.

Schlüsselwörter

Archäologie, Frühmittelalter, Mörtel, Radiokohlenstoffdatierung.

1. Einleitung

Ein beträchtlicher Teil des materiellen Kulturerbes besteht aus Ruinen und Gebäuden. Einige von ihnen sind monumental und von historischem Interesse, andere sind von lokalem Interesse oder müssen erst noch entdeckt werden. Oft fehlt solchen Objekten ein chronologischer Rahmen, und die Methode, die eine Zeitangabe für Gebäude liefern würde, ist nicht einfach eine radiometrische Datierung. Jahrtausendelang war Mörtel das vorherrschende Baumaterial, bis anfangs der 1. Hälfte des 20. Jahrhunderts. Infolge der industriellen Revolution und der Entwicklung neuer Technologien wurde der traditionelle Mörtel durch Zement ersetzt. Dieses Industrieprodukt wurde zwar auf der Grundlage jahrtausendelanger Erfahrung entwickelt, ist aber für die Radiokohlenstoffdatierung eher unbrauchbar, da es alte Kohlenstoffzusätze enthält, was zu Altersangaben von bis zu zehntausend Jahren führt.

Mörtel, mit Ausnahme von hydraulischen Mörteln, Puzzolan und Cocciopesto (Ringbom et al., 2011), können für die Radiokohlenstoffdatierung besser geeignet sein. Der Mechanismus der Bindung von CO2 aus der Atmosphäre, der durch das abgebaute Karbonathydroxid ist ein perfektes Analogon zum photosynthetischen Weg des Aufbaus von Kohlenstoff in organische Materie. Schon früh versuchten die Radiokohlenstoff forscher, diese Methode zur Datierung archäologischer und historischer Denkmäler anzuwenden. Die ersten Ergebnisse waren ermutigend (Labeyrie und Delibrias, 1964), aber es folgten weniger erfolgreiche Versuche (Stuiver et al., 1965). Die größte Herausforderung bei der Herstellung von Mörteln ist die Abtrennung von altem Kohlenstoff, der aufgrund unvollständiger Verbrennung im Bindemittel enthalten sein kann. Verunreinigungen können auch zusammen mit Zuschlagstoffen wie Sand und Kies hinzugefügt werden. Obwohl auch andere Komplikationen des 14C-Signals in Mörteln auftreten können, wie verzögerte Aushärtung, Brandschäden oder Bildung neuer Karbonate, ist der alte Kohlenstoff das vorherrschende Problem. Daher ist der erste Versuch, ein möglichst zuverlässiges 14C-Alter zu erreichen, auf die Entfernung des geologischen Karbonats ausgerichtet. Der beobachtete Unterschied zwischen der Reaktivität des Bindemittels, das sich schneller auflöst, und des Kalksteins wurde genutzt, um die Verunreinigung zu trennen.

Eine "Revolution" wurde erst durch die Anwendung der AMS-Methode ausgelöst (Nelson et al., 1977). Die minimalen Mengen an Kohlenstoff, die für die AMS-14C Analysen benötigt werden, eröffnen die Möglichkeit der Messung von mehreren Auflösungsfraktionen. Die Methode wurde unabhängig voneinander von zwei Teams entwickelt (Heinemeier et al., 1997), modifiziert und von einigen wenigen Laboratorien übernommen. Auch ein etwas anderer Ansatz wurde von Nawrocka et al. (2005) und Marzaioli et al. (2011) vorgeschlagen. Auch diese Methode verschiedenen Modifikationen unterzogen und in einigen Fällen mit mit sequenzieller Auflösung kombiniert (Michalska und Czernik, 2015).

Die Zuverlässigkeit des Radiokarbonalters von Mörtel wird in Frage gestellt, seit den ersten enttäuschenden Ergebnissen von Stuiver et al. (1965) veröffentlicht wurden. Eine beträchtliche Anstrengungen wurde unternommen um das Verfahren und die Protokolle sowie die Qualitätskontrolle Kontrolle zu etablieren (Ringbom et al., 2014). Die Ergebnisse des MODIS Inter-Comparison (Hajdas et al., 2017 und Hayen et al., 2017) haben gezeigt, dass einige der Mörtel nicht mit der 14C-Methode datiert werden können und dass das Verständnis der geochemischen Eigenschaften der Mörtel ein Schlüssel ist, diese problematischen Ergebnisse zu verstehen (Michalska et al., 2017).

Hier präsentieren wir die Ergebnisse der Radiokarbondatierung eines Monuments, das nur nach der Typologie datiert wurde.

2. Fundort und Material

Die Stätte von Hohenrätien (GR) liegt auf einem Felsen, 250 m über dem Viamala-Tal (Abb. 1a) und überragt den San Bernardino- und den Splügenpass, die das schweizerische das Schweizer Hinterrheintal mit dem italienischen Valle San Giacomo und Chiavenna verbinden (Abb. 1b).

Der Transit von Norditalien in die Rheintäler seit der Bronze- und Eisenzeit geschätzt, wurde auch von den Römern genutzt. Im Mittelalter wurde die strategische Lage für den Bau der Burg gewählt, die in den Jahren 1996-1997 Gegenstand von archäologischen Prospektionen und Untersuchungen war. Im Jahr 1999 entdeckte der Eigentümer der Burg weitere Überreste älterer Konstruktion. Die archäologischen Ausgrabungen 2001-2004 dokumentierten eine frühchristliche Kirche (Gairhos und Janosa, 2011). Die letzten Bauphasen des gesamten Bauwerks Monumentes konnten durch Dendrochronologie datiert werden, und ein Wiggle-Matching von 14C datierten Baumringen auf 1180-1210 n. Chr. (Gairhos et al., 2005). Die früheren Phasen konnten jedoch nur typologisch datiert werden; daher ist die Radiokarbondatierung des Mörtels eine Möglichkeit, ein numerisches Datum für das Monument zu liefern.

Die Lage der drei Mörtelproben, die aus den den Überresten von Bau A ist in Abb. 2 dargestellt.

3. Methoden

Die Vorbereitung des Mörtels für die Radiokarbondatierung folgte dem bisher am ETH-Labor entwickelten Protokoll (Hajdas et al., 2017 und Hajdas et al., 2020). Das Prinzip der Methode ist eine Trennung geeigneter Korngrößen und eine Unterscheidung zwischen anthropogenem und geogenem Karbonat durch eine unterschiedliche Auflösungszeit. Zwei Proben (Nr. 891und 894) wurden nach der Methode der sequentiellen Auflösungsmethode hergestellt, die auf die sich schnell auflösende Komponente des Bindemittels zielt. Im Falle der Probe Nr. 891 wurden zwei Korngrössen von 45-63 μ m und 32–63 μ m verwendet, im Falle der Probe Nr. 894 nur die Fraktion von 45-63 μ m. Für die sequenzielle Auflösung wurden Unterproben mit ca. 50 mg Pulver in eine in eine der Kammern des speziellen Zweikammer-Glasgefäßes gegeben. Die zweite Kammer wurde mit 10 ml konzentrierter Phosphorsäure (85% H3PO4) gefüllt.

Das Gefäß wurde dann verschlossen und bei Raumtemperatur vakumisiert vor dem Aufgießen der Säure in die Kammer, die Mörtel enthielt. Dieser Vorgang wurde zeitlich gesteuert, und das Einfrieren von gereinigtem (durch eine Wasserfalle geleitetem) CO₂ in LN wurde nacheinander durchgeführt: vier aufeinanderfolgende Fraktionen wurden nach jedem 3-Sekunden-Intervall gesammelt.

Der Kohlenstoffgehalt jeder gesammelten Fraktion wurde gemessen, und 10-100 μ g C wurden in einem 4-mm-Röhrchen aufgefangen zur Analyse mit der Gas-Ionen-Quelle (GIS) AMS Anlage an der ETHZ (Ruff et al., 2010). Die dritte Probe des Mörtels (Nr. 897) enthielt sichtbare Kalkklumpen (LL), der ohne Siebung verwendet wurde (der grösste Teil des LL). Diese Probe war ausreichend groß; daher wurde sie aufgelöst und graphitiert, um mit dem MICADAS der ETH Zürich gemessen zu werden (Synal et al., 2007). Die festen und gasförmigen Proben wurden zusammen mit der entsprechenden Größe von Standard- (Oxa2) und Hintergrundproben (C-1, IAEA) analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Radiokohlenstoffdatierung von Proben aus der alten Pfarrkirche Hohenrätien sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Mit Ausnahme von einer Probe, zeigen die Radiokohlenstoffalter der schnellen Fraktionen (1. und 2., d.h. 1-3 s und 4-6 s) nahe beieinander liegende 14C-Alter (bei 2-Sigma-Fehler Niveau) für alle drei Präparate. Langsame Fraktionen (3. und 4., d. h. >7 s Auflösungszeit) sind älter, was auf die Anwesenheit der alten (geologischen) Komponente zeigt. Die Alter von Proben <100 μg die unter Verwendung von GIS erhalten wurden, haben höhere Unsicherheiten als die Messung am Kalkklumpen, die graphitiert wurde. Der Kalkklumpen zeigt ein Alter, das mit dem Alter der 1. schnellen Fraktion übereinstimmt. Aufgrund der hohen Unsicherheit der GIS-Messungen jedoch können die Alter der sequenziellen Auflösung nicht beurteilen, ob das 14C-Alter des Kalkklumpens älter ist als die ausgewählte 1. Fraktion. Die drei Alter der 1. Fraktion aus den drei unabhängigen Präparationen können kombiniert werden zu 1495±41 BP (X2-Test: df=2 T=5.3 (5% 6.0)) und alle Alter der 1. Fraktion lassen sich auch mit dem Alter des Alters des Kalkklumpens kombinieren. Daraus ergibt sich ein Alter von 1551±21 BP (X2-Test: df=3 T=7,7 (5% 7,8)). Die Kalenderalter der Mörtelproben wurden für Radiokohlenstoffalter bestimmt, die als genau angesehen werden (Tabelle 1). OxCal v4.3.2 online Kalibrierungssoftware wurde verwendet (Ramsey, 2017) mit dem INTCAL13-Kalibrierungsdatensatz (Reimer et al., 2013).

Abbildung 3 zeigt alle Ergebnisse der Radiokohlenstoffdatierung von aller Proben und deren Auswertung. In Anlehnung an das Verfahren Hajdas et al. (2020) beschriebenen Verfahren wurden die Radiokohlenstoffalter der schnell löslichen Fraktionen bestimmt: 1.: 1-3 s und 2.: 4-6 s, haben das das Potenzial, ein genaues 14C-Signal für den Zeitpunkt der Bindung des Mörtels zu liefern. Der leichte Anstieg des Alters der 3. und 4. Fraktion deutet auf das Vorhandensein der alten, geologischen Komponente. Zur Festlegung eines Laborverfahrens für die Berechnung wird folgendes angewandt: nur die 1., d.h. die schnellste Fraktion, wird berücksichtigt, wenn die folgenden Fraktionen nicht kohärent sind. Im Idealfall, wenn die folgenden 2. Fraktionen aller drei Proben in enger Übereinstimmung mit der 1. Fraktion stehen, kann ein gewichtetes Mittel berechnet werden. Hier jedoch hat eine solche Kombination den X2-Test nicht bestanden; daher wurden nur die 1. Fraktionen kombiniert. Zusätzlich zu den Radiokarbon-Altern der abgetrennten schnellen Fraktionen der Proben Nr. 891 und 894 wurde auch eine Probe des Kalkklumpens aus Nr. 897 auch als Ganzes analysiert, was ein Radiokohlenstoff-Alter ergab, das mit den 1. Fraktionen der drei Präparate übereinstimmt.

Die Kalibrierungskurve für die frühmittelalterliche Zeit 400-800 n. Chr. hat einen komplizierten Charakter. Außerdem ist die Unsicherheit von 14C-Altern, die mit GIS ermittelt wurden, höher. Daraus folgt, waren die kalibrierten Bereiche der drei Proben waren sehr breit (Tabelle 1, Abb. 4 und 5). Das jüngste Radiokarbonalter datiert den Mörtel in die Zeit zwischen 543 und 770 n. Chr. (Abb. 4). Das kombinierte kalibrierte Alter (gewichtetes Mittel) der Mörtelprobe aus der Kirche von Hohenrätien datiert den Mörtel auf 427-559 AD (Abb. 5). Die typologische Datierung dieses Denkmals weist auf das 5./6. Jahrhundert n. Chr. (Gairhos und Janosa 2011), was auf eine weitgehende Übereinstimmung mit der 14C-Chronologie des Mörtels bedeutet.

5. Schlussfolgerungen

Die Radiokohlenstoffdatierung des Mörtels bietet das Potenzial archäologische und historische Gebäude zu datieren. Die frühe Kirche Hohenrätien ist ein hervorragendes Beispiel für das Potenzial zur Anwendung der numerischen Datierungsmethode auf Mörtel. Die resultierenden Radiokohlenstoffalter der drei Proben datieren das Denkmal in die Zeit zwischen 257 und 770 n. Chr.

Die große Spanne der Kalenderalter ist auf die Art der Kalibrierungskurve und dem Altersplateau zwischen 420 und 530 N. CHR. zurückzuführen. Dennoch ergibt das kombinierte Alter der schnellen Komponente des Mörtels und eines einzelnen Kalkklumpens ein Alter von 427-559 n. Chr., was die typologische Datierung bestätigt.

Als Zusammenfassung lässt sich sagen, dass diese Studie zusätzliche Informationen liefert über die Zuverlässigkeit der Verwendung der 1., d. h. der schnellsten Auflösungsfraktion. Angesichts der Komplexität von Mörteln sollte der Aufbau einer Sammlung von gut datierten Untersuchungsobjekten mit konsistentem Mörtelalter das Ziel von Mörteldatierungsprojekten sein.