

直接用热释光测定年代研究

王维达

周智新

(上海博物馆实验室)

(上海市工业卫生研究所)

我们在进行 TLD 测量考古标本内部 α 和 β 剂量的基础上^[1,2],研究了直接用热释光(TL)测定年代的新方法。因为目前世界上流行的热释光测定年代方法,实际上是一种剂量测定方法。所以这种方法还不能完全称热释光测定年代方法。即使所有剂量全部用 TLD 测量,其结果还是通过剂量计算年代^[3],而热释光测定年代中的剂量测量是非常复杂的问题,至今仍在国际上进行热烈的讨论^[4]。为此,我们旨在研究一种不用剂量直接用热释光测定年代的方法,本文就简要地介绍我们对这个研究的实验方法和结果。

一、实验原理

目前流行的热释光剂量测定年代方法已为大家所熟知。如果样品最后一次受热以来所累积的吸收剂量为 PD , 样品每年接受的吸收剂量为 D , 那么样品的年代 t 就可以用下式计算

$$t(Yr) = PD(rad)/D(rad/Yr), \quad (1)$$

直接用热释光测定年代方法,不需把测到的 TL 换算成样品的吸收剂量就能推算年代。设 TL_T 为样品受热以来累积的总热释光, TL_Y 为样品每年产生的热释光,则样品年代 t 就为

$$t = TL_T/TL_Y, \quad (2)$$

式中的 TL_Y 由三部份组成,即

$$TL_Y = TL_{\alpha Y} + TL_{\beta Y} + TL_{(\gamma+c)Y}, \quad (3)$$

$TL_{\alpha Y}$ 、 $TL_{\beta Y}$ 和 $TL_{(\gamma+c)Y}$ 分别为样品的 α 、 β 、 γ 和宇宙射线的年热释光。

二、年代测定实验

1. 测定年热释光 由于考古样品中天然矿物的 TL 灵敏度很低,用测定样品自然累积热释光的方法不可能测得样品的年热释光,须用一个灵敏度比天然矿物高 K 倍的热释光元件嵌入标本内部,与标本一起接受内外射线辐照,以它作为标本的受照代表(即它所接受的辐照与标本一样)。受照时间 T 后,取出元件测其热释光,此热释光的 K 分之一就为样品的热释光。

$$TL_{\text{样品} \cdot \text{年}} = TL_{\text{元件}}/K \cdot T, \quad (4)$$

在理论上,这样的代表是存在的,条件是其线度要比所有射线(α 、 β 和 γ)在其中的射程小,而且阻止本领与样品(粘土)相同。根据这二个条件,我们研制出线度为 $1-2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ 热释光元件^[5]。

实验时把12枚元件分成 A、B、C 三组,其中 A、B 二组按文献[2]方法嵌入样品之中, C 组元件以完全与 B 组元件相同的条件嵌入低放射性的 SiO_2 粉末之中(用以测量 γ 辐射本底热释光)。经过时间 T (大于一个月,保证样品中氡平衡)后分别测出三组元件的热释光 TL'_A 、 TL'_B 和 TL'_C , 并计算元件的 α 和 β 的热释光 TL'_α 和 TL'_β :

$$TL'_\alpha = (TL'_A - TL'_B) \times 2; \quad TL'_\beta = TL'_B - TL'_C, \quad (5)$$

本文 1982 年 12 月 27 日收到。

然后按公式(4)计算样品的 α 、 β 年热释光 $TL_{\alpha Y}$ 和 $TL_{\beta Y}$:

$$TL_{\alpha Y} = TL'_\alpha / (K_\alpha \cdot T); \quad TL_{\beta Y} = TL'_\beta / (K_\beta \cdot T), \quad (6)$$

其中 K_α 和 K_β 分别为元件 α 灵敏度归一于样品的 α 灵敏度和元件的 β 灵敏度归一于样品的 β 灵敏度。

样品总热释光中的 γ 和宇宙射线热释光由标本采集处的环境(来自土壤中的 γ 和空间宇宙射线)提供,因此它的年热释光也应到实地测量。把4枚热释光元件嵌在 SiO_2 粉末中,外用聚乙烯薄膜袋封装、掩埋在标本采集处,经过时间 T' ,取出元件测其热释光 $TL'_{\gamma+C}$,再按公式

$$TL_{(\gamma+C)Y} = TL'_{(\gamma+C)} / (K_\gamma \cdot T'), \quad (7)$$

计算环境的 γ 和宇宙射线年热释光 $TL_{(\gamma+C)Y}$, 其中 $K_\gamma = K_\beta$ 。

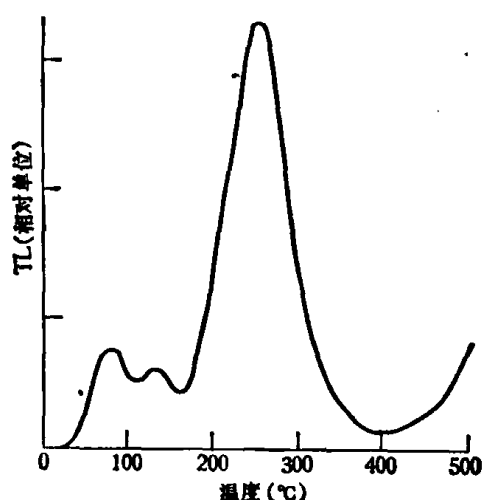


图1 $CaSO_4:Tm$ 元件的热释光曲线

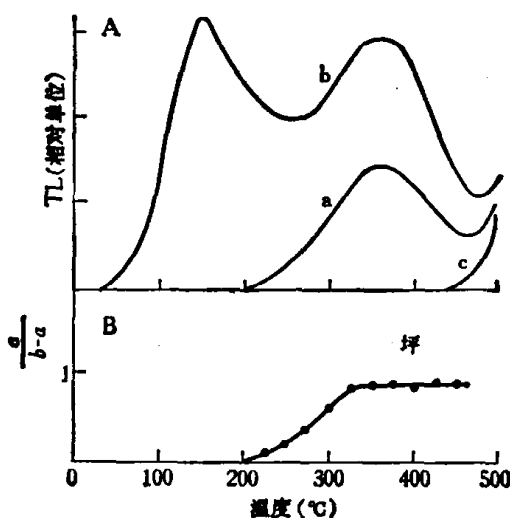


图2 陶片 SB2a2 的热释光曲线(A)和坪曲线(B)

$CaSO_4:Tm$ 的热释光曲线见图1。当加热速率为 $20^\circ C/sec$ (在氮气保护下)时,它有三个主要发光峰。特征发光峰为 $250^\circ C$, 我们测量对象是特征峰的发光强度,实际测量是记录 $200-300^\circ C$ 的发光积分量。

图2是陶器碎片 SB2a2 的热释光曲线(图2A)和坪曲线(图2B),其中 a 是自然 TL 曲线; b 是自然 TL 加实验室 β 辐照15分钟后的 TL 曲线; c 是热辐射本底。加热速率为 $20^\circ C/sec$, 氮流(含氧量小于 $5ppm$) 为 $3l/min$ 。图2B表明,从 $320^\circ C$ 左右开始,自然 TL 与实验室辐照 TL 的比值 $a/(b-a)$ 趋向稳定,出现了“坪”。坪表示陷阱所俘获的电子贮藏比较稳定,常温下的电子逃逸可以忽略,测定年代的热释光就取在坪区内(无坪的样品不能测年代)。我们用积分法计算坪区内的热释光量。

2. 测定元件的归一灵敏度 把考古标本轻缓地压碎,筛出直径数十微米以下的颗粒样品数百毫克,在蒸馏水中浮选,将其中 $3-8\mu m$ 颗粒沉积在19个 $\phi 16 \times 0.1mm$ 的银圆片上,干燥后分成甲、乙、丙三组备用。

(1) 元件 α 归一灵敏度求法。取乙组样品4个,用 α 源(^{210}Po)照射 t 时间,测出其平均热释光 TL_Z 。同时取甲组样品4个,测其平均热释光 $TL_{\#}$ 。再取4枚热释光元件,用同一 α 源和相同几何条件(元件也放在银圆片上)照射 t/n 时间,也测其热释光 TL''_α , 则元件的 α 归一灵敏度 K_α 即为

$$K_{\alpha} = \frac{TL''_{\alpha} / \frac{t}{n}}{(TL_Z - TL_{\text{甲}}) / t} = \frac{n \cdot TL''_{\alpha}}{TL_Z - TL_{\text{甲}}} \quad (8)$$

(2) 元件 β 归一灵敏度求法。取丙组样品4个,用 β 源($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$)照射 t' 时间,测出其平均热释光 $TL_{\text{丙}}$,再取4枚热释光元件,用同一 β 源在相同几何条件下(元件也放在银圆片上)照射 t'/m 时间,也测其热释光 TL''_{β} ,则元件的 β 归一灵敏度 K_{β} 即为

$$K_{\beta} = \frac{TL''_{\beta} / \frac{t'}{m}}{(TL_{\text{丙}} - TL_{\text{甲}}) / t'} = \frac{m \cdot TL''_{\beta}}{TL_{\text{丙}} - TL_{\text{甲}}} \quad (9)$$

3. 计算年代 将测得的各组热释光和元件的 α 及 β 归一灵敏度按公式(2)计算样品的年代。式(2)中 $TL_T - TL_{\text{甲}}$,

$$TL_Y = \frac{TL'_{\alpha Y}}{K_{\alpha} \cdot T} + \frac{TL'_{\beta Y}}{K_{\beta} \cdot T} + \frac{TL'_{(r+C)Y}}{K_r \cdot T'} \quad (10)$$

表1 陶片、砖瓦的热释光年代

实验室编号	标本来源	TL_T ($\times 10^3$)	Δ^* ($\times 10^3$)	TL_Y	TL 年代 (B. P.)	相应的 ^{14}C 年代 ^[3] (B. P.)
SB2a2	上海青浦崧泽 T4 下层	506	0	93.8	5390 $\pm$ 280	5230 $\pm$ 200(ZK-438-0)
SB2a3	同上	241	0	45.5	5330 $\pm$ 410	
SB37b	浙江余姚河姆渡	270	0	53.6	5040 $\pm$ 520	
SB37c	T225 (三) A	3850	0	646	5970 $\pm$ 450	5610 $\pm$ 80(BK78106)
SB38a		1606	70	320	5240 $\pm$ 380	5310 $\pm$ 90(BK78110)
SB43a	河姆渡 T225 (二) B	1065	14	234	4610 $\pm$ 250	5050 $\pm$ 100(BK75058)
SB25b	上海金山亭林上层	1438	99	527	2920 $\pm$ 160	
SB25c	同上	1168	0	379	3090 $\pm$ 270	3455 $\pm$ 105(ZK225)
SB1a4	陕西咸阳秦都(瓦)	241	0	113	2140 $\pm$ 180	2290 $\pm$ 80(ZK793)
SB41a	西晋大康六年墓砖	1764	408	1334	1630 $\pm$ 220	1690
SB6b3	河南安阳唐塔砖	417	0	336	1240 $\pm$ 120	1073~1362

* Δ 是自然累积 TL 的超线性修正值。

表2 元件的年热释光和归一灵敏度

实验室编号	$TL_Y (\times 10^3)$			K_{α}	K_{β}	坪 ($\approx ^\circ\text{C}$)	$\frac{W_w^*}{W_d}$
	α	β	$r + C$				
SB2a2	137	60.7	54.7	3720	1520	110	1.24
SB2a3	89.5	50.6	42.1	4348	2660	80	1.24
SB37b	212	56.0	37.9	6392	3440	50	1.11
SB37c	1830	63.4	32.7	3517	411.7	60	1.13
SB38a	166	51.8	29.9	854.4	449.8	60	1.15
SB43a	191	71.1	29.2	1007	641.5	50	1.11
SB25b	142	44.7	35.2	365.2	314.3	70	1.19
SB25c	134	37.3	33.3	539.1	319.4	80	1.23
SB1a4	146	60.6	53.4	2239	1645	40	1.19
SB41a	202	63.1	26.1	204.7	132.9	120	1.20
SB6b3	43.1	35.5	22.0	372.5	216.6	60	

* W_w 和 W_d 分别为标本潮湿和干燥时重量。

三、实验结果和讨论

表 1 和表 2 是 11 件我国古代遗址出土的陶器碎片和砖瓦标本用热释光直接测定年代的实验结果。年代测量误差为 $\pm 5.2-13\%$ 。

由于整个测定年代方法都是用热释光直接测量和计算,因此误差主要来自热释光测量。

表 3 热释光年代的测量误差

测量误差 $\sigma(\%)$	引起有关参数误差 $\sigma(\%)$		年热释光 TL_Y 误差 $\sigma(\%)$	年代 A 误差 $\sigma(\%)$
$TL_{\text{甲}}$ 0.5~5	$TL_{\alpha Y}$ 2.2~16 $TL_{\beta Y}$ 2.2~16	$TL_{\alpha Y}$ 3.2~19 $TL_{\beta Y}$ 3.2~19	1.9~11	2.0~12
TL_Z 0.5~5				
$TL_{\text{丙}}$ 0.5~5				
TL'_A 1~7				
TL'_B 1~7	K_{α} 2.3~11 K_{β} 2.3~11	$TL_{(\gamma+C)Y}$ 2.5~12		
TL'_C 1~7				
TL''_{α} 2				
TL''_{β} 2				
$TL'_{\gamma+C}$ 1~5				

样品热释光 $TL_{\text{甲}}$ 、 TL_Z 和 $TL_{\text{丙}}$ 的测量误差均为 0.5—5%；三组元件的热释光 TL'_A 、 TL'_B 和 TL'_C 的测量误差均为 1—7%；元件辐照实验室 α 和 β 的热释光 TL''_{α} 和 TL''_{β} 可以测得比较精确,误差约 2%；元件 γ 和宇宙射线的热释光测量误差一般为 1—5%。在运算中,误差经过传递和迭加,最后得到的年代误差为 2—12% (见表 3)。至于年代的准确度,除了测量误差外,还需考虑一些其他复杂因素,如自然热释光的不规则衰退,超线性现象,标本出土处的环境因气候条件变化引起热释光波动等因素,都会对年代产生一定的误差。为此,我们将可以修正的误差,如自然热释光的超线性影响、地下水对热释光的衰减作用都进行了修正(具体修正方法因不属本文主题,不在此赘述,只将修正结果包含在表 1 和表 2 的有关数据中)。但气候等自然条件在历史上发生更为复杂的变化所造成的影响,对每一个具体样品来说是很难估计的,也无法修正,对此,我们只能与相应的 ^{14}C 年代或考古学考证的年代作比较,从比较结果来看总误差小于 10% (见表 1)。

直接用热释光测定年代方法与一般热释光剂量方法相比,主要优点是 (1) 不需要标定 β 源和 α 源的辐照剂量率; (2) 不需要测量和计算任何辐照剂量,从而使实验方法简化,费用大为降低; (3) 可以减少由剂量测量和计算过程中引起的误差,有利于提高年代测定的准确性。

参 考 文 献

- [1] 王维达,科学通报,27(1982),18: 1139.
- [2] 王维达,周智新,科学通报,28(1983),11: 699.
- [3] Wang Weida (王维达) & Zhou Zhixing (周智新), *Archaeometry*, 25 (1983), 2: 99.
- [4] Precott, J. R. et al., Hütt, G. et al., Wu, S. et al., Coedicke, C. et al., Murray, A. S., Bowman, S. G. E., Carrievau, G. W., Bailiff, I. K., Valladas, G., *Proceeding of the Second Specialist Seminar on Thermoluminescence Dating, PACT J.*, 6 (1982), 17, 27, 37, 45, 53, 61, 67, 72, 77.
- [5] 周智新等,第一次辐射剂量防护会议论文选编,原子能出版社,1982, 82.
- [6] 中国社会科学院考古研究所实验室,考古,2(1979), 89; 考古, 4(1981), 363. 北京大学历史系考古专业碳 14 实验室,文物, 12 (1979), 81.