DOI: 10.13957/j.cnki.tcxb.2024.01.017

引文格式:

吴安健, 李其江, 李锦伟, 等. 人工辐照对瓷器热释光前剂量法测年的影响研究[J]. 陶瓷学报, 2024, 45(1): 166–172. WU Anjian, LI Qijiang, LI Jinwei, et al. Effect of artificial irradiation on thermoluminescence pre-dose method for porcelain [J]. Journal of Ceramics, 2024, 45(1): 166–172.

人工辐照对瓷器热释光前剂量法测年的影响研究

吴安健1,李其江1,2,李锦伟1,2,林子薇1

(1. 景德镇陶瓷大学 古陶瓷研究中心, 江西 景德镇 333403;

2. 江西陶瓷文物遗存保护暨御窑研究协同创新中心, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 热释光技术通过释放瓷器烧制至今累计的辐射量来计算瓷器的年龄,而人工辐照对热释光的鉴定产生了一定的影响,通过人工辐照可以增加瓷器的"年龄",从而将一件"新"的瓷器变成一件"旧"的瓷器。通过易接触瓷器的辐照源(高铁站等场所的安检、实验室的人工辐照、X射线荧光光谱仪等)对瓷器产生的影响进行分析。研究表明:高铁站等场所的安检装置对瓷器测年并不能造成影响;常规时间的 XRF 测试对瓷器的断代不会产生影响;实验室中的辐射剂量能够定量增大瓷器的热释光年代,实验室人工辐照剂量对瓷器年龄的影响的呈线性规律,瓷器在实验室接受人工辐照时间过长将出现辐照吸收衰退现象。

关键词: 热释光; 人工辐照; 前剂量技术; 瓷器

中图分类号: K876.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-2278(2024)01-0166-07

Effect of Artificial Irradiation on Thermoluminescence Pre-dose Method for Porcelain

WU Anjian ¹, LI Qijiang ^{1, 2}, LI Jinwei ^{1, 2}, LIN Ziwei ¹

- (1. Research Centre for Ancient Ceramics, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;
 - Jiangxi Ceramic Heritage Conservation and Imperial Kiln Research Collaborative Innovation Center,
 Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: Thermoluminescence technology can be used to estimate the age of porcelain by measuring the amount of radiation that has accumulated since the porcelain was fired. However, artificial irradiation may affect the thermoluminescence dating, because the "age" of the porcelain could be increased due to the addition more radiation. The effects of different sources of artificial irradiation were examined, such as security scanners in high-speed rail stations, laboratory irradiation and X-ray fluorescence spectrometer. Firstly, the security scanners in high-speed railway stations and other places do not have a significant impact on the thermoluminescence age of the porcelain. Secondly, the normal XRF testing time does not affect the porcelain dating either. Thirdly, the laboratory irradiation can increase the thermoluminescence age of the porcelain in a linear way, depending on the radiation dose. The porcelain will undergo radiation decay if it is exposed to artificial irradiation in the laboratory for too long time.

Key words: thermoluminescence; artificial irradiation; pre-dose technique; porcelain

收稿日期: 2023-09-06。 **修订日期**: 2023-11-01。 **基金项目**: 国家社会科学基金重大项目(22&ZD245); 江西省教育厅科技项目(GJJ201346); 江西陶瓷文物遗存保护暨御窑研究协同创新中心项目(JXYY2101); 研究生创新基金项目(YC2022-s878)。 **通信联系人**: 李锦伟(1989-),男,博士,助理研究员。

Received date: 2023–09–06. Revised date: 2023–11–01. Correspondent author: LI Jinwei (1989–), Male, Ph.D., Research associate.

E-mail: lijinwei@jcu.edu.cn

0 引言

烧制年代的精确测定对陶瓷考古来说至关重 要,而热释光测年技术是目前对古陶瓷定年最为 有效的方法之一。热释光(Thermoluminescence, TL)是指固体受到电离辐射激发而积蓄起来的辐 射能在加热过程中转变为光能并以光子形式释放 出来的一种磷光[1], 英国化学家 Robert Boyle 第一 次指出热释光现象[2],此后,热释光技术被充分应 用于古陶瓷测年研究中。古陶瓷热释光测年主要 是针对陶瓷原料中石英的热释光效应,尽管长石、 莫来石等陶瓷中常见的矿物也存在热释光效应, 但是其热释光峰比较乱且容易受干扰, 而石英的 热释光峰与其他矿物重合较少, 因此, 常用石英 进行古陶瓷热释光测年[3-5]。早期研究中,热释光 多用于古老陶器的年代测定,测试时需要提取陶 片中的石英单矿物,根据石英粒度的差别常采用 细颗粒混合法和粗颗粒石英法两种方法[6-7], 而瓷 器由于难以挑选出足够量的石英,并不适用这两 种方法。石英的发光曲线由多个发光峰组成,这 些发光峰在实验室或自然获得的剂量辐照后,以 恒定的加热速率从室温加热到 500 ℃时形成,其 中,110℃的TL峰在室温下仅有1h~2h的生命 周期,但是在 0.01 Gy~0.10 Gy 试验剂量的辐照下 就可以激活,石英之前接受的辐射剂量越大,激 活后 110 ℃的 TL 峰值越大, 这种特性称为热释光 前剂量效应[8]。前人研究发现,大多数瓷器胎体具 有明显的石英 110 ℃热释光前剂量效应,除了用 来评估器物接受的辐射量,也可以根据辐射量来 计算瓷器的年龄[9]。

目前,热释光前剂量法用于测试古代瓷器年代已日趋成熟,中国也制定了相应的国家标准^[10],但因瓷器在保存、运输及科技分析等多个环节都可能受到人工辐照影响,故这一方法仍存在较大的误差^[11]。由于测试获得的热释光强度是由瓷器本身放射性元素衰变叠加外界对瓷器产生的辐照形成的,因而如果瓷器接受大量人工辐照,会使得热释光年龄与真实值发生偏离。通常认为,瓷器经过高铁站、机场等其他场所的 X 光安检机时会接收一定量的人工辐照,这可能对瓷器的热释光断代产生一定影响。因此,如果对考古出土的陶瓷器进行热释光测年,往往需要在运输过程中用铅皮把待测器物包裹起来,以避免受到安检设备的辐射。然而,一般安检设备的辐射量非常低,

安检的 X 射线装置对随身行李累计剂量为 0.88 mSv·y^{-1[12]}, 故短时间的辐照对年代较老的瓷 器产生的影响极小,而前人并没有做过相关实验 来验证短时间辐照的影响。目前,瓷器科技分析 方法主要是 X 射线荧光光谱技术(XRF)。吴婧玮 等[13]通过对比 XRF 辐照前后古瓷器的热释光年 龄,发现XRF可能会使瓷器的热释光年龄变大, 当在 XRF 常规测试时间内, 仍需进一步定量确定 XRF 对古瓷器测年的影响。此外,较大剂量的人 工辐照可能会大幅提高热释光年龄值。据 Akça-Özalp 等^[14]研究发现,人工辐照量(β辐射剂 量)与热释光年龄在一定范围内呈线性关系,超过 该范围的热释光年龄几乎不再变大, 因而人工辐 照量与热释光年龄的关系值得进一步深入探讨。 鉴于此,采用多个人工辐照实验,通过对古代瓷 器和现代仿品进行人工辐照,深入探讨人工辐照 对瓷器热释光前剂量法测年的影响。

1 样品与方法

1.1 实验样品

实验选取两件瓷器样品,其中一件为五代时期景德镇湖田窑青瓷[见图 1(a)],由景德镇陶瓷大学元青花博物馆提供;另一件为现代仿明成化青花瓷[见图 1(b)],于景德镇仿古市场购得。样品的编号分别为 WD、FM,五代瓷器样品用于高铁站等场所的安检实验和 XRF 中 X 射线辐照实验;现代仿明成化青花瓷器样品用于实验室的人工大剂量辐照实验和 XRF 中 X 射线辐照实验。

1.2 样品制备

由于在机器高速打磨阶段会激发"摩擦热释光",可能会释放一些器物本身积累的热释光^[15],所以在样品制备过程中应尽量避免发热以减少实验误差。首先,在水中将样品釉层以及胎体表面附着物剥落,获得新鲜的胎体;其次,取铁锤将胎轻轻碾压粉碎,分别过孔径 200 μm 和 125 μm 的分样筛,得到直径 125 μm~200 μm 的颗粒样品;最后,将样品按照 10 mg 的质量分成多组平行样并装入黑色样品袋中,用于辐照实验和热释光上机。整个制样过程在暗室中处理完成,仅用红光进行辅助照明。

1.2.1 安检辐射实验

在安检辐射实验中,选择景德镇北站的 X 射线安检仪,取制好的五代瓷器粉末样分别过 1~

10 次安检装置,样品编号依次为 WD-1~WD-10, 再取制好的五代瓷器粉末样在厚度为 3 mm 的铅皮包裹下分别过安检次数为 1、5、10,样品编号依次为 WDQ-1~WDQ-3,辐射结束后将样品放置避光处 24 h,经过 24 h 避光处理后进行热释光测年,每组实验制作三组平行样。

1.2.2 XRF 中 X 射线辐照实验

在 XRF 中的 X 射线辐照实验中,对制好的现代仿明青花瓷粉末样品编号为 FM-7~FM-9,五代瓷器粉末样品编号为 WD-11~WD-13,使用 XRF中 X 射线分别对样品进行辐照,对 FM-7~FM-9、WD-11~WD-13 分别进行 200 s,400 s、600 s 的辐照,辐射结束后将样品放置避光处 24 h,经过24 h 避光处理后进行热释光测年,每组实验制作三组平行样。

1.2.3 实验室人工辐照实验

在实验室人工辐照实验中,对制好的现代仿明青花瓷粉末样品编号为 FM-1~FM-6,使用实验室热释光仪自带的 β 源分别对这些样品进行 β 辐射,对 FM-1~FM-6 样品辐照的时间分别为 $15 \, \mathrm{s} \, \mathrm{s}$ 30 $\, \mathrm{s} \, \mathrm{s}$ 5 $\, \mathrm{s} \, \mathrm{s}$ 60 $\, \mathrm{s} \, \mathrm{s}$ 61 $\, \mathrm{s} \, \mathrm{$

1.3 实验仪器

样品的热释光前剂量采用丹麦 Risø TL/OSL-DA20 热释光仪测试,在景德镇陶瓷大学古陶瓷研究中心测试完成。测试时升温速率为 5 °C·s⁻¹,加热时间为 60 s,仪器辐射源为 β (°0Sr/°0Y),单位时间辐照量为 96.98 mGy·s⁻¹。

实验样品的 XRF 的 X 射线辐照实验采用美国 EDAX 公司生产的 EagleII 型能量色散 X 射线

炭光分析仪测试,在景德镇陶瓷大学古陶瓷研究中心测试完成。测试条件为:测试电压 10 kV,电流 50 μA,入射 X 射线束斑直径为 2 mm。

1.4 热释光测试方法

瓷器的古剂量采用热释光前剂量饱和指数熄灭法获得,详细的原理和计算公式见文献[16]。由于人工辐照并不能影响瓷器的年剂量,因而计算热释光年龄直接采用前人所测量的瓷器年剂量平均值 4.9 mGy/a ^[17]。此外,尽管样品的含水率会对热释光年龄造成影响,需要进行含水率校正,但是本次测试的瓷器样品胎体完全烧结致密,含水率几乎为零,基本可以忽略含水率对热释光年龄的影响^[18]。从样品 110 ℃峰的释光曲线可以看出,样品的 110 ℃峰前剂量灵敏度非常高,释光曲线平滑并呈现正态分布,表明测试结果准确度较高。每次实验将每件样品都分成了 3 组平行样进行测试,测试结果非常一致。热释光测试的步骤如下:

- (1) 样品加热到 150 °C,加热速率 10 °C·s⁻¹(下同);
- (2) 测量 110 °C热释光峰的灵敏度 S_0 (大多数 瓷器的峰都在 95 °C ~ 115 °C之间),测量时使用 一个固定的试验剂量(193.96 mGy)(下同);
- (3) 加热到激活温度(680 °C), 加热速率 5°C·s⁻¹(下同);
 - (4) 用相同的试验剂量测量灵敏度 S_N ;
- (5) 给样品施加一个标定剂量 β(5818 mGy), 测量 β 辐照熄灭灵敏度 S_{N1} ;
 - (6) 将样品加热到相同的激活温度;
 - (7) 用相同的试验剂量测量灵敏度 S_{N+B};
- (8) 重复步骤(5) ~ (7)两次,分别测量灵敏度 $S_{N+\beta\downarrow}$ 、 $S_{N+2\beta}$ 和 $S_{N+2\beta\downarrow}$ 、 $S_{N+3\beta}$;

获得的热释光灵敏度曲线如图 2 所示。

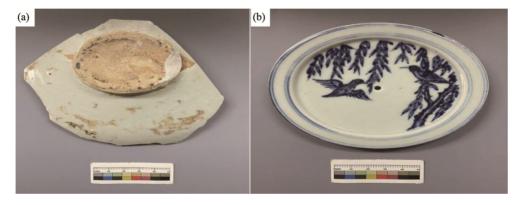


图 1 实验样品: 五代瓷器样品(a); B 现代仿明青花瓷样品(b) Fig. 1 Experimental samples: (a) porcelain sample from the Five Dynasties period and (b) modern imitation Ming Dynasty blue and white sample

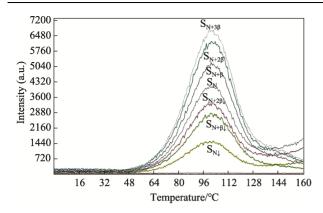


图 2 热释光前剂量饱和指数法灵敏度曲线 Fig. 2 Sensitivity curves of the thermoluminescence pre-dose saturation index method

2 结果与讨论

2.1 安检辐射对热释光年龄的影响

安检辐射实验的古剂量和年代的测定结果见表 1 和图 3。为了排除偶然性因素的干扰,本次测

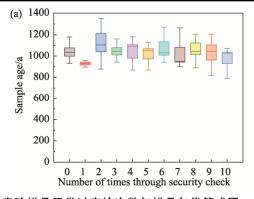
试每件样品都分成了3组平行样进行测试,测试结果非常一致。实验结果表明,大部分样品的年代处于五代时期,年代基本准确,样品年代检测结果与过安检的次数并不存在相关性,且样品使用铅皮包裹作防辐射处理也并未对检测结果产生影响。

理论上来说,样品每次经过安检, X 射线安检仪都会对样品进行辐射, 古剂量会随着过安检次数增多而呈现变大的趋势。由于安检装置的 X 射线辐射剂量十分微小, 前人实验发现对于行李的累计剂量仅为 0.88 mSv·y^{-1[12]}, 而本次实验的五代样品古剂量达到了 5000 mGy 左右, 安检设备的辐照相对于古剂量微乎其微, 热释光仪本身也存在一定误差, 因而经过多次安检并没有影响瓷器的热释光年龄。根据以往实验, 清代晚期瓷器古剂量也有几百 mGy, 只有经过成千上万次的安检才会对测年结果产生影响, 因此, 笔者认为飞机场、高铁站等场所的安检装置一般不会干扰瓷器的热释光年龄, 瓷器在安检装置下可以安全通过。

表 1 安检辐射实验的古剂量和年代的测定结果

Tab. 1 Ancient dose and chronological results of security radiation experiments

		· ·	_
Samples	Number of times through security check/n	P(ancientdose)/mGy	A (thermoluminescence dating)/a
WD-1	1	4569	932
WD-2	2	5422	1335
WD-3	3	5017	1039
WD-4	4	5699	1163
WD-5	5	4336	885
WD-6	6	4991	1019
WD-7	7	4714	962
WD-8	8	4992	1019
WD-9	9	5536	1130
WD-10	10	5574	1138
WDQ-1	1	5042	1029
WDQ-2	5	4894	999
WDQ-3	10	5186	1058



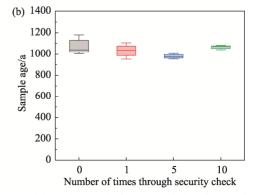


图 3 (a) 实验样品正常过安检次数与样品年代箱式图; (b) 实验样品在铅皮包裹下过安检次数与样品年代箱式图 Fig. 3 Numbers of normal security checks and sample ages and experimental (a) and experimental wrapped in lead skin (b)

2.2 XRF 中 X 射线辐射对热释光年龄的影响

实验测试结果如表 2 和图 4 显示,现代仿明样品的测定年代为 50~65 年,五代样品的测定年代为 951~1033 年,通过样品 110 ℃峰的释光曲线可以看出,样品的 110 ℃峰前剂量灵敏度非常高,释光曲线平滑并呈现正态分布,表明测试结果准确度较高。此外,为了排除偶然性因素的干扰,本次测试每件样品都分成了 3 组平行样进行测试,测试结果非常一致。

通常情况下,对古陶瓷进行 XRF 测试的 X 射线辐照时间是 200 s,实验中设置的辐照时间分别是 200 s、400 s、600 s。实验结果发现,样品的测年在经过 X 荧光光谱分析实验的辐照后并没有出现显著的变化,未出现瓷器样品的年龄随着辐照时间的增长而增大的情况。热释光本身对于瓷器胎体中的矿物如莫来石也会在加热过程中产生较强的波峰,对测年的结果也会产生一定的影响^[19],其测年结果也是在瓷器样品的合理误差范围内。从实验结果来看,XRF 中的 X 射线辐照的剂量是微弱的,在正常的瓷器测试时间内并不会产生很大的辐射剂量,因此,瓷器在 XRF 的 X 射线辐照下对于

瓷器的测年是不会产生影响的。

2.3 实验室人工辐照对热释光年龄的影响

本次实验通过热释光前剂量饱和指数法对现代仿明青花瓷样品的热释光年代进行测试,对样品的辐照时间与相对应的热释光年代做线性回归,如表3和图5显示。热释光年代与辐照时间呈线性关系。因此,可以通过一定的实验室辐照剂量来定量增大瓷器的热释光年龄。

此外,在 15 s、30 s、45 s 的辐照时间里,瓷器的古剂量大于人工辐照的剂量,而当辐照时间在 60 s 及以后,出现了瓷器的古剂量小于人工辐照的剂量的情况。热释光前剂量法测试的是混合胎体在 110 ℃的 TL 峰,可能由于瓷器中除石英以外的其他矿物具有一定的热释光性能,导致瓷器的热释光古剂量大于实验室剂量;而当辐照时间到达一定时间时(60 s),石英颗粒对于辐射的吸收会趋于饱和^[6],此时测得的瓷器古剂量会低于实验室辐射剂量。因此,辐射源辐照时间的长短对于瓷器古剂量的变化具有一定的影响,辐射时间过长(60 s 及以上)将会出现辐射衰退的节点,且辐照的时间越长,衰退越严重。

表 2 XRF 中 X 射线辐射实验的古剂量和年代的测定结果 Tab. 2 Paleodose and chronology of the X-ray radiation experiments with XRF

Specimens	Irradiation time/s	P (ancientdose)/mGy	A (thermoluminescence dating)/a
FM-7	200	319	65
FM-8	400	246	50
FM-9	600	283	58
WD-11	200	4660	951
WD-12	400	5061	1033
WD-13	600	5051	1031

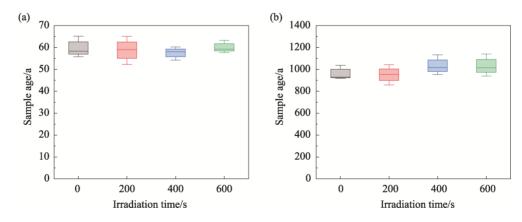


图 4 (a) 现代样品 X 射线辐照时间与辐照后年代箱式图; (b) 古代样品 X 射线辐照时间与辐照后年代箱式图 Fig. 4 X-ray irradiation times versus post-irradiation age: (a) modern sample and (b) ancient sample

表 3	实验室人工辐照实验的古剂量和年代的测定结果
Tab. 3 Paleodosago	and dating results of laboratory artificial irradiation experiments

Specimens	Irradiation time/s	P (ancientdose)/mGy	A (thermoluminescence dating)/a
FM-1	15	2304	470
FM-2	30	3414	697
FM-3	45	4288	875
FM-4	60	5549	1132
FM-5	75	6980	1347
FM-6	90	7840	1501

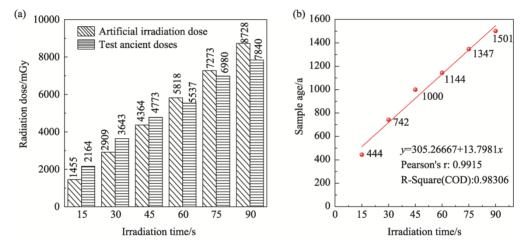


图 5 (a) 人工辐照剂量与古剂量对比柱状图; (b) 人工辐照时间 vs.古剂量散点图 Fig. 5 (a) Histogram of artificial irradiation dose vs. paleodose. (b) Scatterplot of artificial irradiation time vs. paleodose

3 结论

在生活环境中,古瓷器可能会接触到各种辐射源。通过上述实验,可以得出以下结论:

- (1) 高铁站等场所的安检装置不会对瓷器的年代产生影响,因而在过安检时,可以放心地将古瓷器通过安检装置检查,特别是对于较大的器物,不需要使用铅皮包裹。
- (2) XRF 作为古瓷器的无损分析方法是非常必要的,它对瓷器的断代研究不会产生负面影响,即 XRF 对于古瓷器的检测年龄变化是安全的。
- (3)人工辐照对瓷器年代的增长影响呈线性规律,实验发现,在 45 s~60 s 的辐照时间内,瓷器对实验室人工辐照的吸收开始衰退。在实验中,可以通过给定一个固定的实验室剂量定量增加瓷器的热释光年代。

参考文献:

[1] AITKEN M J. Thermoluminescence dating: Past progress and future trends [J]. Nuclear Tracks and Radiation Measurements,

- 1985, 10(1/2): 3-6.
- [2] WINTLE A G. Luminescence dating: Laboratory procedures and protocols [J]. Radiation Measurements, 1997, 27(5/6): 769–817.
- [3] MCKEEVER S W S, CHEN C Y, HALLIBURTON L E. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz [J]. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1985, 10(4/5/6): 489–495.
- [4] YANG X H, MCKEEVER S W S. Characterization of the pre-dose effect using ESR and TL [J]. International Journal of Radiation Applications & Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1988, 14(1): 75–79.
- [5] MCKEEVER S W S. Mechanisms of thermoluminescence production: Some problems and a few answers? [J]. International Journal of Radiation Applications & Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1991, 18(1): 5–12.
- [6] ZIMMERMAN D W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery* [J]. Archaeometry, 1971, 13(1): 29–52.
- [7] FLEMING S J. Thermoluminescenct dating: Refinement of the quartz inclusion method [J]. Archaeometry, 1970, 12(2): 133–143.

- [8] ONIYA E O, POLYMERIS G S, TSIRLIGANIS N C, et al. On the pre-dose sensitization of the various components of the LM-OSL signal of annealed quartz; comparison with the case of 110 °C TL peak [J]. Radiation Measurements, 2012, 47(9): 864–869.
- [9] BAILIFF I K. The pre-dose technique [J]. Radiation Measurements, 1994, 23(2/3): 471–479.
- [10] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 37909-2019, 古陶瓷热释光测定年代技术规范[S]. 北京:中国标准出版社,2019.
- [11] 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.
- [12] DALAH E, FAKHRY A, MUKHTAR A, et al. Reprint of 'Evaluation of scattered radiation emitted from X-ray security scanners on occupational dose to airport personnel' [J]. Radiation Physics & Chemistry, 2017, 135: 28–31.
- [13] 吴婧玮,夏君定,龚玉武. X 荧光成分分析实验对测量陶瓷器 热释光年代的影响研究[J]. 文物保护与考古科学,2012,24(S1):67-74.WU J W, XIA J D, GONG Y W. Sciences of Conservation and
- [14] AKÇA-ÖZALP S, PORTAKAL-UÇAR Z G, OĞLAKÇI M, et

Archaeology, 2012, 24(S1): 67-74.

- al. Characterization of thermoluminescence kinetic parameters of dolomite after exposure to β -radiation dose [J]. Journal of Luminescence, 2021, 240: 118427.
- [15] 陈铁梅. 定量考古学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [16] 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
 - XIA J D, WU J W, XIONG Y F, et al. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, 22(4): 35–41.
- [17] 王维达, 梁宝鎏, 夏君定, 等. 前剂量饱和指数法测定中国瓷器年代[J]. 核技术, 2001, 24(12): 996–1001.

 WANG W D, LIANG B L, XIA J D, et al. Nuclear Technique, 2001, 24(12): 996–1001.
- [18] 龚革联, 彭格林, 刘顺生. 长沙出土古代陶瓷器的热释光年 代[J]. 考古, 2003(11): 1051-1053. GONG G L, PENG G L, LIU S S. Archaeology, 2003(11): 1051-1053.
- [19] YANG B, LEUNG P L, TOWNSEND P D, et al. Studies on thermoluminescence and radioluminescence spectra of synthetic mullite [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 171(3): 414–416.

(编辑 梁华银)