

# 原始瓷的三种年代测定方法结果比较

夏君定<sup>1,2</sup>, 梁宝鏊<sup>1</sup>, 王维达<sup>2</sup>, 李德卉<sup>1</sup>

(1. 香港城市大学物理及材料科学系, 香港;

2. 上海博物馆文物保护与考古科学实验室, 上海 200231)

**摘要:** 采用常规的热释光细粒混合矿物法、热释光前剂量饱和指数法以及单片再生剂量光释光法三种测年方法, 对中国上海、浙江萧山地区出土的7件西周、春秋、战国以及汉代的原始瓷样品进行了年代测定, 并对测得的每个样品的3个年代结果与已知年代进行比对。用热释光细粒混合矿物法测定得到了较为理想的年代结果, 与样品的已知年代结果相比吻合得较好。用热释光前剂量饱和指数法测定得到了该方法的上限饱和年代, 即距今1800年左右。用再生剂量光释光法测定得到了这些样品的年代, 只是实际年代的50%—80%左右, 结果不太理想。因此, 采用热释光细粒混合矿物法测定这类样品的年代, 只要解决了制样问题, 还是目前较好的测年方法。

**关键词:** 光释光测年; 热释光测年; 前剂量技术; 原始瓷

**中图分类号:** K854.2 **文献标识码:** A

## 1 前言

我国在三千多年前的商代开始出现了原始瓷。开始了由陶器向瓷器过渡, 这是一个在我国陶瓷发展史上的重要里程碑。原始瓷和陶器的化学组成和使用的原材料都有很大的不同, 它的烧成温度要比陶器高得多。原始瓷的胎以灰白色为主, 有的灰色比较淡, 有的灰色比较深, 甚至是深褐色, 一般较致密, 略有吸水性, 断口有玻璃态光泽。它的主要成分为SiO<sub>2</sub>, 高达72%—80%左右, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量13%—30%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为1.3%—3.9%, 还有少量的TiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等, 它的烧成温度在1200℃左右。表面都带有一层CaO含量较高和一定含量的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>青釉。由于当时对原料筛选不够精细, 肉眼经常可以看到许多细小的空隙和大颗粒的石英砂, 施釉厚薄不匀, 烧成温度也不够高, 未达到一定的烧结温度, 胎和釉烧结的也不好, 因此易脱落, 这就是原始瓷。目前, 用科学方法对原始瓷进行绝对年代测定还未见报道, 本文介绍用常规的热释光细粒混合矿物法<sup>[1]</sup>、热释光前剂量饱和指数法<sup>[2]</sup>以及单片再生剂量光释光法(SAR)<sup>[3]</sup>三种测年方法, 对中国浙江萧山和上海青浦地区出土的7件西周、春秋、战国以及汉代的原始瓷样品进行了年代

测定, 并对测得的每个样品的三个年代结果与已知年代的样品进行了比对, 取得了较好的结果。为了比对的可靠性, 同时对方法和测试系统进行了验证, 并对已知剂量的标样也进行了测试。

## 2 样品制备与测量仪器

Hy-1样品为战国青釉碗残片。内侧及底部有螺旋纹, 灰胎, 横截面有许多细小空隙, 表面釉层部分脱落, 含水率为0.21%, 出土于浙江萧山。

Hy-2样品为战国青釉盘底残片。内侧底部有螺旋纹, 灰胎, 横截面有细小空隙, 较疏松, 底无釉, 部分釉已脱落, 含水率为2.74%, 出土于上海青浦。

Hy-3样品为春秋青釉钵残片。内侧螺旋纹, 灰胎, 横截面有细小空隙, 底无釉, 部分已脱落, 含水率为1.16%, 出土于浙江萧山。

Hy-4样品为西周晚至春秋青釉盆残片。内侧螺旋纹, 表层青釉厚薄不匀, 灰胎, 横截面有细小空隙, 大的超过1mm, 肩部有菱形装饰纹, 含水率为1.02%, 出土于浙江萧山。

Hy-5样品为东汉瓷盆残片。内外螺旋纹, 灰胎, 横截面有较多气孔, 有的较大。外表面为褐色, 内侧暗红色, 含水率为2.33%, 出土于浙江萧山。

收稿日期: 2004-04-15; 修回日期: 2004-06-24

基金项目: 香港城市大学研究基金(project No. 9011007)资助

作者简介: 夏君定(1952-), 男, 1978年毕业于复旦大学物理二系, 现职上海博物馆副研究员

Hy-6 样品为西周青釉残片。表面刻花, 灰胎, 横截面较多细小气孔, 含水率为 0.77%, 出土于浙江萧山。

Hy-7 战国青釉碗残片。内侧旋纹, 灰胎较致密, 含水率为 0.16%, 出土于浙江萧山。

### 2.1 细粒混合矿物法样品的制备

原始瓷的烧成温度在 1200℃左右, 此时样品中的石英和长石等晶体已经开始熔融, 整个瓷器的胎体基本烧结, 硬度很高。如果用老虎钳轻轻地夹碎, 已无法得到天然的细颗粒样品, 因此用细粒混合矿物法来测定瓷器的古剂量, 首先要解决样品制备问题。把取下的柱状样品放在玛瑙研钵中, 为了在研磨中不产生摩擦热释光, 我们在研钵里倒进一定量的丙酮溶液, 研磨直至过 250 目的分样筛。然后用蒸馏水进行浮选, 详见文献 4]。

### 2.2 前剂量饱和指数法与光释光样品制备

前剂量饱和指数法与光释光法测量原始瓷年代都是采用瓷薄片样品来完成的。制样所不同的是前剂量饱和指数法在常规的红灯下, 而光释光测年的样品是在特定的灯光下进行取样和测量的, 详见文献 5]。

### 2.3 测量仪器

采用丹麦 Riso 国家实验室生产的 Riso TLDA-15 热释光、光释光测量仪进行 TL 与 OSL 的测量。测量 OSL 时激发光源采用兰色发光二极管(波长  $(470 \pm 30)\text{nm}$ )阵列, 探测滤光片采用 U-340。用作 TL 探测不同于 OSL 的只是光电倍增管下的座子、滤光片与隔离热辐射的玻璃。探测滤光片采用 QB24, 隔热玻璃为 HA-3。这个装置使光电倍增管更接近探测样品, 这样大大增加了 TL 的探测灵敏度。测量仪器上附带的辐照源是  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  的  $\beta$  放射源。实验室  $\beta$  刻度剂量都在该仪器上进行。

## 3 测量方法与结果

### 3.1 OSL 测量

用光释光单片再生剂量法(SAR)测量样品的  $\beta$  等效剂量(古剂量), 每一个样品取 4 个瓷薄片进行  $\beta$  等效剂量测量, 然后取平均值。

测量步骤:

(1) 测量样品古剂量: 预热至 180℃, 保持 10s, 在 125℃下测量光释光, 加试验剂量, 以每秒 5℃预热到 160℃, 在 125℃下测量光释光。

(2) 辐照实验室刻度剂量 1( $<$ 古剂量 P); 预热至 180℃, 保持 10s, 在 125℃下测量光释光, 加试验剂量, 以每秒 5℃预热到 160℃, 在 125℃下测量光释光。

(3) 辐照实验室刻度剂量 2( $\approx$ 古剂量 P); 预热至 180℃, 保持 10s, 在 125℃下测量光释光, 加试验剂量, 以每秒 5℃预热到 160℃, 在 125℃下测量光释光。

(4) 辐照实验室刻度剂量 3( $>$ 古剂量 P); 预热至 180℃, 保持 10s, 在 125℃下测量光释光, 加试验剂量, 以每秒 5℃预热到 160℃, 在 125℃下测量光释光。

(5) 辐照实验室刻度剂量 4(=古剂量 1); 预热至 180℃, 保持 10s, 在 125℃下测量光释光, 加试验剂量, 以每秒 5℃预热到 160℃, 在 125℃下测量光释光。

(6) 辐照实验室刻度剂量 5(=0); 预热至 180℃, 保持 10s, 在 125℃下测量光释光, 加试验剂量, 以每秒 5℃预热到 160℃, 在 125℃下测量光释光。

上述测量步骤中采用一个固定的试验剂量为 412mGy, 用以修正过程中 SAR 的灵敏度变化。通常试验剂量的大小为古剂量的 10%~30%, 一些信号弱的样品可以使用再大一些的试验剂量。

图 1 表示用上述测量步骤获得的经灵敏度修正后 Hy-1 样品的 SAR 剂量增长曲线。对得到的曲线用测量仪附带的计算程序进行拟合, 得到样品的古剂量。样品的 SAR 年代结果见表 1。

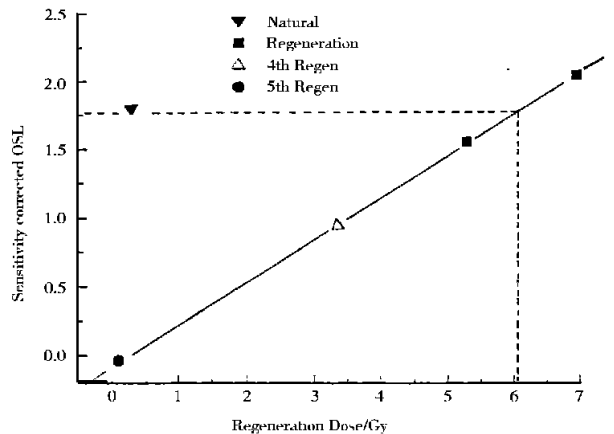


图 1 灵敏度修正后 Hy-1 样品的 SAR 剂量增长曲线

Fig. 1 Sensitivity corrected SAR growth curve for Hy-1 sample

### 3.2 TL 细粒混合矿物法

采用蒸馏水浮选法一次可沉淀样品约 25 个, 取 18 个, 分成 6 组, 每组为 3 个样品。其中第一组和第四组直接测量样品的天然 TL( $N_1, N_4$ ); 第二组样品辐照一个实验室  $\beta$  刻度剂量, 其大小应与天然样品的古剂量相当, 再测量样品的 TL( $N+\beta$ ); 第三组样品辐照一个实验室  $\alpha$  刻度剂量, 其大小应与天然样品的古剂量相当, 再测量样品的 TL( $N+\alpha$ ); 第五组

样品辐照一个实验室  $\beta$  刻度剂量, 其大小应是天然样品古剂量的两倍, 再测量样品的 TL ( $N+2\beta$ ); 第六组样品辐照一个实验室  $\alpha$  刻度剂量, 其大小应是天然样品古剂量的两倍, 再测量样品的 TL ( $N+2\alpha$ )。为了方便看清楚, 图 2 给出了  $N$ 、 $N+\beta$  和  $N+2\beta$  的

TL 发光曲线图。以上每组测得的数据都取平均值, 通过计算得到样品的古剂量。再把测过的第一组和第四组的样品再辐照四个不同的实验室  $\beta$  刻度剂量, 得到超线性修正值。样品的 TL 年代结果与有关量值见表 1 及图 2。

表 1 为 7 个原始瓷和 1 个用  $^{60}\text{Co}$  辐照 10Gy 瓷器标样的年代数据

Table 1 Details of the seven proto-porcelain and an porcelain samples irradiated by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  rays of 10Gy absorbed dose measured

样品	朝代 (BC)	$P_{\text{SAR}}$ /GY	$P_{\text{TL(FG)}}$ /GY	$P_{\text{TL(PD)}}$ /GY	含水率 / %	SAR - Annual Dose/mGy $\cdot$ a $^{-1}$	TL - Annual Dose/mGy $\cdot$ a $^{-1}$	SAR - ages/a	$T_{1/2}$ ages/a
Hy - 1	475 - 221	6. 11	12. 99	Saturation	0. 21	3. 7	5. 75	1651	2259
Hy - 2	475 - 221	5. 60	12. 72	Saturation	2. 74	3. 97	5. 98	1409	2127
Hy - 3	770 - 475	4. 90	10. 64	Saturation	1. 16	3. 69	5. 48	1327	1942
Hy - 4	- 770	3. 83	12. 99	Saturation	1. 02	3. 46	5. 51	1108	2358
Hy - 5	25 - 220(AD)	5. 45	12. 63	Saturation	2. 33	3. 76	5. 82	1450	2170
Hy - 6	- 770	5. 29	14. 94	Saturation	0. 77	4. 29	7. 17	1234	2084
Hy - 7	475 - 221	7. 11	14. 14	Saturation	0. 16	4. 01	6. 06	1773	2333
标样	$\gamma$ (10Gy)	9. 62	9. 87	Saturation					

注: 表中  $P_{\text{SAR}}$  为单片再生剂量光释光法测得的样品的古剂量;  $P_{\text{TL(FG)}}$  为热释光细粒混合矿物法测得的样品的古剂量;  $P_{\text{TL(PD)}}$  为热释光前剂量饱和指数法测得的样品的古剂量

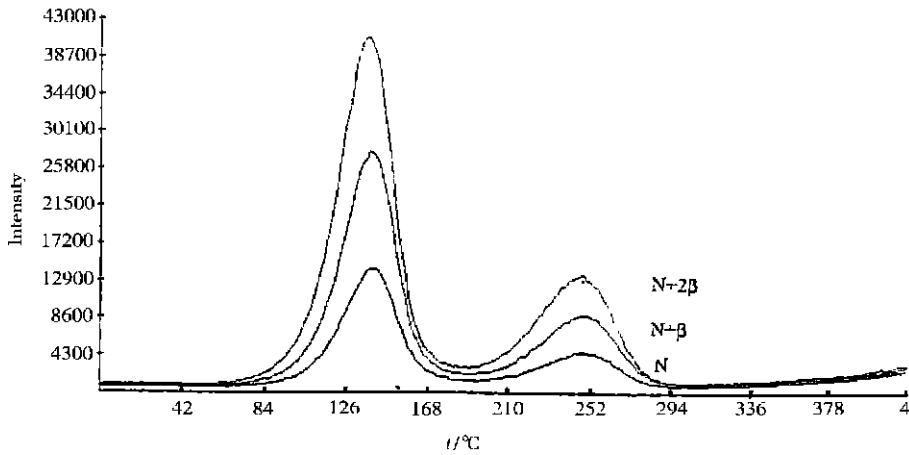


图 2 Hy - 1 样品的  $N$ 、 $N+\beta$  和  $N+2\beta$  的 TL 发光曲线

Fig. 2 TL glow curves measured with sample Hy - 1  $N$ 、 $N+\beta$  and  $N+2\beta$  represent the natural one and two additional dose ( $\beta=3.98\text{Gy}$ ) glow curves respectively

### 3.3 前剂量饱和指数法

3.3.1 TAC 的测定 用前剂量饱和指数法测定陶瓷器年代先要作该样品的热激活温度测定, 从而得到样品的最高灵敏度, 以提高测量准确性。

取一片置备好的瓷薄片样品, 从  $200\text{ }^\circ\text{C}$  开始, 每隔  $10\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$  加热一次, 直至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。测量每次加热后的前剂量效应的灵敏度。作灵敏度随加热温度变化的曲线, 这就是热激活特性曲线。曲线的最高点就是该瓷器样品的最大灵敏度。详见文献[6]。

3.3.2 灵敏度  $S$  的测定 a) 给瓷薄片一个试验剂量, 然后测量其  $110\text{ }^\circ\text{C}$  的 TL 响应  $s_0$ ; b) 对样品热激活, 给一个试验剂量, 测量其  $110\text{ }^\circ\text{C}$  的 TL 响应  $S_N$ ; c) 给样品一个实验室  $\beta$  刻度剂量, 再给样品一个试验剂量, 测量其  $110\text{ }^\circ\text{C}$  的 TL 响应  $S_{N+\beta}$ 。重复上述步骤, 测其  $S_{N+2\beta}$ 、 $S_{N+3\beta}$ 、 $S_{N+4\beta}$ , 得到  $\Delta S_1 = S_{N+\beta} - S_N$ 、 $\Delta S_2 = S_{N+2\beta} - S_{N+\beta}$ 、 $\Delta S_3 = S_{N+3\beta} - S_{N+2\beta}$ 、 $\Delta S_4 = S_{N+4\beta} - S_{N+3\beta}$ 。将  $(S_N, \Delta S_1)$ ;  $(S_{N+\beta}, \Delta S_2)$ ;  $(S_{N+2\beta}, \Delta S_3)$ ;  $(S_{N+3\beta}, \Delta S_4)$  这四对数据作线性回归, 从直

线截距  $a$  和斜率  $b$  得到  $S$  随  $D$  变化的饱和指数的两个参数  $B$  和  $S_{\infty}$ , 再根据下列公式计算得到古剂量  $D_N$ :

$$D_N = -B \ln[1 - (S_N - S_0) / (S_{\infty} - S_0)]$$

如果测量 TL 时  $110^{\circ}\text{C}$  峰的强度太小, 可以增大试验剂量。一般常用的试验剂量为  $10\text{mGy}$ , 这是对

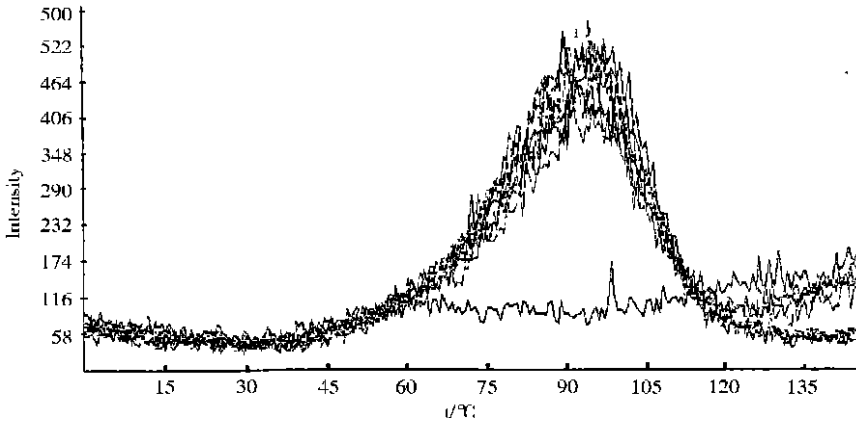


图 3 Hy-1 样品的前剂量饱和指数法灵敏度响应曲线

Fig. 3 Sensitivity response curves of the saturating exponential method in pre-dose technique for Hy-1

### 3.3 年剂量的测量

瓷器中的年剂量是由瓷胎中 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$ 和 $^{40}\text{K}$ 以及环境中的 $\gamma$ 射线和宇宙射线提供。 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$ 是用英国 Littlemore 公司生产的 7286 型  $\alpha$  测量仪测量, $^{40}\text{K}$ 是用火焰光度计测定,环境剂量已无法测量,这些样品是几年前考古挖掘时所得,洗净后堆放在文物库房。本工作采用经验值  $1\text{mGy/a}$ , 因此会造成一些误差。前剂量饱和指数法与单片再生剂量光释光法是采用瓷薄片来测量古剂量的,因此在年剂量的测试中不需作样品中的  $\alpha$  年剂量测量。通常有效  $\alpha$  剂量占年剂量总额的 40% 左右。

## 4 结论

从上述三种测量方法对 7 只原始瓷样品的测定年代结果看, 细粒混合矿物法测得的年代结果与样品的实际年代吻合得较好, 准确率高于其他两种方法。其次为前剂量饱和指数法测得的年代结果, 虽然它们的各个测量值都已经显示饱和, 但根据此方法的测年上限断定, 这些样品的年代都大于距今 1800 年, 与样品的实际年代还是比较一致的。用 SAR 法测得的年代结果误差相对就大一些, 这可能与样品有关。因为原始瓷有它的特殊性, 选料不够精细, 制作工艺较为粗劣, 烧制的温度不够高而引起釉面剥落。另外, 也可以从这些瓷片的横截面看到许多细小的空隙, 有的甚至超过几个毫米, 光线可以

测量样品中选出的灵敏度较高的石英而言, 对灵敏度较低的瓷器样品, 这个试验剂量是不够的, 因此需增大试验剂量, 以获得足够的灵敏度。

上述测量, 一般有两个薄片样品就可以作瓷器年代的测定, 一片作 TAC 的测量, 另一片作  $D_N$  测量。这对用 TL 来测定古代瓷器年代而言是最少的取样量了。测量结果与有关量值见图 3 与表 1。

到达瓷样的内部, 使得部分俘获电子产生逃逸。这样测得的 SAR 年龄大大低于样品的真实年龄, 误差可达 20%—50%。从表 1 中可以看到用实验室 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照现代瓷片  $10\text{Gy}$ , 用 SAR 法测得的结果与实际的辐照剂量只相差 3%, 吻合得很好。从这个结果也可以得到证实, 上述用 SAR 法测量原始瓷样品年代误差较大, 原因应该是由样品引起的, 但是也可以证明用 SAR 测量普通的瓷器样品年代是一个很不错的方法<sup>[7]</sup>。

本工作中由于搜集的样品数量较少, 因此不能代表浙江省萧山地区出土的原始瓷测年情况, 还需要用更多的样品作进一步的研究。另外, 还有样品的环境剂量值是在上海博物馆实验室测得的, 可能与真实的环境剂量值有些差距而引起年代结果的误差, 这都需要作更多工作。

### 参考文献:

- [1] Zimmeman D W. *Archaeometry*, 1967, 10: 26 - 28.
- [2] 王维达, 梁宝鏞, 等. 核技术, 1999, 22(10): 578 - 582.  
WSNG Wei - da, LEUNG P L, et al. *Nucl Tech*, 1999, 22(10): 578 - 582.
- [3] 赖忠平, 周杰, 卢演佛, 等. 地质力学学报, 1999, 5(4): 89 - 93.  
LAI Zhong - ping, ZHOU Jie, LU Yan - chou, et al. *J Geomechanics*, 1999, 5(4): 89 - 93.
- [4] WANG Wei - da, Xia Jun - ding. *Ancient TL*, 1989, (7): 3, 47.
- [5] 梁宝鏞, Stokes M J, 夏君定, 等. 核技术, 1995, 18(8): 476 - 477.

LEUNG P L, Stokes M J, XIA Jun - ding, *et al.* Nucl Tech, 1995 **18**  
(8): 476 - 477.

(8): 472 - 477.

[6] 梁宝鏊, Stokes M J 夏君定, 等. 核技术, 1997, **20**(8): 472 - 477.

[7] 梁宝鏊, 夏君定, 王维达. 核技术, 2003, **26**(1): 45 - 47.

LEUNG P L, Stokes M J, XIA Jun - ding, *et al.* Nucl Tech, 1997, **20**

LEUNG P L, XIA Jun - ding WANG Wei - da, Nucl Tech, 2003, **26**  
(1): 45 - 47.

## Comparison of three date results of the proto - porcelain in measured

XIA Jun - ding<sup>1,2</sup>, LEUNG P L<sup>1</sup>, WANG Wei - da<sup>2</sup>, MIKE L<sup>1</sup>

(1. City University of Hong Kong, Hong Kong, China; 2. The Research Laboratory for  
Conservation and Archeology, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Fine Grains Method, Pre - dose Regression Method and Single Aliquot Regeneration Method(SAR) were used to authenticate sample's age. Seven samples with known age, from Western Zhou, Spring & Autumn, Warring States to Han Dynasty, which were excavated from Shanghai and Xiao Shan region of Zhejiang province in China. The samples' ages evaluated by these methods were compared with its archaeological age. Fine Gains Method provided satisfactory result that was the closest to the archaeological age. Ages authenticated by Pre - dose Regression Method were limited to about 1800 yrs that was due to saturation while ages evaluated by SAR Method ranged from 50% to 80% of the archaeological age. Thus, Fine Gains Method is found to be the best applicable method to be used to authenticate the age of China primitive porcelain.

**Key words:** Optical dating; Thermoluminescence dating; Pre - dose technique; Proto - porcelain

· 通 讯 ·

## 2004 年度文物保护科学和技术创新奖获奖名单

获奖等级	项目编号	项目名称	主要完成单位、主要完成人
一等奖	2004 - 01 - 01	前剂量饱和指数法测定瓷器热释光年代	上海博物馆: 王维达 夏君定 周智新
	2004 - 01 - 02	中国文物古迹保护准则	中国古迹遗址保护协会: 张 柏 王世仁 晋宏逵 黄克忠 黄景略
二等奖	2004 - 02 - 01	略(内部公布)	
	2004 - 02 - 02	敦煌莫高窟第 85 窟保护修复研究	敦煌研究院: 李最雄 苏伯民 樊再轩 刘 刚 范宇权 徐淑青 薛 平
	2004 - 02 - 03	汉唐墓室壁画规范化保护研究	陕西省考古研究: 杨军昌 王啸啸 李淑琴 赵西晨
	2004 - 02 - 04	天津蓟县独乐寺维修工程	中国文物研究所: 余鸣谦 杨 新 孔祥珍 顾 军 袁毓杰
	2004 - 02 - 05	古陶瓷产地及年代判别的科学研究	故宫博物院: 苗建民 陆寿麟
	2004 - 02 - 06	风化褪色的古代壁画、文物彩绘建筑彩画的恢复与保护	陕西历史文化遗产保护科学研究中心: 李玉虎 单晓娟 王康生 邢惠萍 刘云龙 冯 谱 田育星
	2004 - 02 - 07	潮湿环境下壁画地仗加固保护材料与技术研究	甘肃省博物馆: 马清林 陈庚龄 卢燕玲 韩鉴卿 田小龙 徐 睿
	2004 - 02 - 08	西汉“四神云气图”壁画综合保护研究	河南博物院: 铁付德 陈坤龙 王九一 申艾君 陈 卫 何 娟