

出土青釉瓷片的释光测年方法研究

杨宏宇¹ 赵 晖²

1(上海博物馆 上海 200231)

2(中国科学院西北生态环境资源研究院 兰州 730000)

摘要 文物承载着历史和文化,科学定年是文物研究的关键,释光测年技术是陶瓷类文物定年的重要手段。目前,陶瓷类文物释光定年较成熟的方法包括常规热释光法和热释光前剂量法,而使用光释光技术对陶瓷类文物定年鲜有报道。本文使用了常规热释光法、热释光前剂量法和光释光单片再生法(Single-*aliquot* Regenerative-dose, SAR)对上海青龙镇遗址出土的一件青釉瓷片进行了测年。结果表明:使用常规热释光法测年时,其热释光信号在 300~450 °C 几乎为零,无法准确计算等效剂量。采用热释光前剂量法的测年结果为(1.16±0.05) ka,说明该瓷器烧造于唐-五代;采用光释光 SAR 法的测年结果为(1.35±0.05) ka,烧造于唐代。本研究表明,光释光技术可用于瓷器文物定年,且对于本文中的青釉瓷片样品而言,热释光前剂量法和光释光 SAR 法的测年结果基本保持一致。

关键词 青釉瓷片, 测年, 常规热释光法, 热释光前剂量法, 光释光法

中图分类号 P597.3

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.010004

Luminescence dating method for unearthed celadon glazed porcelain piece

YANG Hongyu¹ ZHAO Hui²

1(Shanghai Museum, Shanghai 200231, China)

2(Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract [Background] Cultural relics are precious and nonrenewable resources. Scientific dating is the key to research on cultural relics, and luminescence technology is an important method for dating ceramic cultural relics. Currently, the methods for dating ceramic cultural relics include the conventional thermoluminescence (TL) method and the TL predose method. Few reports on the use of optically stimulated luminescence (OSL) to determine the age of cultural relics are available. [Purpose] This study aims to verify the reliability of the dating of porcelain cultural relics by luminescence method, and expand the method of dating porcelain cultural relics. [Methods] The conventional TL, TL predose, and OSL single-*aliquot* regenerative-dose (SAR) methods were employed to date an celadon glazed porcelain piece unearthed from the Qinglong Town ruins in Shanghai. Then, the dating results of three method were compared for applicability analysis. [Results] The results indicate that the signal for the porcelain obtained using the conventional TL method is almost zero when the temperature is between 300 °C and 450 °C, making it difficult to accurately calculate the equivalent dose. The ages of the TL predose and SAR methods are (1.16±0.05) ka and (1.35±0.05) ka, respectively, which are consistent within the error range. [Conclusions] The results of this study indicate that the OSL technique can be used to date porcelain cultural relics. For the celadon

上海博物馆馆级青年项目(No.2023YB02)资助

第一作者: 杨宏宇, 女, 1992 年出生, 2022 年于中国科学院大学获博士学位, 研究领域为释光年代学及古环境重建, E-mail: yanghongyu15@mailsucas.edu.cn

收稿日期: 2023-09-30, 修回日期: 2023-11-28

Supported by Shanghai Museum Level Youth Project (No.2023YB02)

First author: YANG Hongyu, female, born in 1992, graduated from University of Chinese Academy of Sciences with a doctoral degree in 2022, focusing on luminescence chronology and paleo-environmental reconstruction, E-mail: yanghongyu15@mailsucas.edu.cn

Received date: 2023-09-30, revised date: 2023-11-28

glazed porcelain piece examined in this study, the dating results of TL pre-dose and SAR methods are kept consistent.

Key words Celadon glazed porcelain piece, Dating, Thermoluminescence, Predose dating, OSL dating

文物是历史和文化的载体,对强化民族认同感和塑造国家形象有重要影响。科学定年是文物研究的关键,释光技术能测定陶瓷类文物或沉积物最后一次热或光事件后至今的时间,是目前古陶瓷真伪鉴别不可缺少的方法,也是目前唯一一种现代科学技术测定陶瓷类文物绝对年代的方法。释光测年一般分为热释光(Thermoluminescence, TL)和光释光(Optically Stimulated Luminescence, OSL)。

古陶器的热发光刚开始是在伯尔尼大学^[1]和加利福尼亚大学^[2]发现的。在1979年之前,TL技术主要应用于考古方向,使用的测年材料主要为古陶器。热释光定年技术在陶瓷类文物上应用较广泛的方法包括:细粒技术^[3]、粗粒石英技术^[4]、前剂量法^[5-6]等。1979年Wintle和Huntley^[7]将TL技术开始应用于海洋沉积物。Aitken^[5]和王维达^[6]等对陶瓷类文物的热释光等效剂量测量、年剂量测量及样品前处理进行了系统的总结。目前测量陶瓷类文物年代较成熟的释光方法有:常规热释光法、热释光前剂量法。其中,热释光前剂量法受饱和和剂量影响只能测约1500年的文物^[5-6]。

加拿大西蒙菲莎大学Huntley等^[8]1985年首次证明激光可以诱导沉积物发光,即发现了光释光现象,并自此开始了OSL测年技术的发展与应用。1988年Hütt等^[9]发现红外线可以诱导长石发光。测量样品等效剂量最开始使用的是多片法^[10],由于多片法耗费大量的仪器时间,并且还需校正各测片之间的样品质量和释光信号的区别。Duller^[11]最先提出了单片附加剂量法,是释光测年中使用单个测片获取测量样品等效剂量的一种方法。1998年

Murray和Roberts^[12]建立了单片再生剂量法的测量程序,2000年Murray和Wintle^[13]建立了单片再生法(Single-Aliquot Regenerative-dose, SAR)的标准流程,该流程中,使用了实验剂量信号对释光信号的敏感度变化进行了校正,使得SAR法测出的等效剂量值更加准确,并且需要的样品量较少,SAR法开始应用于石英测年,随后也运用于钾长石的红外释光测年。光释光测年技术经过上述几十年的快速发展,在测年精度和准确度上取得大量进展,可获取约20万年以来沉积事件的可靠年代,目前已经在地质沉积物中成熟应用,而使用光释光技术对陶瓷类文物测年还鲜有报道。

本文将分别使用常规热释光法、热释光前剂量法和光释光法对上海青龙镇遗址出土的一件青釉瓷片进行定年,通过对不同方法的结果进行比较来评估光释光方法应用于陶瓷类文物定年的可靠性。本研究将拓展可用于陶瓷类文物释光定年的方法,以求为陶瓷类文物定年提供更多技术手段,进一步促进考古事业的发展。

1 实验方法

1.1 样品描述

本研究中选择样品为出土于上海市青浦区青龙镇遗址的一件青釉瓷片(图1),该瓷器出自越窑。吴婧玮等^[14]已使用前剂量法得出的年代为 (1.15 ± 0.06) ka,认为烧造于唐-五代。此外,根据文物的器型、釉色等类型学特征,可得出该瓷器烧造于唐代^[15-16]。

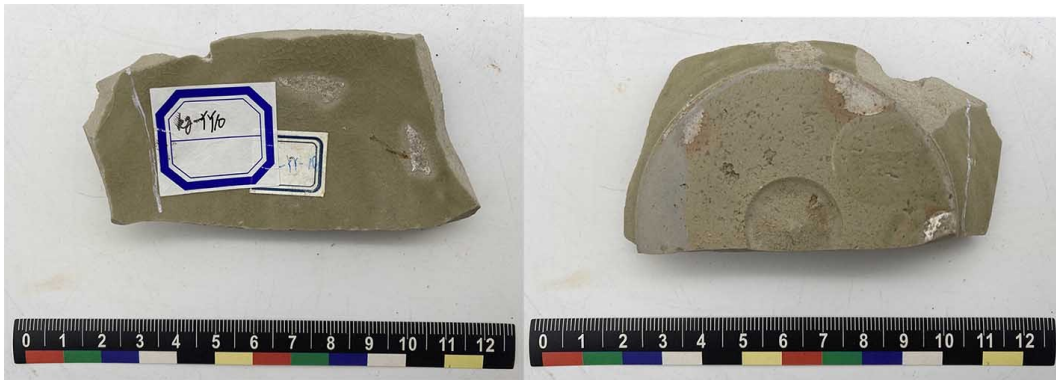


图1 青釉瓷片照片
Fig.1 Photographs of celadon glazed porcelain piece

1.2 释光测年方法

常规热释光法：常规热释光法是通过测量样品的自然热释光曲线和加了人工剂量后的热释光曲线，两者做比值，通常在约300 °C时开始出现坪，证明在约300 °C或更高温度的陷阱是稳定的，几乎没有发生电子逃逸，可以用来测年。而200 °C以下的浅陷阱则发生了严重的电子逃逸，无法用来测年^[5-6]。

热释光前剂量法：陶瓷类文物中的石英颗粒经过热激活后，其110 °C热释光峰的灵敏度与热激活前样品接受的剂量呈正相关关系，该效应被称为前剂量效应^[5-6]。利用该效应可以得到器物经过高温热事件后累积的自然剂量，再根据年剂量就可以算出该器物释光年龄^[5-6]。

光释光SAR法：该方法由于使用实验剂量信号对释光信号的敏感度变化进行了校正，使得测出的等效剂量值更加准确，且需要的样品量较少，已广泛应用于沉积物中石英颗粒的测年。

针对本文中青釉瓷片的混合矿物样品，由于其1 000 °C以上的高温烧造阶段，已基本将长石颗粒熔化^[6,17]，因此选用SAR法对其中的石英颗粒进行测年。

1.3 年剂量的估计

陶瓷类文物的年剂量是由器物胎体中的天然放射性物质提供的，如果该器物是由遗址中发掘而来，则埋藏陶瓷器的外部土壤也会同时提供环境辐照剂量，此外，还包括太空宇宙射线提供的 γ 年剂量。具体来说，包括器物胎体中的放射性元素U、Th、K、Rb等提供的 α 、 β 和 γ 年剂量。此外，对于由遗址中发掘而来的文物，还包括由埋藏器物的外部土壤提供的环境辐照剂量，其中的 α 射线对器物没有作用，而 β 射线只作用于器物表面，通过去掉器物表层部分而忽略其影响。而外部土壤中放射性元素提供的 γ 剂量需要考虑。最后是太空中的宇宙射线提供的 γ 剂量。

关于文物胎体中的放射线元素的浓度，本研究委托合作单位测定，其中铀(U)、钍(Th)和铷(Rb)的含量是采用电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS)测定的，而钾(K)的含量是使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)测定的。由于本文中文物的发掘遗址已经回填，无法取到当时埋藏文物的环境土壤，但吴婧玮等^[14]2018年使用厚源 α 计数法测量了上海青龙镇遗址的环境土壤的 γ 年剂

量，因此我们直接使用了该 γ 年剂量值。此外，由于水会吸收部分致电离辐射，因此，在计算器物的年剂量时，必须校正水分含量。文物本身的水含量，经验性地将本研究中的青釉瓷片设为1%。埋藏青釉瓷片的土壤水含量设为10%。

1.4 样品的前处理

将青釉瓷片要取样部位的外表层两侧去掉约3 mm，之后用老虎钳取下一小块样品，夹碎后，分别加入10% HCl和10% H₂O₂，发现无反应，证明该青釉瓷器在高温烧造阶段几乎将碳酸盐和有机物完全分解，实验全程在安装有红灯的暗室中操作(发光波长660 nm)，避免样品曝光。

2 结果

2.1 等效剂量的获取

2.1.1 常规热释光法

常规热释光法是通过测量样品的自然450 °C的TL信号，即TL_N，以及自然加 β 再生剂量的450 °C的TL信号，即TL_{N+ β} ，再测自然加2 β 剂量的450 °C的TL信号，即TL_{N+2 β} 。通过作TL_N/(TL_{N+ β} -TL_N)对应温度的曲线，发现通常在约300 °C开始，曲线开始出现坪，证明该区域对应的陷阱比较稳定，电子几乎没有发生逃逸，可以用来计算该样品的等效剂量值^[5-6]。具体测年步骤见表1。本研究中，TL_N、TL_{N+ β} 和TL_{N+2 β} 分别使用3片测片进行测量，求平均得到了图2，从图2可以发现，该青釉瓷片样品在300~450 °C之间的信号太低，难以获得可信的结果，因此，后续我们将不再对该青釉瓷片进行常规热释光法测年。

表1 常规热释光法^[6]
Table 1 TL dating conditions^[6]

步骤 Step	处理 Treatment	观测信号 Observe
1	450 °C TL, 5 °C·s ⁻¹	TL _N
2	再生剂量 β Give dose β	
3	450 °C TL, 5 °C·s ⁻¹	TL _{N+β}
4	再生剂量2 β Give dose 2 β	
5	450 °C TL, 5 °C·s ⁻¹	TL _{N+2β}

注： $\beta \approx D_e$ 。

Note: $\beta \approx D_e$ 。

2.1.2 热释光前剂量法

前剂量效应是指当样品中的晶体加热(受到热激活)后，价带中会产生电子和空穴对，其中的电子被附近的空穴陷阱俘获，使得其空穴数减少；而空穴被释光中心俘获，使得其空穴数增多。看起来如同热作用把空穴从空穴陷阱赶到释光中心^[6]。一般来

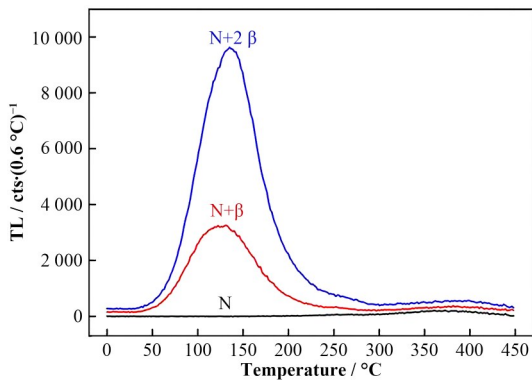


图2 热释光响应曲线
Fig.2 TL response curves

说,靠近价带的空穴陷阱中的空穴的转移温度要低于不靠近价带的空穴陷阱。因此,如果温度选择得合适,就可以最大限度地把空穴从空穴陷阱赶到释光中心,这时测得的前剂量灵敏度最高,称为“完全激活”^[18]。低于该温度,仅能把部分空穴赶到释光中心,灵敏度达不到最大值,也不稳定,称为“局部激活”^[18]。因此,针对具体样品选择其“完全激活”温度可以增加结果的准确度和精度^[19]。为了选择本研究中的青釉瓷片样品的“完全激活”温度,我们对其作了热激活特性(Thermal Activation Characteristic, TAC)曲线,即在300~700 °C之间,以50 °C为间隔,测了该青釉瓷片的热激活灵敏度,结果如图3所示,随着温度的不断升高,青釉瓷片的热释光灵敏度也不断增加,直到700 °C时灵敏度最高,因此,该样品的激活温度为700 °C。

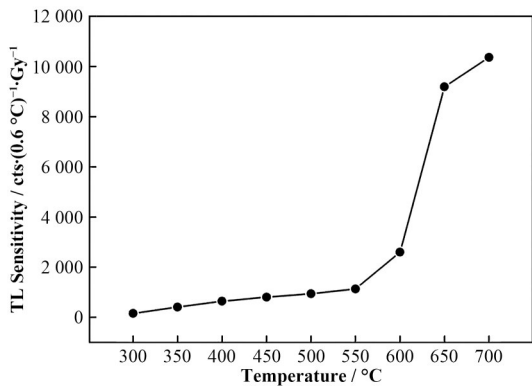


图3 前剂量法TAC曲线
Fig.3 TAC curve of predose method

前剂量法是通过石英的110 °C TL峰的前剂量效应来算 D_e 的。具体来说,陶瓷类文物中石英110 °C TL峰的灵敏度有这样的特性:当样品在实验室中快速加热后,即使辐照相同的剂量,其110 °C TL峰的灵敏度也会因之前所加的剂量不同而有差异,具体表现为110 °C TL峰的灵敏度增量与样品之

前接受的剂量呈饱和指数关系,据此就可以算出样品的 D_e 值^[5-6]。前剂量效应平时作为记忆储存在晶体中,只有经过热激活才显示出来^[5-6]。本研究将使用热释光前剂量法对青釉瓷片进行测年,具体测年步骤见表2。表2中施加2次再生剂量 β 是为了进行饱和指数回归;2次再生剂量相同是因为110 °C TL峰的灵敏度增量与样品之前接受的剂量呈饱和指数关系,这样第二次施加 β 再生剂量后的对应的激活灵敏度 S 为自然剂量加两倍实验室 β 剂量对应的激活灵敏度。

表2 前剂量法^[5-6]
Table 2 Predose dating procedure^[5-6]

步骤 Step	处理 Treatment	观测信号 Observe
1	再生剂量 β_i Give dose β_i	
2	200 °C预热10 s Preheat at 200 °C for 10 s	
3	试验剂量 D_i Test dose D_i	
4	150 °C TL, 5 °C·s ⁻¹	S'
5	700 °C激活 Activate at 700 °C	
6	试验剂量 D_i Test dose D_i	
7	150 °C TL, 5 °C·s ⁻¹	S
8	返回步骤1 Return to 1	

注: $i=0, 1, 2$; 当 $i=0$ 时, $\beta_0=0$ Gy, $S'=S_0$, $S=S_N$; $\beta_1=\beta_2\approx D_e$; $D_i=0.603$ Gy
Notes: $i=0, 1, 2$; when $i=0$, $\beta_0=0$ Gy, $S'=S_0$, $S=S_N$; $\beta_1=\beta_2\approx D_e$; $D_i=0.603$ Gy

在正式测年之前,先对样品进行了预热温度的测试,以获取合适的预热温度,用来去除不稳定信号,获得更准确年龄。如图4所示,发现当预热温度为200 °C时,样品的等效剂量值最高,证明了该预热温度下,可以将样品不稳定信号很好去除,因此将预热温度选为200 °C。

图5是用前剂量法测的一个测片的热释光响应曲线,如图5所示,通过在110~130 °C之间进行积

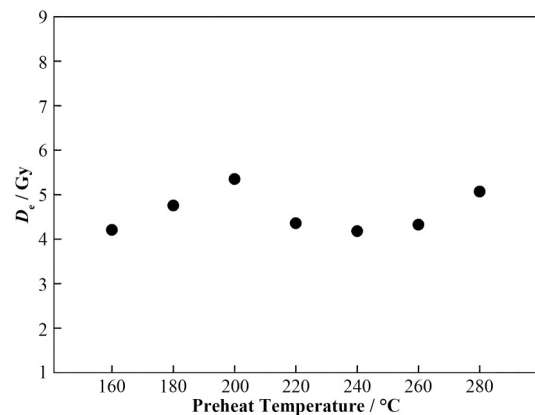


图4 预热温度坪实验结果
Fig.4 Preheat plateau test results

分,来计算等效剂量。前剂量法等效剂量的计算分为激活法和熄灭法,在测距今100 a以上的样品时,采用熄灭法计算等效剂量更合理^[6,20]。本研究中的青釉瓷片年龄约为1 000 a,因此使用熄灭法来计算样品的等效剂量,具体计算公式为^[6,20]:

$$D_e = -B \ln [1 - (S_N - S_0)/(S_\infty - S_0)] \quad (1)$$

令 $\Delta S_1 = S_{N+\beta} - S_N'$, $\Delta S_2 = S_{N+2\beta} - S_{N+\beta}'$, 将 $(\Delta S_1, S_N')$ 和 $(\Delta S_2, S_{N+\beta}')$ 两对数据作线性回归,得到直线的截距 a 和斜率 b , 则 $S_\infty = -a/b$, $B = -\beta/\ln(1 + b)$, 再根据式(1)来计算样品的等效剂量 D_e 。其中, S_∞ 表示剂量增加到无穷大时的灵敏度,可称为饱和灵敏度。 B 是一个常数。 S_N 为自然剂量对应的激活灵敏度, S_N' 为自然剂量对应的熄灭灵敏度。

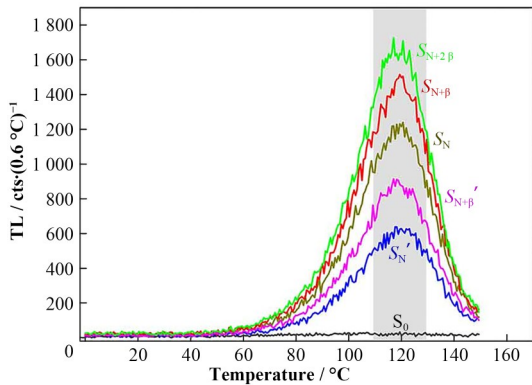


图5 前剂量法的热释光响应曲线
Fig.5 TL response curves for predose method

通过上述方法,我们对本研究中的青釉瓷片样品测了3个测片,求平均得到该样品最终的 D_e 值为: (5.86 ± 0.25) Gy。

2.1.3 光释光SAR法

瓷器的烧制温度高达1 000 °C以上,基本将长石颗粒熔掉^[6,17],因此,针对光释光测年部分,本文选择了适用于石英颗粒的SAR法^[13],具体测年步骤见表3,测片大小为中片。

在正式测年之前,对样品进行了预热温度坪实验和剂量恢复实验。在预热温度坪实验中,通过自然阳光下晒30 h来漂白OSL信号,然后施加5.427 Gy的人工剂量,将预热温度设置在200~280 °C之间,对应的cutheat设置在180~240 °C之间,均以20 °C为间隔梯度,使用SAR测年步骤测量样品的信号,每个预热温度下测3个测片,求平均得到图6,由图6可知,当预热温度为260 °C、对应cutheat为220 °C时,其循环比在0.9~1.1之间,Measured/Given dose比值在1.0处,回授小于5%,因此预热温度定为260 °C,cutheat为220 °C。

将样品在太阳光下晒褪30 h后,给样品分别施

表3 SAR法
Table 3 SAR dating procedure

步骤 Step	处理 Treatment	观测信号 Observe
1	再生剂量 D_i Give dose D_i	
2	260 °C 预热 10 s Preheat at 260 °C for 10 s	
3	125 °C 蓝光 80 s Blue LEDs L_x stimulation at 125 °C for 80 s	
4	试验剂量 D_i Test dose D_i	
5	220 °C 预热 0 s Cutheat at 220 °C for 10 s	
6	125 °C 蓝光 80 s Blue LEDs T_x stimulation at 125 °C for 80 s	
7	280 °C 蓝光 100 s Blue LEDs stimulation at 280 °C for 100 s	
8	返回步骤 1 Return to 1	

注: $i=0, 1, 2, 3, 4, 5$, 其中 $D_2 \approx D_e$, $D_0 = D_4 = 0$ Gy, $D_1 = D_5 < D_e$, $D_3 > D_e$; $D_i \approx 30\% D_e$ ^[21-22]
Notes: $i=0, 1, 2, 3, 4, 5$, $D_2 \approx D_e$, $D_0 = D_4 = 0$ Gy, $D_1 = D_5 < D_e$, $D_3 > D_e$; $D_i \approx 30\% D_e$ ^[21-22]

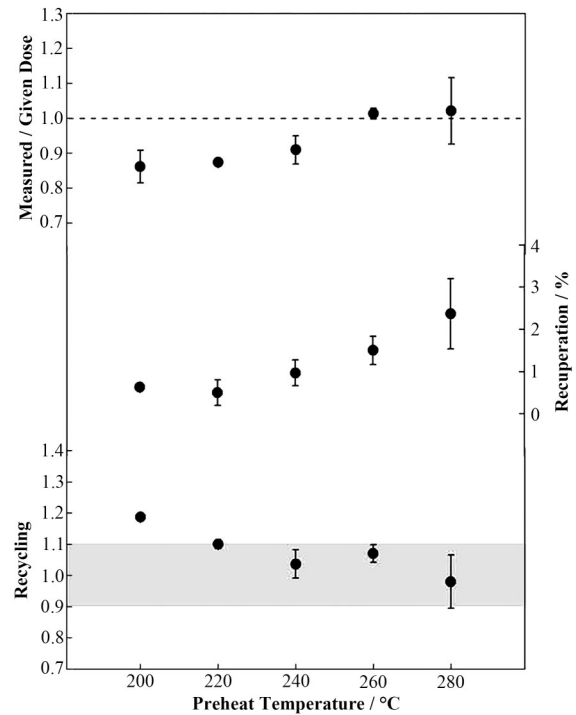


图6 预热温度坪实验结果
Fig.6 Preheat plateau test results

加3.38 Gy、6.75 Gy和13.51 Gy的人工剂量,每个剂量下测3个测片,使用SAR程序测其等效剂量,结果如图7所示,发现Measured/Given dose比值基本在0.9~1.1之间,剂量恢复情况良好。

测年之前,使用50 °C IR激发100 s,结果如图8中的灰线所示,发现样品的红外释光信号(Infrared Stimulated Luminescence, IRSL)为本底,验证了样品

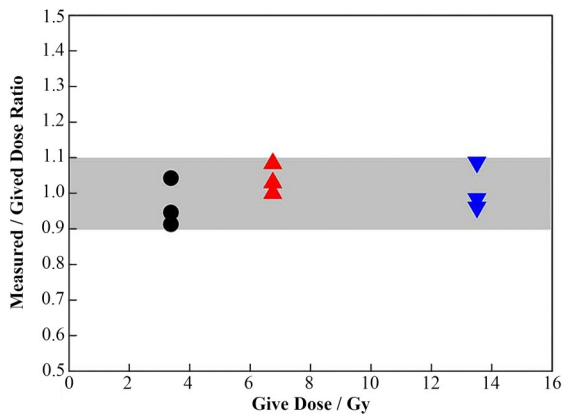


图7 剂量恢复实验结果
Fig.7 Dose recovery test results

中的长石颗粒在高温烧造阶段基本熔掉。接下来使用 SAR 法正式测年,图8中的黄线为样品的自然 OSL 信号,说明样品中存在石英颗粒,可用来进行光释光测年,图8中插图展示了一个测片的生长曲线图。共测了6个测片,最终的等效剂量值为:(6.79 ± 0.25) Gy, OD 值为0%,对应的 Radial Plot 见图9。

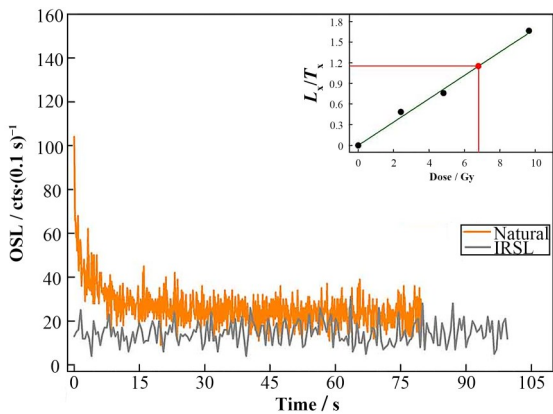


图8 一个测片的自然剂量和再生剂量的 OSL 和 IRSL 信号,插图为对应的生长曲线(彩图见网络版)

Fig.8 Natural- and regenerative-dose OSL and IRSL signals of aliquot; the inset shows the growth curve (color online)

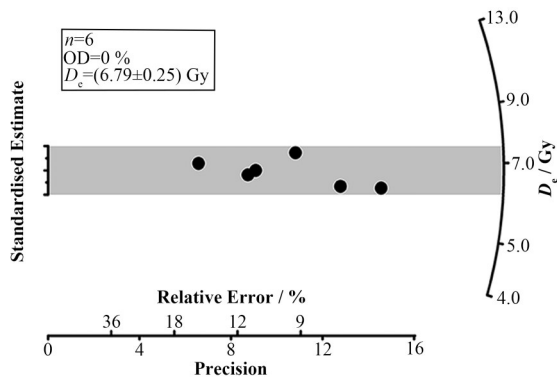


图9 SAR法的 Radial Plot
Fig.9 Radial Plot of SAR method

2.2 年剂量的获取

陶瓷类文物的年剂量包括器物胎体中的放射性元素提供的 α 、 β 、 γ 年剂量,对出土文物,还需考虑周围的埋藏土壤提供的 γ 年剂量,最后是宇宙射线提供的 γ 年剂量。由于瓷器的烧造温度高达1 000多摄氏度,可以将长石颗粒几乎完全熔掉^[6,17],且前文中光释光测年时,发现青釉瓷片样品的 IRSL 信号为本底,验证了样品中的石英颗粒较为纯净。所以算年剂量时,主要针对青釉瓷片样品中的石英颗粒,石英的 α 效率使用 0.038 ± 0.02 ^[23]。放射性元素与 α 、 β 和 γ 剂量率之间的转换因子,使用的是 Guérin 等^[24-25]提供的最新参数。青釉瓷片的水含量设为1%,埋藏土壤的水含量设为10%,用来校正水含量。

瓷器胎体中的 α 年剂量的计算结果见表4中的 D_α^i ,瓷器胎体提供的 β 年剂量是需要重点考虑的,计算结果见表4中的 D_β^i 。在计算样品胎体中的 γ 剂量时,引入自剂量百分比 $P\%$ 的概念,即样品中放射性物质贡献的 γ 剂量占有相同放射性物质的无限基质所产生的 γ 剂量的百分比^[5]。根据叠加原理,则样品接受土壤放射性物质引起的 γ 剂量为:土壤无限基质剂量的 $(100-P)\%$ ^[5]。因此,样品接受自身和环境土壤中的 γ 剂量实际为^[5]:

$$D_\gamma = P/100 \times D_\gamma^i + (1-P/100) \times D_\gamma^e \quad (2)$$

式中: D_γ^i 指无限基质样品产生的 γ 年剂量; D_γ^e 指无限基质土壤产生的 γ 年剂量。

根据经验法则,密度为 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、厚度为 t 的陶瓷碎片的自剂量百分比为^[5]:

$$P = 100 \times \{1 - \exp(-0.06 - 0.07 \times t)\} \quad (3)$$

本研究中的青釉瓷片厚度为0.8 cm,根据式(3),计算出瓷器的自剂量百分比为10.95%。 D_γ^i 是根据样品中的放射性元素算出的,结果见表4, D_γ^e 采用的是吴婧玮等^[14]使用厚源 α 计数法测出的环境土壤的 γ 年剂量,结果见表4。经计算,本研究中的青釉瓷片的 D_γ 结果为 $(1.37 \pm 0.01) \text{ Gy} \cdot \text{ka}^{-1}$ 。

此外,当器物埋藏深度为30 cm时,宇宙射线贡献的 γ 年剂量为 $0.15 \text{ Gy} \cdot \text{ka}^{-1}$ ^[3,5]。经计算,最终的年剂量为: $(5.03 \pm 0.03) \text{ Gy} \cdot \text{ka}^{-1}$,如表4所示。

3 讨论

本研究分别使用了常规热释光法、热释光前剂量法和光释光 SAR 法对上海青龙镇遗址出土的一件青釉瓷片样品进行了定年。常规热释光法的自然热释光信号几乎为零,自然加 β 剂量的热释光信号和自然加 2β 剂量的热释光信号在约110 °C处出现峰值。常规热释光法通常是在约300 °C开始,TL_N/

表4 青釉瓷片的释光剂量学数据
Table 4 Dosimetry data for celadon glazed porcelain piece

样品名称 U Sample name	Th / 10 ⁻⁶	K / 10 ⁻⁶ / %	Rb / 10 ⁻⁶	样品含量 Sample content	水环境土壤 water soil water content	D _α ⁱ / Gy·ka ^{-1 a}	D _β ⁱ / Gy·ka ^{-1 a}	D _γ ⁱ / Gy·ka ^{-1 a}	D _γ ^e / Gy·ka ^{-1 b}	γ自剂量百分比 Self dose of γ / %	D _γ / Gy·ka ⁻¹	宇宙射线年剂量 γ年剂量 Annual dose of cosmic rays / Gy·ka ^{-1 c}	
青釉瓷片 Celadon glazed porcelain piece	7.42±0.06	24.40±0.22	2.26±0.03	126.52±1.30	1%~10%	0.12±0.0001	3.54±0.03	2.53±0.01	1.08	10.95	1.37±0.13	0.13	5.03±0.03

注：a 该处的值是经过含水量校正后的值；b 该处的值是经过含水量校正后的值，未经过含水量校正的值为：1.2 Gy·ka^{-1[14]}；c 该处的值是经过含水量校正后的值，未经过含水量校正的值为：0.15 Gy·ka⁻¹

Notes: a The value here is corrected for water content; b The value here is the value after water content correction, and the value without water content correction is 1.2 Gy·ka^{-1[14]}; c The value here is the value after water content correction, and the value without water content correction is 0.15 Gy·ka⁻¹

(TL_{N+β}-TL_N)与对应温度的曲线开始出现坪,可用来计算样品的等效剂量值,而该样品 300~450 °C 之间的热释光信号几乎为零,说明该样品不适合使用常规热释光法进行测年,但加入人工剂量后热释光信号出现 110 °C 峰,可尝试用热释光前剂量法进行测年。

使用热释光前剂量法对青釉瓷片测了 3 个测片,最终的等效剂量为:(5.86±0.25) Gy,这与吴婧玮等^[14]使用热释光前剂量法对该瓷器测的等效剂量((5.89±0.08) Gy)保持一致。在进行光释光测年之前,检测了样品的 50 °C IR 信号,发现其 IRSL 信号为本底,说明样品中的长石颗粒在高温烧造阶段基本已被熔化。使用 SAR 法测年时,发现其自然 OSL 信号存在,验证了本文中的青釉瓷片样品的石英颗粒较为纯净,可用来测年,使用 SAR 法测了 6 个测片,最终等效剂量为:(6.79±0.25) Gy,OD 值为 0%。

在计算年剂量时,由于 γ 射线的射程较大,计算较为复杂,本文引入了自剂量百分比的概念,用来体现瓷器胎体和环境土壤对 γ 年剂量的不同贡献度。经计算,最终年剂量结果为(5.03±0.03) Gy·ka⁻¹。这与吴婧玮等^[14]使用厚源 α 计数仪测定的年剂量结果((5.05±0.25) Gy·ka⁻¹)保持一致。

由表 5 可知,本研究中使用热释光前剂量法测出的年龄为:(1.16±0.05) ka,据此年龄得知青釉瓷片烧造于唐-五代。光释光 SAR 法年龄为(1.35±0.05) ka,为唐代烧造。这与前文中提到的根据文物类型学得到的年代结果基本一致,同时吴婧玮等^[14]使用前剂量法得出的年代为(1.15±0.06) ka,烧造于唐-五代,再次验证了本文结果的准确性。本研究结果表明光释光法可用于瓷器文物定年,年代结果与热释光前剂量法保持一致,结果准确可靠。

表5 三种释光方法测出的青釉瓷片的 D_e、年剂量和年龄
Table 5 Annual doses and ages of celadon glazed porcelain piece using three luminescence dating methods

释光方法名称 Luminescence dating methods	D _e / Gy	年剂量 Annual dose / Gy·ka ⁻¹	年龄 Age / ka	公元年 Year (AD) / a	所属朝代 Dynasty
常规热释光法 Conventional TL	—	—	—	—	—
前剂量法 TL pre-dose	5.86±0.25	5.03±0.03 ^a	1.16±0.05	813~913 ^c	唐-五代 Tang and five dynasties
SAR 法 SAR	6.79±0.25	5.03±0.03 ^a	1.35±0.05	623~723 ^c	唐 Tang
前剂量法 ^[14] TL pre-dose	5.89±0.08 ^[14]	5.05±0.25 ^{b [14]}	1.15±0.06 ^[14]	807~923 ^{d [14]}	唐-五代 Tang and five dynasties

注：a 本研究中的年剂量计算方法见前文；b 吴婧玮等^[14]是根据厚源 α 计数法测量瓷器胎体和环境土壤中的 α 计数而算出的年剂量；c 此处的公元年是按照 2023 年计算；d 此处的公元年是按照 2018 年计算

Notes: a The annual dose calculation method in this study is described above; b Wu *et al.*^[14] calculated the annual dose based on the α counts in porcelain matrix and ambient soil measured by the thick source α count method; c The AD year here is calculated in terms of 2023; d The AD year here is calculated in terms of 2018

4 结语

本研究对一件出土于上海青龙镇遗址的青釉瓷残片使用三种方法进行了释光测年。结果显示,使用常规热释光法测年时,其热释光信号在 300~450 °C 之间几乎为零,无法准确计算等效剂量。采用热释光前剂量法的测年结果为(1.16±0.05) ka,说明该瓷器烧造于唐-五代;采用光释光 SAR 法的测年结果为(1.35±0.05) ka,烧造于唐代。本研究表明光释光技术可用于瓷器文物定年,且对于本文中的青釉瓷片样品而言,热释光前剂量法和光释光 SAR 法的测年结果保持一致。

作者贡献声明 杨宏宇负责构思文章的整体思路、结构,完成所有实验操作、数据分析和图片处理,完成论文所有部分的初稿撰写;赵晖提供文章整体思路和难点思路,审阅和修改论文。

参考文献

- Grogler N, Houtermans F G, Stauffer H. Ueber die Datierung von keramik und ziegel durch thermolumineszenz[J]. *Helvetica Physica Acta*, 1960, **33**: 595-596.
- Kennedy G C, Knopff L. Dating by thermoluminescence [J]. *Archaeology*, 1960, **13**: 147-148.
- Zimmerman D W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery[J]. *Archaeometry*, 1971, **13**(1): 29 - 52. DOI: [10.1111/j.1475-4754.1971.tb00028.x](https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1971.tb00028.x).
- Fleming S J. Study of thermoluminescence of crystalline extracts from pottery[J]. *Archaeometry*, 1966, **9**(1): 170 - 173. DOI: [10.1111/j.1475-4754.1966.tb00916.x](https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1966.tb00916.x).
- Aitken M J. Thermoluminescence dating[M]. U. S. Ed. London: Academic Press, 1985.
- 王维达. 古陶瓷热释光测定年代研究[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2010.
WANG Weida. Research on thermoluminescence dating of the ancient pottery and porcelain[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2010.
- Wintle A G, Huntley D J. Thermoluminescence dating of a deep-sea sediment core[J]. *Nature*, 1979, **279**(5715): 710 - 712. DOI: [10.1038/279710a0](https://doi.org/10.1038/279710a0).
- Huntley D J, Godfrey-Smith D I, Thewalt M L W. Optical dating of sediments[J]. *Nature*, 1985, **313**(5998): 105 - 107. DOI: [10.1038/313105a0](https://doi.org/10.1038/313105a0).
- Hütt G, Jaek I, Tchonka J. Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1988, **7**(3 - 4): 381 - 385. DOI: [10.1016/0277-3791\(88\)90033-9](https://doi.org/10.1016/0277-3791(88)90033-9).
- Wintle A G, Huntley D J. Thermoluminescence dating of sediments[J]. *Quaternary Science Reviews*, 1982, **1**(1): 31 - 53. DOI: [10.1016/0277-3791\(82\)90018-X](https://doi.org/10.1016/0277-3791(82)90018-X).
- Duller G. Equivalent dose determination using single aliquots[J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part D Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 1991, **18**: 371 - 378. DOI: [10.1016/1359-0189\(91\)90002-Y](https://doi.org/10.1016/1359-0189(91)90002-Y).
- Murray A S, Roberts R G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol[J]. *Radiation Measurements*, 1998, **29**(5): 503 - 515. DOI: [10.1016/S1350-4487\(98\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(98)00044-4).
- Murray A S, Wintle A G. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol[J]. *Radiation Measurements*, 2000, **32**(1): 57 - 73. DOI: [10.1016/S1350-4487\(99\)00253-X](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00253-X).
- 吴婧玮, 熊樱菲, 龚玉武, 等. 上海青龙镇遗址出土瓷器和砖瓦样品热释光特性研究[J]. *文物保护与考古科学*, 2018, **30**(5): 36 - 49. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2018.05.006](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2018.05.006).
WU Jingwei, XIONG Yingfei, GONG Yuwu, *et al.* Research on the thermoluminescent characteristics of porcelain and brick samples unearthed from Qinglong Town in Shanghai[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2018, **30**(5): 36 - 49. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2018.05.006](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2018.05.006).
- 何继英, 王建文, 高文虹, 等. 上海市青浦区青龙镇遗址 2010 年发掘简报[J]. *东南文化*, 2012(2): 28 - 36, 129.
HE Jiying, WANG Jianwen, GAO Wenhong, *et al.* The 2010 excavation report on the heritage site of Qinglong town[J]. *Southeast Culture*, 2012(2): 28 - 36, 129.
- 何继英, 王建文, 高文虹, 等. 上海市青浦区青龙镇遗址 2012 年发掘简报[J]. *东南文化*, 2014(4): 52 - 60, 68. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017).
HE Jiying, WANG Jianwen, GAO Wenhong, *et al.* The 2012 excavation report of the heritage site of Qinglong town, Qingpu district, Shanghai[J]. *Southeast Culture*, 2014(4): 52 - 60, 68. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017).
- 夏君定, 王维达. 不同热释光法测定洛阳唐三彩年代结果比较[J]. *文物保护与考古科学*, 2008, **20**(S1): 73 - 78. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017).
XIA Junding, WANG Weida. Comparison of different thermoluminescence dating results of Tang tri-color in Luoyang[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*,

- 2008, **20**(S1): 73 - 78. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2008.s1.017).
- 18 夏君定, 吴婧玮, 熊樱菲, 等. 上林湖越窑瓷器前剂量测定年代中的热激活特性(TAC)研究[J]. 文物保护与考古科学, 2009, **21**(4): 10 - 17. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2009.04.005](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2009.04.005).
XIA Junding, WU Jingwei, XIONG Yingfei, *et al.* Study of thermal activation characteristics (TAC) in pre-dose dating of Yue kiln porcelains from Shanglin Lake[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2009, **21**(4): 10 - 17. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2009.04.005](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2009.04.005).
- 19 夏君定, 王维达, 李德卉, 等. 洛阳唐三彩的热激活特性研究[J]. 核技术, 2007, **30**(11): 920 - 923.
XIA Junding, WANG Weida, LI Dehui, *et al.* Thermal activation characteristics of Tang Sancai from LuoYang [J]. Nuclear Techniques, 2007, **30**(11): 920 - 923.
- 20 夏君定, 吴婧玮, 熊樱菲, 等. 热释光前剂量激活法与熄灭法测定瓷器年代结果比较[J]. 文物保护与考古科学, 2010, **22**(4): 35 - 41. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2010.04.016](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2010.04.016).
XIA Junding, WU Jingwei, XIONG Yingfei, *et al.* Comparison of the activation and quenching methods in thermoluminescence pre-dose techniques for dating porcelain samples[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, **22**(4): 35 - 41. DOI: [10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2010.04.016](https://doi.org/10.16334/j.cnki.cn31-1652/k.2010.04.016).
- 21 Fu X, Li S H, Li B. Optical dating of aeolian and fluvial sediments in North Tian Shan range, China: luminescence characteristics and methodological aspects[J]. Quaternary Geochronology, 2015, **30**: 161 - 167. DOI: [10.1016/j.quageo.2015.03.001](https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.03.001).
- 22 Yi S, Buylaert J P, Murray A S, *et al.* A detailed post-IR IRSL dating study of the Niuyangzigou loess site in northeastern China[J]. Boreas, 2016, **45**(4): 644 - 657. DOI: [10.1111/bor.12185](https://doi.org/10.1111/bor.12185).
- 23 Rees-Jones J. Optical dating of young sediments using fine-grain quartz[J]. Ancient TL, 1995, **13**: 9-14.
- 24 Guérin G, Mercier N, Adamiec G. Dose-rate conversion factors: update[J]. Ancient TL, 2011, **29**(1): 5-8.
- 25 Guérin G, Mercier N, Nathan R, *et al.* On the use of the infinite matrix assumption and associated concepts: a critical review[J]. Radiation Measurements, 2012, **47**(9): 778 - 785. DOI: [10.1016/j.radmeas.2012.04.004](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.04.004).