

100

200

300

400

500

600

王维达 • 编著

古陶瓷

热释光 测定年代研究

RESEARCH ON
THERMOLUMINESCENCE
DATING OF
THE ANCIENT
POTTERY
AND PORCELAIN



上海科学技术出版社

古陶瓷热释光测定年代研究

王维达 编著

K866.34
W370

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

古陶瓷热释光测定年代研究/王维达编著. —上海:
上海科学技术出版社, 2010. 1
ISBN 978-7-5323-9803-4

I. 古... II. 王... III. 古代陶瓷—热释光测年法—
研究 IV. K866.34 K854.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 211341 号

封面照片:元代青花牡丹纹瓶

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社
(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)
新华书店上海发行所经销
苏州望电印刷有限公司印刷
开本 787×1092 1/16 印张 18.5
字数:416 千字
2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷
印数:1—1 300
ISBN 978-7-5323-9803-4/TI·6
定价 68.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向工厂联系调换

本书由胡盈莹-范季融基金会资助出版
The publication of this book was made possible
by the Katherine and George Fan Foundation

内容提要

本书是我国第一部系统、全面介绍古陶瓷热释光测定年代科学研究的权威著作,是我国文博系统古陶瓷热释光考古年代测定技术的学科创始人和学术带头人——上海博物馆王维达教授 30 多年来的学术总结和成果结晶。

王维达教授长期从事古陶瓷热释光测定年代研究,一手创建了国内第一个“古陶瓷热释光测定年代实验室”,在国内首先开始热释光陶瓷年代测定的探索,经过艰苦努力,终于在 1977 年成功进行了古陶器的热释光年代测定,1997 年又创造性地解决了古瓷器热释光真伪鉴别的难题,不仅填补了我国古陶瓷热释光考古年代测定技术的空白,而且使我国古瓷器热释光测定年代的研究和应用水平处于国际先进地位。本书的出版,可以让海内外科技界了解中国在文物年代测定领域所取得的成就;同时,对于这项技术在中国文物考古界的推广运用也将具有深远的意义。

全书介绍了古陶瓷热释光测定年代的发展和现状,论述了年代测定中“古剂量”和“年剂量”这两个参数的测量原理、技术和方法,着重介绍了古陶器热释光测定年代中的两个标准方法——“细粒混合矿物技术”和“粗粒石英技术”以及古瓷器热释光测定年代中的新技术——“前剂量饱和指数法”,详细地讨论了引起年代测定误差的一些复杂因素和存在的问题。

书中最后一章还特别展示了用“前剂量饱和指数法”测定某些单位和个人收藏的古瓷器年代和真伪鉴定的典型例子和实物彩色照片,可能会引起古陶瓷爱好者和收藏家们的兴趣。

本书可供从事热释光测定年代的专业技术人员以及与科技考古专业相关的大专院校的师生们参考。

Abstract

It has been nearly 50 years since thermoluminescence (TL) was first detected from ancient pottery powder in 1960. Thermoluminescence dating has made considerable progress and played a major role in archaeology and geology for the past 50 years. As a dating tool, the thermoluminescence technique has achieved a great success in the authentication of ancient ceramics, and no other scientific detection method can compare with it.

Thermoluminescence is a physical phenomenon. The principle is that when solid is excited by ionization radiation, the accumulated radiation energy is stored in the crystal lattice; once the crystal is heated, the stored radiation energy of a part is transferred immediately into photoenergy and is emitted as a kind of phosphorescence, which is thermoluminescence. Using this phenomenon, we can determine the production date of ceramics and tiles and can also determine when the geology material under consideration was heated for the last time. This new technique, developed since the 1960's, has been applied in archaeology and geology dating area. This technique has had a strong impact on museum collections stored in western countries. Some imitations of ancient pottery that had been exhibited in well-known international museums have been discovered. The resulting "Thermoluminescence Revolution" has solved puzzles about the authenticity of ancient pottery collections and caused a huge stir among antique collectors.

TL is a function of the absorbed radiation dose. Hence, TL dating is mainly to measure two parameters: the paleodose (P) and the annual dose (D). P is the accumulated natural irradiation absorbed dose of the ceramic from manufacturing time to present day. D is the irradiation absorbed dose by a ceramic in one year. The TL age is equal to the "paleodose" divided by the "annual dose". Although the principle of TL dating is quite simple, it is still hard to obtain accurate values for the paleodose and annual dose. Many complex factors affect these two parameters. Scientists have been working on these factors for decades.

Although TL dating of pottery began in the early 1960s, the first ten years was a period of development. Articles published during that period mainly focused on the potential of this new technique, and at the same time, some complicated cases that had not been considered were reported. It was not until 1966 that thermoluminescence laboratories started to relate their work to geology age and stratigraphy.

In the following decades, studies have concentrated on the application of TL to archaeological dating. M J Aitken, S J Fleming and D W Zimmerman from the Research

Laboratory of Archaeology and the History of Art at Oxford University, Y Ichikawa from Kyoto University, Mazess and Zimmerman from the University of Wisconsin, Ralph and Han from the University of Pennsylvania and Mejdahl from the Risø National Laboratory of Denmark *et al* did further and extensive work on measurement of accumulative natural irradiation dose, annual dose for ancient pottery and on analyses of the complex factors causing age error. Their work is the basis for thermoluminescence dating for ancient pottery.

About half of articles published worldwide are from these laboratories at that time. The two standard methods suggested by them, the "fine-grain technique" and the "quartz inclusion technique", have been acknowledged in domain of thermoluminescence dating and used widely for age determination in archaeology, especially for pottery dating.

However, a number of complicating factors and problems limit the precision and accuracy in age determination. These include TL stability, anomalous fading of TL, the superlinearity correction, optical fading, optically induced thermoluminescence, nonradiatively-induced thermoluminescence, the influence of water content on annual dose, radon escape, fluctuation of Th/U ratio, the chemical action of groundwater, relative α TL efficiency, etc. These complicated factors are analyzed and discussed. Therefore, although ceramic TL dating can in general solve the problem of authentication of ancient ceramics, there are still complexities that require further research and study.

In this book, two standard methods, the "fine-grain technique" and the "quartz inclusion technique", and a new method, the "saturation exponential regression" in pre-dose technique for TL dating of ancient pottery and porcelain were depicted, especially for the measurement of the paleodose and the annual dose.

The pre-dose technique is a special method in TL dating; it is very useful for TL dating of porcelain. Pre-dose technique as a new dating method was proposed by Fleming in 1973. The energy-level model of the pre-dose effect for 110°C TL peak in quartz were suggested by J Zimmerman and R Chen in 1971 and 1978. In the standard pre-dose method, it is assumed that the changes in 110°C TL sensitivity with the dose is represented by a linear function. It is generally believed that this assumption is correct only when the dose is within the range of a few Gy. In fact, the nonlinear phenomenon has been studied since many years ago. As early as 1978, Chen pointed out a saturating exponential form in the sensitivity change. Later, Aitken, Chen *et al*, I K Bailiff and P I. Leung *et al* further studied these problems of

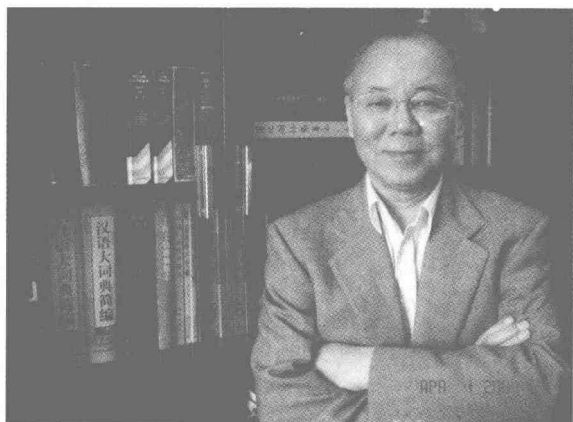
nonlinear response and exponential model in the sensitivity change.

The principle of pre-dose dating is based on two characteristics: thermal activation and radiation quenching of the porcelain. If a porcelain sample is heated rapidly to a high temperature, the 110°C TL sensitivity from the previous absorbed dose (i.e., the cumulative dose resulting from natural radiation throughout the history of the specimen and that from the laboratory calibrating dose) will rise rapidly to a maximum (saturation) value; this phenomenon is called "the thermal activation characteristic". In addition, after a sample receives an irradiating dose, the 110°C TL sensitivity does not rise. On the contrary, it falls to a level lower than that from the previous irradiation. This is called "the radiation quenching characteristic". Pre-dose dating is based simply on thermal activation and the radiation quenching.

Based on these principles, two measurement methods, the "activation method" and the "quenching method", respectively, have been developed for evaluation of the porcelain paleodose by Wang Weida *et al* from Shanghai Museum. The paleodose values obtained are the same for the ages in the range of 100 – 1 000 a BP for porcelains measured by these two methods. But for dating at lower age limits (less than 100 a BP), the activation method is more accurate; conversely, at higher age limits (greater than 1 000 a BP) the quenching method is more accurate. In addition, two specific calculating methods are described for a few porcelains having anomalous activation and quenching characteristics that make these two methods invalid.

China has long been known throughout the world as the home of porcelain. The treasure in the ancient Chinese porcelain is "worth several cities"-invaluable, so the counterfeit runs rampant. The authenticity of the ancient porcelain is a long-standing problem which puzzles deeply the antique collectors. The "pre-dose saturation exponential technique" is much useful in discrimination for the imitations of ancient Chinese porcelain. The authenticity problem of the large ancient porcelain was solved by this method. In final chapter of this book, a few ancient porcelains from the nation-wide collectors were dated by the "pre-dose saturation exponential technique", and the results of age determined and their photographs were shown there. It was found that a large what is called "ancient porcelain", actually, are all the imitations of ancient Chinese porcelain. Maybe the collectors have interest for these results of authenticity testing.

作者简介



王维达,男,1939年2月出生于浙江宁波,1963年毕业于上海师范学院物理系,同年分配至上海博物馆从事文物保护科研工作,2009年退休。退休前任上海博物馆文物保护与考古科学实验室主任、研究员,还担任过中国文物保护技术协会副理事长和释光与电子自旋共振测定年代专业委员会主任等职。

长期从事古陶瓷热释光测定年代研究。主编《中国热释光与电子自旋共振测定年代研究》一书和《全国释光与电子自旋共振测

定年代学术讨论会论文选编》十辑。在《中国科学》、《核技术》和 *Ancient TL* 等国内外学术刊物上发表中、英文论文 60 余篇。

“前剂量饱和指数法测定瓷器热释光年代”等 6 个科研项目先后获省部级科技成果奖和科技进步奖,其中重大科技成果奖 1 项、一等奖 1 项、二等奖 1 项。创造性地解决了古瓷器热释光真伪鉴别的难题,使我国古瓷器热释光测定年代的研究和应用水平处于国际先进地位。

1978 年在“上海科学大会”上荣获上海市先进科技工作者称号,1996 年获国务院“为发展我国科学技术事业作出突出贡献”而颁发的政府特殊津贴,2006 年获上海市“五一”劳动奖章。

序

在考古学上,文物的年代通常依靠地层来确定,文化层的相互关系可以判断不同文化层出土文物的相互年代关系,但是这仅仅是相对年代。考古学家一直在寻找能够判断文物绝对年代的办法,于是有了利用有机物体碳十四(^{14}C)元素半衰期进行年代测定的碳十四年代测定法,20世纪60年代英国牛津大学的科学家发明了用热释光方法测定古代陶器的年代。

王维达教授从1974年起在当时十分困难的条件下在国内首先开始热释光陶瓷年代测定的探索,经过艰苦努力,终于在1976年成功进行了古陶器的热释光年代测定。1978年,“古陶器热释光测定年代”获得“上海市重大科技成果奖”。以后,随着科研条件的改善和研究的深入,这项技术日益完善,承担了国内许多考古出土陶器的年代测定任务,也引起了国外学术界的关注。

关于古代瓷器的年代测定一直是个国际性的难题,王教授从20世纪90年代初又开始了新的探索,通过攻关,发现古代瓷器热释光的前剂量具有极高的灵敏度,终于建立起了古代瓷器前剂量饱和指数法测定年代的理论、方法和数据库。新技术的发明,为古代瓷器的年代测定建立了一个标准,为文物考古事业作出了贡献。2004年,这个项目获得中国文物博物馆界的最高奖:国家文物局“文物保护科学和技术创新一等奖”。

《古陶瓷热释光测定年代研究》一书是王维达教授30多年来从事古陶瓷热释光测定年代科学研究的学术总结和成果结晶,也是我国第一部介绍这项技术的最有权威的著作。它的出版,可以让海内外科技界了解中国在文物年代测定领域所取得的成就;同时,对于这项技术在中国文物考古界的推广运用也将产生深远的意义。

谨以此为序。

上海博物馆副馆长

陈克编

说 明

1. 本书在叙述作者或引用他人研究工作时有少量的资料可能会重复出现,这有两个原因:一是不同章节在叙述某一个问题时可能会牵涉到别的地方已经出现过的内容,但如果不简单地复述一下,一则会影响对问题的理解和叙述的连贯性(更不便于独立成文),二则读者在阅读时需将页面翻来复去对照,很不方便;二是各人的研究既有个性又有共性,如果删去共性,只讲个性,可能表述不清楚。

2. 有些早期发表的参考文献原文很难找到。因为在过去期刊里,“参考文献”中文章发表的刊物名称大部分采用缩写,有的甚至连文章的题目都不写,只列一个刊物的缩写名称,而现在网络搜索都不认识缩写,如果这些缩写的刊名不是众所周知的刊物,那么就很难从其缩写得知其刊物的全称,这样,文献就查不到,只能从其他文章中转引。还有一些博士论文未公开发表,所以也不能窥其全文。

3. 为了方便阅读,不同章节在引用同一篇参考文献时,会在每一章参考文献中列出这篇文献的完整资料,但是每一章中只列出一次。如果这一章又出现引用这篇文献,就采用简写,例如“同文献[××]”,如果有页码的话,再在后面加一个“:”和页码。

目 录

第一章 热释光测定年代原理

第一节 基本概念	3
第二节 发展简况	4
第三节 热释光机理	7
一、晶格缺陷	7
二、热释光过程	9
三、俘获电子的热寿命	11
第四节 年代测定	13
一、古剂量测定	13
二、年剂量测定	15
三、年龄公式	17

第二章 热释光测量系统

第一节 样品加热	18
第二节 光的收集和测量	20
第三节 光的记录	24
一、光的定量记录	24
二、电荷测量技术	25
三、光子计数技术	26
第四节 年代测定专用热释光仪器	27
一、Littlemore 热释光测定年代系统	27
二、Risø 热释光/光释光测定年代系统	29
三、Daybreak 光释光测量仪	32

第三章 陶器年代测定技术

第一节 陶器的古剂量	34
------------	----

第二节 样品采集	36
一、遗址	36
二、标本数量和大小	36
三、采样要求	36
四、样品贮藏和处理	36
五、环境热释光剂量计的掩埋	37
第三节 细粒混合矿物技术	37
一、样品制备	37
二、等效剂量测定	39
三、 α 效率 $K_{3.7}$ 测定	40
四、 α 内外辐照效率转换系数	42
五、从 α 源强度 S 求 α 效率 $K_{3.7}$	46
六、超线性修正	48
七、自然热释光的异常衰退	49
第四节 粗粒石英技术	51

第四章 年剂量测定

54

第一节 天然放射性	54
一、钾和铷	55
二、钍系、铀系和锕系	55
三、放射系平衡和放射性浓度计算	59
四、宇宙射线	61
第二节 钍系、铀系、钾和铷的年剂量资料	62
第三节 厚源 α 粒子计数法测量钍和铀的年剂量	64
一、厚源 α 粒子计数法原理	64
二、年剂量推算	66
三、从 α 计数率直接转换成年剂量	67
四、“对”计数的原理和方法	68
五、 α 计数仪阈电压的标定	70
六、标准样品的校验	71
第四节 热释光剂量测量方法	74
一、 β 热释光剂量测量方法	74
二、超薄型热释光剂量计的制备	76
三、用超薄型 TLD 测量 α 和 β 年剂量	78
四、超薄型 TLD 测量 α 剂量率的修正因子	81
五、环境年剂量测定	85

第五章 实验室放射源的辐照和标定

91

第一节 γ 源的辐照和样品吸收剂量率	91
第二节 β 源的标定和薄片样品吸收剂量率计算	93
一、 β 剂量在瓷器中的积累和衰减	96
二、薄片样品中 β 平均吸收剂量计算	99
三、 β 辐照仪计时外剂量的计算	101
第三节 α 源的标定	103
一、用电离室准直孔标定	103
二、用总径迹长度密度标定	106

第六章 热释光测定年代的误差分析和计算

107

第一节 陶器热释光测定年代误差分析和计算	107
一、误差来源	107
二、各测量值的误差分析和计算	108
三、年代误差计算	115
四、年代误差计算的应用	117
第二节 瓷器热释光测定年代误差分析和计算	121
一、最小二乘法	121
二、灵敏度的线性回归	122
三、古剂量 P' 的误差	123
四、年剂量 D 的误差	124
五、年代 A 的误差	125
六、热释光测定年代误差计算实例	125

第七章 古陶器和砖瓦热释光测定年代应用

126

第一节 上海青浦福泉山遗址	130
第二节 上海金山亭林遗址	133
第三节 上海马桥遗址	135
第四节 苏州云岩寺砖塔	136
第五节 苏州瑞光塔	138
第六节 热释光测定青铜器陶范年代	140

第八章 古瓷器热释光测定年代

143

第一节 前剂量模型和线性法	143
一、前剂量效应	143

二、石英 110℃ 的热释光峰的敏化	144
三、热激活特性(TAC)	145
四、灵敏度 S 与剂量 D 的线性关系和线性回归	146
第二节 前剂量饱和指数法	150
一、饱和指数函数	150
二、根据饱和指数函数求古剂量 P	151
三、激活法和熄灭法	153
四、激活法和熄灭法的区别及其应用	158
第三节 特殊情况的处理	162
一、当 ΔS_2 略大于或近似于 ΔS_1 时	162
二、 B 的平均值法	163
第四节 瓷器年剂量测定	164
第五节 瓷器样品制备	166
一、钻孔取样	166
二、薄片样品的切割	166
第六节 年代测定应用	168
一、热激活特性曲线测定	168
二、热释光灵敏度 S 测定	169
三、古剂量 P 估算	169
四、古剂量 P 的测量误差	172
五、年剂量 D 的测定	174
六、年代测定结果	176

第九章 人工辐照的识别

181

第一节 减法技术	181
一、 α 剂量测定年代	181
二、减法技术的模拟实验	182
第二节 标准方法和前剂量方法的结合	187
一、 α 效率的测定	188
二、两个古剂量比较	188

第十章 一些复杂的因素和存在的问题

192

第一节 热稳定性	192
一、动力学理论	192
二、陷阱参数和电子寿命的测定和估算	196
三、与测定年代有关矿物的热稳定参数	197
第二节 异常衰退	199
第三节 超线性修正	202

第四节	非辐射引起热释光	205
第五节	光晒退影响	209
第六节	水分对剂量率的衰减作用	211
第七节	氦逃逸	212
一、	氦逃逸对年剂量的影响	213
二、	氦逃逸的测量	216
第八节	钍/铀比的变化	218
一、	剂量率转换因子	218
二、	Th/U 比中间值时的转换因子及其误差	220
三、	引起年代测定误差	221
第九节	地下水的化学作用	222
第十节	α 热释光相对效率	222

第十一章 前剂量饱和指数法在古瓷器真伪鉴定上的应用

225

第一节	真伪鉴定实例	225
第二节	年代测定结果列表	238

附录	上海博物馆古陶瓷热释光测定年代研究 30 年	250
参考文献		256
致谢		273

Contents

Chapter 1 The principle of thermoluminescence dating

Section 1.1 Basic concept	3
Section 1.2 Historical background	4
Section 1.3 Mechanism of thermoluminescence	7
1.3.1 Lattice defect	7
1.3.2 The thermoluminescence process	9
1.3.3 Trapped-electron lifetimes	11
Section 1.4 Age determination	13
1.4.1 Measurement of paleodose	13
1.4.2 Measurement of annual dose	15
1.4.3 Age equation	17

Chapter 2 System of Thermoluminescence Measurement

18

Section 2.1 Heating of sample	18
Section 2.2 Collection and measurement of photons	20
Section 2.3 Light recording	24
2.3.1 Quantitative recording of light	24
2.3.2 Charge measurement technique	25
2.3.3 Photons counting technique	26
Section 2.4 Special thermoluminescence dating system	27
2.4.1 Littlemore thermoluminescence dating system	27
2.4.2 Risø TL/OSL fully automated combined TL/OSL dating system	29
2.4.3 Daybreak automated OSL measurement instrument	32

Chapter 3 Dating of Pottery

34

Section 3.1 Paleodose of pottery	34
---	----