

X射线荧光光谱分析在考古中应用现状和展望

朱 剑¹, 毛振伟¹, 张仕定²

1. 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026

2. 中国科学技术大学理化中心, 安徽 合肥 230026

摘 要 叙述了 X 射线荧光光谱分析在文物的鉴定、断代、产地及其矿料来源分析、制作工艺和保护等考古研究中的应用现状, 指出目前研究工作中亟待解决的一些问题, 并展望了 XRF 技术在考古中的应用前景和发展方向, 意在提请 X 射线荧光光谱分析和考古工作者的注意, 共同推动 X 射线荧光光谱分析在考古研究中的应用向纵深发展, 为我国的考古事业做出更大的贡献。

主题词 X 射线荧光光谱; 科技考古

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)12-2341-05

引 言

自 1948 年第一台用 X 光管的商品型 X 射线荧光光谱仪问世以来, X 射线荧光光谱分析技术发展迅速, 现已成为国际标准 (ISO) 分析方法之一。它具有制样简单、可测元素范围广、分析速度快、测试准确可靠、可同时测多个元素、不破坏样品、检出限可达 10^{-6} 等优点, 已广泛地应用于各个领域。在工业上使用它进行生产的自动化控制和产品质量检测。国内外已经利用它作了许多考古研究。由于它是非破坏性分析, 分析成本又低, 特别受到考古工作者的青睐。

考古学是一门“研究人类过去的物质文化”的科学, 是“研究如何发现和获取古代人类遗留的实物遗存, 以及如何通过这些实物来了解人类社会历史的学科”^[1]。研究的对象是人类过去遗留下来的、存在于空间的一切东西, 即所谓“遗存”(包括遗址和遗物)。研究的目的是研究人类的历史。考古学是以过去的人物、事物、实物为研究对象, 通过研究来认识人类的出现、生存、活动的规律, 从而系统地描述出人类社会发展的进程。研究的范围: 时间上, 地球上人类的产生到现在; 空间上, 地球上人类曾经居住或活动过的地方。

到 20 世纪中期出现了一个新的考古学派, 形成了一门新的学科, 那就是“科技考古学”。科技考古学就是利用自然科学和考古学的理论、方法和手段, 分析研究古代实物遗存, 获取丰富的“潜”信息, 以探索人与自然的关系以及古代人类社会历史的科学^[2]。科技考古学就是用现代的科学技术

方法来研究考古学的问题。这样将研究的对象带进了实验室, 出现了 Archaeometry(考古测定)一词。实验室考古就是用仪器和设备对遗存进行分析, 获得充分客观的数据和资料, 并以此为依据, 结合考古学背景, 作出分析和判断, 来认识过去的人类社会发展。

早在 20 世纪 50 年代中期, 英国牛津大学就建立了考古研究室, 该研究室中就有 X 射线荧光分析技术。一般认为, 国际上一些先进国家应用 X 射线荧光进行文物考古研究始于 20 世纪 50 年代末到 60 年代初。此后 50 多年的时间内, X 射线荧光分析技术在考古中的应用得到了迅速的发展。我国的 X 射线光谱分析起步较晚, 直到 20 世纪 50 年代后期, 才在仪器的制造、应用分析等方面开始研究工作。而对考古样品的分析研究, 则始于 20 世纪 70 年代。此后, 发展迅速, 特别是在陶瓷考古方面, 已经做了大量的工作, 如对宋代五大名窑之一的汝瓷烧制工艺的研究; 又如 XRF 在建立中国古陶瓷成分数据库方面的应用等等。这些工作说明了 X 射线荧光分析技术在我国考古中的丰富实践和丰硕成果, 并成为现代科技手段在考古中一个极为重要的应用。

1 X 射线荧光光谱分析在考古研究中的应用

在考古研究中, X 射线荧光光谱分析主要是测定古物中的成分, 从而达到各种分析目的, 进而推断和判断当时的人类社会文化。X 射线荧光光谱分析在考古学中主要应用有鉴定古物的年代、真伪、产地、制作工艺以及如何进行文物保护。

收稿日期: 2005-10-26, 修订日期: 2006-01-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10135050), 中国科学院知识创新工程项目(KJ CX-No4)和教育部“985 工程”项目(985-2-201)资助

作者简介: 朱 剑, 1975 年生, 中国科学技术大学科技史与科技考古系博士研究生

1.1 文物的鉴定

文物的鉴定包括两个内容,一是鉴定文物的材质,有些文物用肉眼就可以分辨,是陶器还是青铜器;有些文物用肉眼就不好分辨,有时为一件文物是什么材质的,考古学家们争论不休。如安徽东至发现的南宋关子钞版,当时有人认为是铁的,经 X 射线荧光分析是铅^[3];再如,汉代白金三品,有人认为是银的,有人认为是锡铅合金,有人还从合金的组成上推断是锡,经 X 射线荧光分析,结果是铅;再如,蚁鼻钱,是先秦楚国的货币,又叫鬼脸钱,由于是春秋、战国时期的,很多考古学家理所当然地认为是青铜器,经 X 射线荧光分析,虽然也是铜锡铅合金,但有的含铅量达 70%~80%,有的含锡量达 68%,含铜量超过 50%的,17 个样品中只有 3 枚,这说明蚁鼻钱的配料没有统一的规定,将它归纳到青铜类显然是不妥的^[4]。二是鉴定真伪,真的与假的,虽然在外表上一样,但在成分上存在着区别。如汝官瓷与仿汝瓷,虽然现代仿汝瓷可以以假乱真,但成分上有区别,X 射线荧光光谱图是不一样的,有的仿汝瓷含锌量高,有的仿汝瓷含锡量高,古代的成分含量现代人是烧不出来的。再如银元,真的是银,假的是白铜。古代的金、银器与现代的也不一样。古代的内杂质较多,现代的较纯。再如古画,古代用的颜料与现代的是不一样的,美国曾对迭戈在 1658 年画的奥地利的玛丽安娜皇后的油画进行鉴定,用 X 射线荧光分析了画中的白色颜料,用的是铅白和石膏,证明此画是真的,因为 1870 年以后油画的白色颜料只用钛白了^[5]。

1.2 文物的断代

同一类型的古物,各朝代在制作工艺和配料上是不一样的,反映到成分上是有区别的,可以利用 X 射线荧光分析进行文物的断代。例如铜镜,汉代普遍使用高锡含铅的青铜镜,唐代在青铜镜中大量加入铅,宋代青铜镜中含铅量极高,达 30%以上,并开始加入锌,元以后大量使用白铜镜,明中期后使用黄铜镜,通过 X 射线荧光分析就可以推断它们的年代^[5]。陶瓷也是一样,如景德镇的瓷器,瓷胎的主要成分在各朝代是有区别,唐代 SiO_2 的含量在 75%以上, Al_2O_3 的含量在 20%以下;宋元明, SiO_2 的含量在 70%以上, Al_2O_3 的含量在 20%左右;清代, SiO_2 小于 70%, Al_2O_3 大于 20%^[5]。

温睿等用同步辐射 X 射线荧光光谱分析了明朝景德镇官窑青花瓷釉的成分,从青花图纹中的 Fe/Mn, K/Ca 和 Ti/Zn 值来判断明朝各代青花瓷器。

在恒定的自然环境中,实物自身的变化如果是有规律的,也可以作为时代的标尺。例如骨骼中的铀(U)含量是随时间的增长而增加,用 X 射线荧光测定骸骨中的含铀量,就可以确定其时代。

用 X 射线荧光分析技术来确定文物的成分,根据文物的成分来断代,此工作比较艰巨,需要建立各类文物的数据库,要测试大量样品,获得大量的数据。有了数据库,被测试物的测试数据与数据库中的数据对照,就可断代了。例如,在西伯利亚和阿拉斯加之间的圣罗伦司岛上曾发现了青铜盔甲,经 X 射线荧光分析,其成分与十九世纪船上用的青铜器一致,说明其是相当晚的东西,经判断是与爱斯基摩人通商

的船只带到岛上的^[5]。

1.3 文物产地及其矿料来源分析

时空框架的建立是考古学的基础,断代测年是古代遗存提供时间标尺,文物产地及其矿料来源是为古代遗存提供空间坐标。文物的成分与其制作时间、地点存在着一定的关系。文物通过 X 射线荧光分析可知其成分,经聚类分析和其他方法的旁证,可确定其产地及其矿料来源。这可为研究先民迁移路线和各种文化之间的关系,提供有意义的信息。

德国的拉德肯(Rathgen)实验室用 X 射线荧光光谱分析了尼罗河流域的古陶器,发现一般低质产品各地都有出产,而高质量产品,则来自于位于尼罗河中部地底比斯几个中心产地^[5]。

朱守梅等用 X 射线荧光光谱分析了一批南宋低岭头越窑青瓷的胎和釉的成分,并与北宋汝瓷和寺龙口传统越窑瓷的数据比较。结果表明南宋低岭头窑所烧的青瓷器的胎是用当地南方瓷石作原料的,为就地取材;而釉的成分与汝瓷釉相近,是借用了北方汝瓷釉的配方。因而烧制出与传统越窑风格相去甚远、而与汝瓷外观颇类似的低岭头窑仿汝瓷类型的产品。这说明南宋低岭头窑在汝瓷技术南传过程中很可能起了承前启后的作用。

毛振伟等人用 X 射线荧光光谱分析了距今 7 000~9 000 年贾湖遗址出土的绿松石成分,经聚类分析,发现这些绿松石来源于同一矿区^[6]。

1.4 制作工艺的研究

通过对文物的 X 射线荧光光谱分析,可得到文物的成分,从成分上推断当时的制作工艺。例如,埃及第五或第六王朝时期的 2 个“银面”花瓶,过去推测,认为是表面含锑(Sb)所致的。经 X 射线荧光分析,得知这种花瓶的“银面”是由于表面含砷(As)所致,从而推测是在铜(Cu)表层上涂一层氧化砷(As_2O_5),加铺炭末烧红,砷被还原渗入表面,冷却后抛光就成了“银面”^[5]。

隋朝敦煌莫高窟佛像上的涂金粉,经 X 射线荧光分析,发现铅(Pb)的含量是金(Au)的 4 倍多,而表面呈金色,涂层极薄。从而推测,在佛像上先涂铅粉再涂金粉,这样可以节省金的用量^[7]。

汝瓷在釉胎之间,用肉眼和实体显微镜可以明显地看到一个中间层,而偏光显微镜和扫描电镜看不到,通过对汝瓷从釉到胎成分的同步辐射和能量色散 X 射线荧光扫描分析,发现在釉胎之间的确存在一个中间层,且各元素浓度从釉到胎是连续变化的。从而推测,汝瓷的烧制工艺是二次烧成的,釉胎间的中间层是在瓷胎经素烧、上釉后,在再烧制过程中瓷釉成玻璃态而渗入瓷胎表面而形成的。由于中间层中的釉是玻璃态,故在实体显微镜可以明显地看到汝瓷釉胎间的中间层,而偏光显微镜和扫描电镜下却看不到^[8,9]。

1.5 文物保护的研究

文物保护是研究人类文化遗产质变规律,从而研究如何对抗自然界对文物产生破坏的科学。文物保护研究的内容主要有:(1)研究文物材料的成分和结构。分析文物材料的成分和结构,查明各类质地材料的损坏过程和机理,探索各种材料的质变规律,从而设法对抗质变来保护文物。(2)研究

文物的地下埋葬环境。文物保护好坏与它在地下环境有直接关系。地下环境包括水文地质条件。有些文物在地下保护很好,掌握了它的地下环境,就可以在地面上创造类似地下条件来保护它。(3)研究文物地上保存的最佳环境。文物保存的最佳环境的研究是当今国内外研究文物保护的热点。不同质地的文物对环境有不同的要求,如果在环境上能满足,将大大延长其寿命。(4)研究文物的保养技术。对已经损坏的文物,希望能恢复它的原貌,如果做不到这一点,也必须保持它的现状,因而要针对不同文物采取不同的保护措施,这是目前文物保护的重点内容。(5)研究文物保护修复的传统技术^[10]。任何一门科学都是在继承前人成果的基础上发展起来的。我国古代劳动人民积累了许多行之有效的文物保护技术,这些都需要很好地地去发掘、继承和改进,更好地为保护文物服务。

文物保护离不开 X 射线荧光分析,首先要分析文物的成分,确定文物的材质;在查明文物损坏的过程和机理时,要分析文物材料变质产物的成分;保护得如何,也要通过 X 射线荧光分析来观察文物的成分有无变化。在研究文物在地下埋葬环境时,地下水和文物周围的土壤的成分也要靠 X 射线荧光分析来确定。在研究文物包护的最佳环境时,要用 X 射线荧光技术分析文物周围大气中的气溶胶和化学污染物。因此,X 射线荧光分析是文物保护工作的“眼睛”。

X 射线荧光光谱分析在考古中还有许多应用。例如,对古钱币的分析,可以得到当时的政治、经济、财政、冶炼和铸造技术的信息。可以说,X 射线荧光分析的各种仪器和技术都可以在考古研究中得到应用,X 射线荧光分析技术是科技考古学中一个极为重要的、不可缺少的手段。

2 X 射线荧光光谱分析在考古中应用展望和存在的问题

今后,X 射线荧光光谱分析在考古中应用会越来越重要,越来越重要,主要是向以下几个方面发展。

2.1 文物的无损鉴定

我国历史悠久,文物品种众多,文物数量庞大,除了历代流传下来大量的传世品,地下出土物亦层出不穷。然而因文物在漫长的自然和历史的发展变化过程中,有的文物会发生这样那样的变化,甚至出现难识庐山真面目,造成难于识别其年代与价值。加上历史上乃至当代,都有一些人出于各种动机,有的以牟取暴利为目的,有的以非牟取暴利为目的而为赏赐、赠送、观赏、纪念、展览等需要,对古代文物制作了大量复制品或伪品,真真假假,鱼目混珠。为了保护祖国的文物,研究各类文物的演变规律,所以,必须对它的制作年代和真伪及其艺术水平进行分析、辨别。

目前文物鉴定的方法主要是靠“眼学”和现代科学技术。“眼学”就是借考古和实践经验,用目测、手模等方法来鉴定文物,这种方法难免有主观的因素。采用现代科学技术方法进行文物鉴定常见的是文物的成分分析和年代测定。文物鉴定的要求必须是非破坏性的,X 射线荧光光谱分析正好能满足

此要求。遗憾的是,目前不管是波长色散型 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)还是能量色散型 X 射线荧光光谱仪(EDXRF),样品室都太小。虽然有的 EDXRF 样品室较大,但直径也只有 30 余厘米,深度 20~30 cm,稍大一些的文物就无法无损鉴定;而 WDXRF 只能无损分析一些古钱币和小的古玉器;同步辐射 X 射线荧光光谱仪(SRXRF)目前也只能在空气中测定,也不能完全满足文物的鉴定。其次是标样问题,各种文物的标样目前还缺乏,也可以讲还没有。还有各种文物的 XRF 测定的成分数据库尚未建立。

2.2 面扫描和线扫描分析

随着微区 X 射线荧光光谱分析技术的出现到逐渐成熟,目前 EDXRF 探针最小照射面的直径为 40 μm ,WDXRF 探针最小照射面的直径为 250 μm ,SRXRF 探针最小照射面积的为 10 μm $\times$ 10 μm ,使得对物体表面或断面进行面扫描和线扫描分析成为可能,并日益受到重视。扫描技术可以在很小区域内观察元素丰度的变化,在科技考古中是非常有用的。例如,杨益民等^[11]用 SRXRF 探针技术对明代宣德时期景德镇官窑青花瓷釉面作了局部面扫描分析,作了 13 个元素峰面积的三维变化图,发现 Cr, Mn 和 Fe 三者变化趋势十分接近,黄色斑点与此 3 个元素有关。这对研究进口青料形成黄色斑点的机理提供了有用的信息。同样可对青铜器的剖面进行面扫描和线扫描分析,根据 Cu, Sn 和 Pb 分布情况来探讨其铸造工艺。凌雪等^[12]也曾对唐代早期白瓷进行过 EDXRF 线扫描分析。

2.3 微区分析

文物特性的研究,目前已经从宏观发展到微观,文物的微结构和微区的成分分析已经成为科技考古的焦点。例如,有些瓷釉是分相析晶釉,迫切需要 2 个液相和析晶中的成分,这对研究成釉的机理和釉的呈色原因至关重要。李伟东等^[13]用透射电镜上带的能量色散电子探针分析了邛崃窑青瓷釉中孤立相和连续相的成分,孤立液滴相富含 Si,连续相富含 Ca, Mg; 少量的杂质 P, Ti 和 Fe 也富集在连续相中,起促进分相的作用;Al 抑制分相,避免粗大分相的形成。再如,古青铜器中有铅相,铜锡的 α 相、 δ 相、 $(\alpha + \delta)$ 相、 $(\delta + (\alpha + \delta))$ 相,分析每个相中成分,可研究各个相形成的机理。目前常规的 XRF 还不能达到 μm 数量级的微区分析。

2.4 化学态分析

在古陶瓷研究中,色釉瓷呈色机理的研究,一直是古陶瓷家和考古学家关注焦点。影响釉色最关键的因素是致色元素及其烧成工艺。目前,瓷釉呈色机制的探索主要基于呈色元素的分析,基本上属于化学元素层次的分析,而实际上,致色元素的价态与瓷釉呈色机制的关系更为密切。李国霞等^[14]研究汝瓷着色机理时发现,釉中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值决定汝瓷釉的颜色,比值在 1.92~2.13,釉色的主波长在 600~570 nm,釉呈豆绿色;比值在 2.72~3.18,釉色的主波长在 540~520 nm,釉呈粉青色;比值在 3.35~3.65,釉色的主波长在 490~430 nm,釉呈天青色。随着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值的增大,釉色由豆绿色向天青色变化。古陶瓷研究学者们还发现烧制气氛决定铁的价态,从 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值上可以推测瓷器是在氧化气氛还是还原气氛中烧制的,以及气氛的程

度^[14]。目前测定 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值是采用穆斯堡尔谱等方法^[15]。

早在 20 世纪 20 年代,人们就发现元素特征 X 射线谱线受该元素化学态(价态、配位、化学键)的影响。原子的内层电子能级产生微小变化时,特征 X 射线荧光光谱的谱线位置、谱线形状和相对强度等也会发生变化,这些变化可提供元素化学态信息。若利用 X 射线荧光光谱的化学态分析功能,可以在无损或少损坏样品的情况下,对古陶瓷的瓷釉进行呈色元素的价态分析,这对古陶瓷的呈色机制研究以及与之相关的古陶瓷烧制工艺探索,具有十分重要的现实意义。

2.5 轻元素分析

考古文物除了无机物就是有机物,如竹木漆器、纸张、皮革、皮毛、丝麻棉织品、古生物遗存等等,都是有机物。对这些有机遗存的科学分析是考古研究中一个不可缺少的领域。例如分析骨骼中的氟(F)和氮(N)含量,可以对人和动物

的遗骨进行断代,因为骨骼中的含氟量随时代的增长而增长,含氮量随时代的增长而减少。竹木漆器、古纸张、古字画的鉴定和保护,古皮革、古皮毛、古丝麻棉织品、古生物骨骼等有机文物的保护,都要进行成分分析。新型的 X 射线荧光光谱仪已经可以分析 F, O, N, C, B 和 Be 等轻元素,但方法还处于探索阶段,还未在考古领域得到有效的应用。其在考古中的使用和研究将有非常广阔的空间。

我国历史悠久,文化发达著称于世,保存和出土文物、珍品极为丰富,而且还在不断地发掘出来。X 射线荧光光谱分析技术非常适合于考古研究中的无损分析。以上系作者对 X 射线荧光光谱分析在考古中应用现状和展望的一些粗浅看法,意在提请 X 射线荧光光谱分析和考古工作者的注意,推动 X 射线荧光光谱分析在考古研究中的应用向纵深发展,为我国的考古事业做出更大的贡献。

参 考 文 献

- [1] YAN Wen-ming(严文明). *Analects of Archaeology*, Vol. (科技考古论丛). Hefei: University of Science and Technology of China Press(合肥:中国科学技术大学出版社), 2003.
- [2] WANG Chang-sui(王昌燧). *Analects of Archaeology*, Vol. (科技考古论丛). Hefei: University of Science and Technology of China Press(合肥:中国科学技术大学出版社), 2003.
- [3] MAO Zhen-wei, SHI Ji-long, FENG Min(毛振伟,施继龙,冯敏). The Printing Plate for Paper Money "Guan Zi" Found in Dong Zhi and the Paper Moneys of Two Song Dynasty(东至于钞版暨两宋纸币). Hefei: Huangshan Shushe Press(合肥:黄山书社), 2005.
- [4] MAO Zhen-wei, ZHANG Bing-lun, CHI Jin-qi, et al(毛振伟,张秉伦,池锦祺,等). *Analects of Archaeology*(科技考古论丛). Hefei: University of Science and Technology of China Press(合肥:中国科学技术大学出版社), 1991.
- [5] ZHANG Ri-qing, QU Chang-zhi, CAI Lian-zhen(张日清,曲长芝,蔡莲珍). *Archaeology and Relic*(考古与文物), 1982, 3: 105.
- [6] MAO Zhen-wei, FENG Min, ZHANG Shi-ding, et al(毛振伟,冯敏,张仕定,等). *Huaxia Archaeology*(华夏考古), 2005, 1: 55.
- [7] MAO Zhen-wei, CHEN Shun-xi, WANG Jin-yu(毛振伟,陈顺喜,王进玉). *Analects of the 6th X-ray Fluorescence Conference of China*(第六届全国 X 射线分析学术会议文集), 1995. H-2-1.
- [8] ZHU Jian, MAO Zhen-wei, YANG Yi-min, et al(朱剑,毛振伟,杨益民,等). *Nuclear Techniques*(核技术), 2002, 25(10): 853.
- [9] Leung P L, MAO Zhenwei, Li Mike, et al. *Science in China*(Series B), 2003, 46(5): 465.
- [10] SHAN Wei(单玮). *Analects of Archaeology*, Vol. (科技考古论丛). Hefei: University of Science and Technology of China Press(合肥:中国科学技术大学出版社), 2003.
- [11] YAN Yi-min, FENG Min, ZHU Jian, et al(杨益民,冯敏,朱剑,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 902.
- [12] LING Xue, MAO Zhen-wei, FENG Min, et al(凌雪,毛振伟,冯敏,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1145.
- [13] LI Wei-dong, WU Jun, LI Jia-zhi, et al(李伟东,吴隽,李家治,等). *ISAC '02(2002 古陶瓷科学技术国际讨论会)*. Shanghai: Science and Technology Literature Press(上海:上海科学技术文献出版社), 2002.
- [14] LI Guo-xia, YANG Lei, ZHAO Wei-juan, et al(李国霞,杨雷,赵维娟,等). *ISAC '02(2002 古陶瓷科学技术国际讨论会)*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Press(上海:上海科学技术文献出版社), 2002.

X-Ray Fluorescence Analysis in Archaeometry : Application and Expectation

ZHU Jian¹, MAO Zhen-wei¹, ZHANG Shi-ding²

1. Department of Science History and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract This article describes the applications of X-ray fluorescence in archaeology research, including the appraisal, dating, provenance and mine material origin analysis of cultural relic, the study of manufacturing technics and production of cultural relic, etc. It also suggests some expectation and problems, in order to draw attention of X-ray fluorescence analysts and archaeologists, promote the in-depth development of X-ray fluorescence analysis application in archaeology research, and further make more contributions to Chinese archaeology research.

Keywords X-ray fluorescence spectrum; Archaeometry

(Received Oct. 26, 2005; accepted Jan. 23, 2006)