

# 古代陶器成分分析及展望<sup>\*</sup>

◆ 朱 剑

(中国科学技术大学科技史与科技考古系)

◆ 王慧聪

(中国科学技术大学科技史与科技考古系)

**摘 要:** 化学组成分析是陶器研究中,应用最深入、最广泛的科学手段。历史上,成分分析是最早介入考古的技术手段,在科技考古发生和发展的过程中,始终扮演着重要的角色。鉴于成分分析的重要性,且其方法众多、应用广泛,因此本文对一些常用方法的基本原理、分析特点进行了梳理总结,并对不同技术之间的特点和优势进行了对比。在此基础上,本文对考古研究中成分分析中需要关心的问题进行了阐述,进而对其在古代陶器分析中的一些未来方向和发展前景进行了展望。

**关键词:** 陶器;成分分析;科学技术史;科技考古

**中图分类号:** K876.3 **文献标志码:** A

**Abstract:** Chemical component analysis is the most widely and deeply applied scientific method in terms of pottery research. Historically, the component analysis is regarded as the earliest technical method used in archaeology, which played a vital role in the occurrence and development of archaeometry. In light of the importance of the component analysis, and its various methods and wide applications, this essay will summarize the basic principles and analysis characteristics of some commonly used methods. In addition, this essay will compare the characteristics and advantages of different technologies. Apart from that, this essay expresses the issues that need to be considered of the component analysis in archaeological research, and then make a forward insight of future directions and developing prospects for the analysis of ancient pottery as well.

**Keywords:** pottery; component analysis; history of science and technology; Archaeometry

## 一、成分分析发展历程

成分分析历史悠久,是最早应用于考古的科学技术。现如今,伴随着科技考古发展,成分分析愈发重要,甚至成为科技考古研究的首要或主要

手段。早在18世纪末,“分析化学之父”德国化学家克拉普罗特(M.H.Klaproth)即开始尝试运用化学方法分析古代遗迹,他分析了希腊、罗马古钱币成分,认为其主要成分是铜合金<sup>①</sup>。Klaproth是第一个对文物进行分析的化学家,学界公认他的

<sup>\*</sup> 基金项目: 本文获国家重点研发计划(项目编号: 2023YFF0906400)、教育部人文社会科学研究项目(项目编号: 19YJAZH130)资助。

首次尝试开创了科技考古的先河。随后, Klaproth对提庇留大帝(Emperor Tiberius)遗址出土的罗马玻璃的主要成分进行近乎完整的分析, 指出成分分析结果可以说明玻璃呈现不同颜色的原因, 颜色差异是由于含铜、铁等金属元素造成的。此时化学元素周期表还没有被发现, 开展的很多工作都是在寻找新元素, 文物的分析只是尝试的一个方面。19世纪初, 英国化学家戴维(Humphry Davy)发现新元素碱金属和碱土金属, 并于1820年当选英国皇家学会会长, 他的工作为分析化学、无机化学、电化学的发展奠定基础。Davy曾运用湿化学方法分析了罗马提图斯遗址出土的陶器外层红色颜料的成分, 结果表明颜料主要成分是铅的红色氧化物<sup>②</sup>。Davy更是英国物理学家、化学家法拉第(Michael Faraday)的伯乐, 他将Faraday招收到皇家研究院做他的实验室助理, 从此开启了Faraday传奇科学研究生涯。

在Davy影响下, 法拉第亦涉足这一领域。19世纪30到40年代, 法拉第(Michael Faraday)对萨里郡尤厄尔出土的罗马釉面陶器进行分析, 发现釉主要是铅基的<sup>③</sup>, 提供了罗马陶器使用铅釉的第一个证据, 推翻了过往的认识, 为成分分析对历史研究的贡献提供了依据。1842年, 德国化学家Göbel运用成分分析方法对俄罗斯波罗的海各省出土的古代铜制品进行检测, 并与已知的罗马史前铜制品进行比较, 发现二者具有相似的化学组成, 认为两地可能存在贸易往来。1964年, 美国俄亥俄州立大学化学系教授Earle R. Caley发表文章《Analysis of Ancient Metals》, 在文中提出硬币材质与经济状况密切相关, 根据硬币的纯度和重量, 推断古代社会生活情态。虽然此时成分分析仍主要用于鉴定文物材质, 但Caley的研究首次表明, 化学组成可以与历史事件建立某种潜在的联系。原料成分配比与年代有关, 因此通过成分判断材质的同时, 对文物进行断代、分期或真伪鉴定等潜在应用逐渐被认识和开发出来。

20世纪40年代后, 随着二战结束, 一些新的科学技术获得突破, 成分分析进入爆发式大发展

时期。科学家可以更精准、更全面获取物质成分信息, 考古学亦从中获益, 从古代遗迹中提取信息的能力得到迅速提高。20世纪50年代中期, 美国核物理学家奥本海默(J.R. Oppenheimer)建议应用中子活化技术检测微量、痕量元素, 可开展古陶瓷产地研究。随后, 多德森(R.W. Dodson)和塞勒(E.V. Sayre)在美国布鲁克海文实验室, 运用中子活化技术对地中海地区陶片的化学组成进行分析, 推断陶器产地, 并指出不同地区的陶片成分有明显差异<sup>④</sup>, 可据此开展核技术考古应用相关研究。到了20世纪60—70年代, 在美国国家实验室(布鲁克海文国家实验室和劳伦斯伯克利国家实验室)、主要的博物馆(包括大英博物馆和史密森学会)和大学(密歇根大学、曼彻斯特大学、希伯来大学和多伦多大学)中逐步建立专门的中子活化实验室<sup>⑤</sup>。

与此同时, X射线荧光光谱、等离子体发射光谱等成分分析方法亦纷纷应用于考古研究。1895年伦琴(Wilhelm Konrad Röntgen)首次发现X射线, 1913年英国物理学家莫塞莱(H.G. Moseley)发现元素X射线特征波长倒数的平方根与原子序数成正比, 奠定了X射线光谱定性和定量分析的基础。1948年, 美国人弗利德曼(Friedman.H)和伯克利(Birks L S)最先研发出波长色散X射线荧光光谱仪。而能量色散X射线荧光光谱仪则出现较晚, 直到1969年Birks研制出第一台能量色散X射线荧光光谱仪。20世纪50年代中期, 在爱德华(Edward Hall)等人带领下, 牛津大学建立考古学与艺术史实验室(Research laboratory for Archaeology and the History of Art, RLAHA)。RLAHA是最早开展科技考古研究的实验室, 它的建立也标志着科技考古正式成为考古学中的一门分支科学。X射线荧光光谱分析首次应用于考古研究, 不久牛津大学创办了国际科技考古权威期刊《Archaeometry》。到20世纪60年代, 英国人格雷菲尔德(Greenfield)和美国人法塞尔(V.A. Fassel)开展等离子体用于光谱分析的研究, 开创了电感耦合等离子体在原子光谱分析的

应用历史。80年代初,电感耦合等离子体与质谱分析设备进行联用,极大地增强了电感耦合等离子体技术在微量、痕量元素方面的检测能力,成为元素成分分析的一项重要技术,并广泛应用于文物的成分分析<sup>⑥</sup>。

20世纪40年代以后,产地研究成为古陶器研究中的主要研究方向。早在19世纪中叶,奥地利学者沃赛尔(J.E.Wocel)就提出类似现代“产地研究”概念。他认为文物成分与制作年代和产地有关<sup>⑦</sup>,建议分析原料和文物成分的相关性,判断原料来源。1869年,法国人方奇(M.Fonque)测定了圣陶里地区出土陶器的成分<sup>⑧</sup>,与粘土成分对比,判断陶器产地。1895年,美国人理查兹(Theodore William Richards<sup>⑨</sup>)应波士顿艺术博物馆之邀,测定雅典古陶器成分,认为这批陶器烧制于古雅典城。Richard提出了最早的文物产地研究思路。他指出,样品群中,如果各样品的同一元素含量集中在一个狭窄的范围内,则预示着它们来自有限的地理源;建立相当规模的“数据库”,将待分析样品群的测试值与之比较,是系统研究文物产地的前提<sup>⑩</sup>。1928年,美国人谢泼德(Anna O.Shepard)<sup>⑪</sup>注意到实验室技术、产地和分类间相互关系,她将化学、矿物学与陶器外形特征信息结合,建立新的陶器分类方法<sup>⑫</sup>。但总体来看,这一时期产地研究多零星个案分析,不成体系。

分析技术的进步和产地研究的需求,使得科学家们可以使用更为精密和多样化的手段对文物进行科学研究,因此大批核物理学家、化学家投身于此,对古陶瓷产地等问题产生了极大的牵引作用,再配合新考古学思想的产生发展,使得自然科学技术在考古学上广泛应用,共同引领考古学研究方向的变化。1977年,美国科学家韦根(Weigand)、哈伯特(G.Harbottle)和塞勒(Sayre)在系统总结过往工作的基础上,撰文提出产地假说,指出无论原料是否经历了再加工的过程,都必然带有产地信息。在这之后,产地研究在方法和理论上都进入成熟阶段,获得了广泛的

认可。可以说,考古学的内在需求和以测年技术、成分分析技术为标志的现代科技的深层次介入,拓展了考古学研究的领域,大幅度加深了考古学研究的深度,提升了考古学研究准确度和科学化程度。考古学从一门大致上描述性的学科发展为更加严谨的探索性学科,科技考古成为重要研究方向和内容。

我国考古的科技应用起步较早,与国际几乎同步,且始于古代陶器研究。陶瓷器的发明和制作是中华文明的重要组成部分,制作工艺发达、出土数量多,使得我国陶瓷科技考古具有独特的科研优势<sup>⑬</sup>。早在20世纪20年代初,一批具有国际视野的学者纷纷提出在考古研究中加入科技手段。李济学问基础渊深博大,跨学科多领域综合贯通。他在古器物考古研究中引入成分分析等自然科学方法,主导了中国现代考古学的产生和发展<sup>⑭</sup>。20世纪20年代末,周仁在国内开创了陶瓷科技考古的先河<sup>⑮</sup>。周仁、张福康等人利用光谱、湿化学等技术,率先对新石器时代和殷周时代陶器进行化学成分研究<sup>⑯</sup>。20世纪50年代以来,夏鼐促进中国自然科学与考古学相结合,与周仁一起对考古发掘出土的陶片、瓷片进行科学分析,提供科学性的技术鉴定。在夏鼐先生的极力推动下,当时自然科学手段在考古中的应用范围已经涉及<sup>14</sup>C测年、热释光测年等年代学研究,以及陶瓷、青铜器等器物的物质结构和化学成分分析等<sup>⑰</sup>。20世纪90年代,中国陶器成分分析获得大踏步式发展,取得了一系列成果。邱平<sup>⑱</sup>等人利用等离子体发射光谱,对舞阳贾湖遗址出土古陶样品进行了常、微量、痕量元素的测试分析,这一工作指出了产地研究探索古代社会结构研究的可能性,具有十分重要的开拓意义。其他一些进展有:李虎侯<sup>⑲</sup>运用中子活化分析对龙泉窑、钧窑等瓷片中的微量元素含量进行检测,指出成分和含量有明显的地域特色,为陶瓷产地研究提供了科学依据;池锦祺<sup>⑳</sup>等人先后运用岩相分析、中子活化等技术测试了花厅遗址出土古陶器的微量、痕量元素,用多元统计方法处理数据,对其进行产地分析;徐安武<sup>㉑</sup>等人运用岩相

鉴定分析及等离子体发射光谱法,对蒙城尉迟寺遗址出土的大汶口文化大口尊陶器的矿物稀土元素进行了分析研究,进而探讨了陶器的产地及古文化交流概况;王增林<sup>②</sup>等人运用中子活化技术对山东龙山文化遗址出土的25个陶器样品进行成分检测,判断陶器产地,结果表明部分出土陶器原料来源广泛,产地多元,可能是该地区文化交流频繁造成的。

纵观历史,随着科技手段的进步,成分分析已经从文物材质鉴定逐渐演变成为产地研究乃至社会结构分析等内容的重要研究手段。简单来说,成分分析在陶器研究中的主要应用有:判断陶器产地及矿料来源,建立古代遗迹遗物的空间坐标;推测制作工艺,研究陶器材料的成分和结构,摸索材料的质变规律,对出土陶器进行有针对性的保护修复;由于各个时期原料配比不同,可借助成分区分同类型陶器,用于文物断代和真伪鉴定等等<sup>③</sup>。

## 二、成分测定方法及过程

陶瓷科技考古应用的自然科学方法有测试方法和统计分析方法。测试方法又可分为成分分析、同位素分析和结构分析等。目前成分分析方法使用得最多,相对而言也更为成熟<sup>④</sup>。成分分析方法多样,早期湿化学法等传统成分分析方法已不再使用,目前常用的方法有X射线荧光光谱分析(X-Ray Fluorescence Spectrum, XRF)、电感耦合等离子体光谱分析(Inductively Coupled Plasma, ICP)、中子活化技术(Neutron Activation Analysis, NAA)等。

XRF是一种光谱分析方法,其利用原子内某些电子吸收能量后被逐出,形成电子空穴,外层电子跃迁填补空穴,从而产生受激原子的次级X射线(X射线荧光, X-ray Fluorescence)。因X射线荧光的能量和波长是特征性的,可据此判断样品中元素种类。ICP技术是以ICP等离子炬作为激发光源,根据分析原理可分为发射光谱(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer,

ICP-AES)和质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)两大类。NAA是一种核分析方法,将样品放在中子源中照射,活化分析产生放射性同位素,根据不同放射性同位素的半衰期和它发出的 $\gamma$ 射线能量、强度不同,鉴定样品中核素种类和含量。

成分分析方法众多,从用户角度考虑,既不能陷入具体而繁琐的技术细节,忽视了研究目的,也不应只关注结论,不关心数据的获取与解读。考古工作者应将关注重点放在以下三个内容:测试方法的选择、样品的采取与制备、数据处理与释读。在清晰认识研究目的的前提下,选择合适的方法,获得解释性强的结果。下面围绕XRF、ICP、NAA三种主要技术对以上内容做简要介绍。

### (一) 测试方法的选择

陶器中的化学成分,可简单分为主量元素和微量元素。陶器主量元素有Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ti、Mn、Fe等,微量元素Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Pb、Rb、Sr、Y、Zr、Nb等,痕量元素Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce及稀土元素等。用户应根据研究目的,选择合适的测试手段。需要注意的是,主量、微量的概念是相对的,因研究对象的不同而有所差异<sup>⑤</sup>。

XRF是对文物进行成分分析和化学态研究的重要方法,一般用于主量元素分析,其检出限为PPM级,测量精度在5%~10%,需要注意的是测量精度与使用者的操作技术水平密切相关。按激发、色散和探测方法的不同,XRF可分为波长色散X射线荧光光谱法(Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WD-XRF)和能量色散X射线荧光光谱法(Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, ED-XRF)。与经典化学分析方法相比,XRF制样简单,能够同时测定样品中全部主量元素。

对于大部分元素来说,NAA、ICP检出限能达到PPb级,ICP-MS甚至能达到PPT级,因此NAA、ICP一般用于微量、痕量元素分析。在陶器



制作过程中,微量元素难以人为控制,故认为微量元素分析在陶器产地研究中可发挥更大作用。20世纪70年代,NAA和ICP的优势对比曾引发激烈争论<sup>⑥</sup>。近年来这些争论大大减少,人们已经认识到两种方法侧重不同,选择恰当的方法,测定更多的元素或同位素有利于对结果判断。NAA是最早运用于产地研究的方法,使用较为广泛,可同时给出样品中30多种微量、痕量元素含量,测定范围较广,对样品要求低,检测成本低,但对一些重元素、部分稀土元素无法分析<sup>⑦</sup>。对大部分元素来说NAA精度较高,但也因元素而异,比如运用NAA技术测铅、铜等元素含量就十分困难,只有当样品中含量极少时才能使用,铅也常被用作屏蔽辐射的材料。对于ICP技术,ICP-AES和ICP-MS在分析原理上差别较大,但都具有准确度高、可进行全元素分析等特点,但二者都对样品制备有较高的要求,特别是ICP-MS测试条件和成本远高于NAA。因此在具体操作中,选择何种手段需要受到研究目的和分析成本等多种因素影响。

## (二) 样品的采取与制备

制样是陶器成分分析中至关重要的一步。制样方法多种多样,样品的选择与研究目的有关,不同样品的采取、制备方法也有所差异。要全面考虑文物材料性质、保存状态、文物保护要求、分析仪器技术特点等因素,选择合适的制样方法。考古工作者要避免“送样”检测中,由于技术人员不了解研究目的,从而运用不恰当的技术手段分析文物样品,造成不必要误差或样品的损坏。

在陶器成分分析中,无论使用哪种分析手段,粉末法制样都是最常用的制样方法或最基本的处理过程。随着科技手段的进步,仪器检出微量、痕量元素的水平逐渐提高,因此对样品磨碎处理有了更高的要求。如何保证粉末化过程不引入污染元素,保证样品的均匀性以及获得精准的数据、实验的可重复性等都是样品处理中必须面对的问题,也是评估实验室数据质量的重要依据。

ED-XRF对被分析样品的形状、大小和材料均没有特殊要求。对于一般的完整陶器能直接进行

分析,被测样品在测量前后,无论其化学成分、形态和质量等都保持不变,避免了对珍贵文物的破坏,是目前最主要使用的无损技术。WD-XRF一般不能直接测量,需要将样品磨成粉末。样品的制备常用粉末压片法和熔融玻璃片法。粉末压片法将干燥样品粉碎混匀后,直接加压成型,或加入黏结剂衬底、混匀后,采用圆环法或模具法加压成型。其优点是制样简便快捷。与松散的样品相比,粉末样品压片能减少表面效应,提高分析精度。熔融玻璃片法应用于XRF中已超过50年,是一种可靠而成熟的制样方法<sup>⑧</sup>。其是把磨碎的样品粉末与熔剂按一定比例混合,在高温下共熔,使样品与熔剂形成均匀的玻璃体,玻璃熔片可长期保存、重复检测。该法完全消除了矿物效应和粒度效应,具有极高的置信度。

无论使用ICP-AES还是ICP-MS测定陶器成分,样品都需化学前处理。制样时需将固体样品磨碎后加酸或碱消解,采用反应釜烘箱加热加压(默认190℃/8h)溶解,待测元素需完全溶于溶液中,转化成液体样品。常用溶剂有浓硝酸、浓盐酸、氢氟酸、高氯酸、浓硫酸等。由于各个样品化学成分不同,配制溶液时溶剂溶质的选择和比例仅能依靠研究人员自己摸索,对化学前处理要求较高,因此流程复杂,制样难度大。但其耗样量少,没有基体效应,对微量、痕量元素的检出能力好,数据精度较高等突出优点,所以该法仍被诸多分析实验室采用。

NAA制样流程较为固定,标准化程度高,样品无须化学前处理,对操作人员要求不高,因此不同实验室数据可比性、共享性较强。利用NAA测定陶器成分,制样时一般先用金刚砂或碳化钨牙钻,磨去待测样品的内外表层,再将样品表面用去离子水和毛刷清洗干净后,加入足够量的无水酒精,置于超声波清洗机清洗,以去除埋藏环境对样品的污染。样品清洗后,切割适量样品,用玛瑙研钵小心粉碎、磨细,使其粒度约为200目左右,再封装、送检<sup>⑨</sup>。过往NAA在考古学上的应用,主要集中于对古陶瓷和石器样品的分析。

但是NAA需要辐射中子源,核安全问题一直是国际社会所关心的问题,因此近些年国际上出于安全考虑,一些反应堆相继关闭服务,目前可以提供测试服务的实验室较少。

### (三) 数据处理与释读

陶器成分分析研究中,运用自然科学手段分析检测成分组成只是工作的第一步,如何把隐藏在一大堆看似杂乱无章的数字中的信息提炼出来,并对其进行阐述与解释至关重要。

20世纪70年代以来,使用多元统计方法处理数据已经很普遍,其中聚类分析(Cluster Analysis, CA)、主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、判别分析(Discriminant Analysis, DA)都是常见的方法。PCA是考察多个变量间相关性的一种多元统计方法,基本思想是通过降维,既简化工作量,又尽可能多地保留原始信息<sup>⑧</sup>。陶器成分数据分析,一般情况下前三个主成分基本能包含全部测量变量指标所代表的信息,用这几个主成分在二维或三维坐标系画散点图。相邻的点具有相同或相似的属性(元素组成等),即可把样品规律直观表现出来。CA是将相似样品分类的过程。DA是多元统计分析中用于判断未知样品所属类别的分析方法。根据已知属性(年代或产地)的样本数据建立判别函数,然后再把未知样品的各观测量代入判别函数,确定其类别。我们运用现代科技手段对陶器进行分析测定,就是判别分析的过程<sup>⑨</sup>。

实验中分析误差是无法避免的,只能尽量将误差减少到最低限度。误差来源于采样制备过程、不适当的仪器或数学模型使用等。如在数据处理中,加入元素比值图、对数比率等方法,有效减少分析误差。国内外一些学者对这一方面进行了较为深入的探讨。香港大学艾奇逊(Aitchison)教授开展成分数据统计分析研究,摸索出一套“成分数据的对数比统计分析法”<sup>⑩</sup>。M.J. Baxter和C.C. Beardah<sup>⑪</sup>等人用样品中成分含量对数比率,区分成分类型。随后,M.J. Baxter等人分析了対数比率法在考古研究中没有广泛应用的原因,他

们认为需在必要情况下使用加权对数比率分析数据,并对数据统计方法进行优化,开发新统计软件数据库,将传统多元统计方法与对数比率相结合,用户根据自身需要选择合适的数据处理方法<sup>⑫</sup>。

目前一般用已商业化的SPSS、SAS等软件对数据进行统计分析。虽然数据分析过程依赖成熟软件,但成分分析所得数据只是样品涵盖信息中有限的一部分,用户在拿到检测数据后不可盲目相信,不能依靠单一数据进行简单的解读。成分分析不能解决所有的问题,解决问题不仅需要完整的系统逻辑,还应与其他信息相结合,比如文化特征、羼和料、物理性能等,最终获得可靠推论。

## 三、未来展望

成分分析作为陶器研究中应用最广泛的科学手段,已取得巨大成就。进入21世纪,科技发展态势迅猛,仪器技术发展日新月异,由于文物的稀缺性和不可再生性,科技考古重点围绕无损和微区概念,对科技手段进行改良。当前的发展趋势和动态大概有以下几个方面:

### (一) 应用精细化、技术专业

成分分析在将近一个世纪的历史长河中发展成熟,现在正向着应用精细化,技术专业方向发展。

应用精细化主要体现在微区微量和线、面扫描技术的普及。激光技术问世以后,利用激光进行固体进样的定性定量分析就受到人们的关注。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS)在科技考古上的应用逐渐普及开来,它利用激光束聚集于样品表面使之融蚀气化,并通过载气将样品微粒载入等离子体中电离,因此其无需对样品消解,降低了对文物的破坏,基本可以做到微损<sup>⑬</sup>,是微区分析的前沿领域<sup>⑭</sup>。此外,微束X射线荧光、电子激发X射线光谱仪等设备光束束径亦已经降低到微米( $\mu$ )级,可实现较高的空间分辨率。因古陶器不同部位成

分的不均匀性,运用以上技术可对古陶器局部有针对性地分析检测,对陶器的不同组分,如釉和料、粘土相、陶衣等进行单独成分检测。随着技术手段的发展,陶器微小区域分析、表面残留物分析成为可能。尤为值得一提的是,目前利用同步辐射大科学装置,通过其优良特性发展的同步辐射X射线荧光分析(Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence, SR-XRF),可获得微米级尺度的定量分析结果,绝对检出限可达 $1 \times 10^{-15} \text{g}$ ,在主量、微量元素分析中均有较好的表现,并且获得较多的应用<sup>③7</sup>。

现在,商业设备直接集成线、面扫描功能,给出直观的分析结果。运用激光探针,采用全景图技术完成样品全貌的拍摄,实现样品的精确定位,对选择区域进行面扫描分析<sup>③8</sup>,得到样品表面成分分布情况,极大地方便用户使用。研制专门线、面扫描分析技术仪器,对材料关键位置进行分析,已经成为国内外研究的热点。

技术专业化主要体现在标准参考物的建立。以往古陶瓷研究一直使用地质标样,缺乏专门的陶瓷测试标准参考物与测试标准方法,而使用地质粉末标样校准陶瓷固体样品,其分析结果存在问题,因此建立古陶瓷标样势在必行。针对不同分析方法建立不同的陶瓷标准样品和技术规范,对建立识别产地、年代和真伪的量化科学标准具有重要意义,也使得行业技术专业化程度逐渐加深。20世纪末,中国科学院上海硅酸盐研究所开始对古陶瓷X荧光分析测试用标准进行研究,并建立了古陶瓷化学组成数据库<sup>③9</sup>。2000年,设计配套了一套13件古陶瓷烧结的标准物质,具有开创意义。2019年,中国科学院高能核物理研究所(前硅酸盐实验室)公布实施了《古陶瓷中子活化分析技术规范》,成为目前古陶瓷鉴定行业的国家标准。明确规定了古陶瓷化学元素组成中子活化分析测量过程中的技术要求,适用于古陶瓷化学元素组成的定量测量,系统收集了十几个典型名窑发掘出土的陶瓷样品7000余件<sup>④0</sup>,建立古陶瓷瓷胎、瓷釉和色料中主量、微量成分的参考

标准数据库,更好地掌握不同时代、类型的古陶瓷成分内在变化规律,实现古陶瓷的断源断代和高技术仿品的识别。同期,复旦大学现代物理研究所起草《古陶瓷化学组成无损检测PIXE分析技术规范》,规定了适用于古陶瓷化学元素组成的无损检测过程中质子激发X射线荧光分析技术的要求。

在未来,技术专业化会更加凸显,不同技术方法都将形成更加系统和完整的分析流程与标准操作,随着技术的发展,从业人员专业化程度增加,数据在可信度和可比性等方面将取得积极的进步。

## (二) 仪器便携化

众所周知文物是不可再生的历史文化资源,在文物保护或科技考古研究中应避免人为的破坏。长期以来研究人员受仪器限制,对不可移动文物只能进行有损的成分检测。随着国家和社会民众对文物愈发重视,文物无损检测需求凸显,便携式分析仪器应运而生。

以便携式X射线荧光光谱仪(Portable X-Ray Fluorescence, PXRF)为例。PXRF在文物保护方面已经有了广泛的应用,一些珍贵文物无法带回实验室,需要原址进行科学分析,这就要求分析仪器必须可以移动。PXRF的使用,不仅避免了取样对文物造成破坏,也从根本上防止了运输过程中发生安全问题。张文元<sup>④1</sup>等人利用PXRF分析莫高窟洞窟中壁画颜料的主要元素,进而推测所用材料,在研究过程中,凸显了PXRF的便携、原位、无损等优点。

在田野调查中,PXRF也发挥了巨大作用。以往考古田野调查以勘探为主,PXRF则较多应用在地质领域,现在PXRF在考古工作中的使用正逐渐被重视起来。PXRF技术的普及,大大改善了田野工作面貌。当遗址出土文物数量较多时,利用PXRF对文物成分进行初步判断,筛选出典型样品带回实验室做进一步的精确检测,既减少了工作量,又获得可靠数据,使得结论更加准确。

AARON N S<sup>④2</sup>等出版专著收录了PXRF分析考



古和艺术品的研究实例,肯定了PXRF的应用价值。Alice Hunt<sup>⑧</sup>等人评估了PXRF用于陶瓷成分分析时的优势和局限性,提出了校准方式。有关中国古陶瓷研究,可利用PXRF分析釉层的微量元素,不仅可以做到无损、原位分析,保证珍贵馆藏文物的可测量性;并且测试周期短、成本低,使得对遗址出土瓷片进行全覆盖测量成为可能,保证了采集数据的完整性与可靠性。PXRF在古陶瓷产地研究理论中的可行性与科学性,必然会对未来学科发展产生革命性影响。

远距离分析(Remote Analysis)也是仪器便携化发展的另一种形式。远距离意味着不仅能实现对不能近距离接触的文物(石窟、壁画等)进行准确的分析测定;还能做到实时监控,评估环境因素对文物保护的影响。目前技术尚处于开发阶段,仅有少量案例,还没有广泛应用于考古研究,但未来在考古领域有巨大的发展潜力。

便携式仪器还有很多需要完善提高的技术问题,比如仪器准确度、精确度相对较低等<sup>⑨</sup>,但毫无疑问的是便携设备已经给科技考古带来新的发展潜力。现在,便携化越来越受到重视,对此进行开发的厂商也开始增多,相信未来会成为一个主要发展趋势。

### (三) 仪器联用功能一体化

用户根据研究需要,选择合适的成分测定方法。随着科技的进步,已经出现将两种及以上分析方法结合的新型联用仪器,此种仪器结合了多种仪器优势于一体,扩大了各自使用范围。目前,文物成分分析无损或微损是重要发展趋势,也正是联用仪器最突出的优势。研究人员利用最少的样品同时做多种分析检测,一次性获取多方面、各层次的信息,实现“原位”分析,多种测量都基于同一位置同一样品,这对于陶器这种非均匀质的样品研究是非常重要的,所得结果也更加合理、准确。

在新兴的联用设备中,使用范围最广泛的是能谱与电镜的联用,并发展出扫描电子显微镜-能谱仪(Scanning Electronic Microscopy- Energy

Dispersive Spectrometer, SEM-EDS)和电子探针(Electron Probe Microanalysis, EPMA)两个方向。SEM-EDS从名称上就可以获知,其可对材料同时进行微区形貌观察和成分分析。EPMA实质上是X射线光谱分析和电子显微镜两种仪器的组合。该法加强了荧光微区定量分析功能,可对样品中微小区域( $\mu$ 级)的化学组成进行定性定量分析,也可以进行点、线、面扫描分析。总之,二者功能虽相近但侧重不同。SEM-EDS侧重于成像,定量分析相对较弱,而EPMA在与标样校准后定性定量分析准确度相对较高。其他仪器联用也包括X射线荧光光谱分析、俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, AES)、X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)的结合。如XPS-AES联用能得到更准确地定性定量分析结果。之前提到的LA-ICP-MS,是ICP与激光剥蚀技术联用,它能同时提供微观的物质结构、化学成分及其他变化信息,提高原来技术分析水平,实现了微区微量的功能。

现在,科技手段都在朝着准确、高效方向发展,成分分析作为科技考古研究中的首要内容,未来其他技术与成分分析的结合会更为紧密,与成分分析设备联用会越来越普遍。结构成分一体化的仪器有望成为新一代科技分析仪器,它的出现有十分重要的实践意义。

## 四、结语

现代中国考古学奠基人夏鼐先生在20世纪80年代初提出,要借用多种自然科学的方法和技术开展考古学研究<sup>⑩</sup>。他曾指出,“考古学研究的遗迹、遗物等实物资料多埋没在地下,必须经过科学的调查发掘,才能被系统地、完整地揭示和收集。考古学上的有些问题是需要请科技史专家或科技专家帮助我们解决的。”

从历史回溯来看,成分分析作为最早使用的科技方法,随着考古的发展,对考古研究的作用越来越被重视。成分分析已经成为考古学研究中的常识性方法,完全融入考古研究中。无论是基础



的材质鉴定, 文物保护还是产地研究, 都有其身影。陶器研究也只是成分分析应用的一个方面, 还有其他广泛的运用空间。科技考古作为传统考古技术的新兴产物, 已经催生了考古学的一次技术变革。在学术大融合的21世纪, 任何学科都不能孤立地发展, 单打独斗必然阻碍进步。考古学家应该客观地评估技术的使用, 辩证理性地对待分析结果。在关注自然科学手段的同时重视考古学背景, 以考古学思想为指导, 把握好二者之间的关系, 综合分析得出可靠结论。

**致谢:** 本文承蒙北京科技大学陈坤龙教授、首都师范大学王涛副教授热情相助, 在此表示衷心感谢。

#### 注 释:

- ① Michael D. Glascock. *Compositional Analysis in Archaeology*. Oxford Handbooks Online, 2016.
- ② Reesjones S G. Early experiments in pigment Anaylsis. *Studies in Conservation*, Vol.35, No.2, pp.93-101, 1990; Edwards H G M. *Raman spectroscopy of inorganic materials in art and archaeology: spectroscopic analysis of historical mysteries*. RSC Publishing. 2009.
- ③ Gabriel Moshenska, Gabriel Moshenska. Michael Faraday's Contributions to Archaeological Chemistry. *Ambix*, Vol.62, No.3, pp.266-286, 2015.
- ④ Harbottle G. Activation analysis in archaeology. *Radiochemistry*, Vol.3, pp.33-72, 1976; Sayre E.V, Dodson R.W. Neutron Activation Study of Mediterranean Potsherds. *Amer.J.Archaeol*, Vol.61, pp.35-41, 1957.
- ⑤ Michael D. Glascock. *Compositional Analysis in Archaeology*. Oxford Handbooks Online, 2016.
- ⑥ 王小如:《电感耦合等离子体质谱应用实例》, 化学工业出版社, 2005年。
- ⑦ 吴隽、李家治、吴瑞:《EDXRF在古陶瓷断源断代无损分析中的应用》, 中国硅酸盐学会中国科学院编:《古陶瓷科学技术2005年国际讨论会论文集》, 上海科学技术文献出版社, 2005年, 第502~507页。
- ⑧ Fouque, M., *Revus des Deux Mondes*. 1869, 83, 923.
- ⑨ Forbes, G. Theodore William Richards (1868-1928). *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, Vol.64, No.12, pp.538-547, 1930.
- ⑩ Richards, T. W. The composition of Athenian pottery.

*Journal of the American Chemical Society*, Vol.17, pp.152-154, 1895.

⑪ Morris, E. Anna O. Shepard, 1903-1973. *American Antiquity*, Vol.39, No.3, pp.448-451, 1974.

⑫ 徐安武:《古陶与古玉产地的初步研究》, 中国科学技术大学博士学位论文, 1998年。

⑬ 王昌燧:《蓬勃发展的科技考古学》,《中国科学基金》2009年第3期。

⑭ 博思源、陈北辰:《李济何以成为中国考古学之父》,《书城》2010年第6期。

⑮ 李家治:《中国古陶瓷科学技术研究主要成就》,《硅酸盐通报》1985年第5期。

⑯ 周仁、张福康、郑永圃:《我国黄河流域新石器时代和殷周时代制陶工艺的科学总结》,《考古学报》1964年第1期。

⑰ 袁靖:《夏鼐先生与中国科技考古——读〈夏鼐文集〉有感》,《南方文物》2010年第4期。

⑱ 邱平、王昌燧、张居中:《贾湖遗址出土古陶产地的初步研究》,《东南文化》2000年第11期。

⑲ 李虎侯:《堆中子活化分析研究古瓷》,《核技术》1985年第6期。

⑳ 徐安武、王昌燧、池锦祺等:《新沂县花厅遗址出土古陶器产地的INAA研究》,《核技术》1997年第12期。

㉑ 徐安武、杨晓勇、林辉等:《安徽蒙城尉迟寺遗址大口尊古陶器的稀土元素地球化学研究》,《稀土》1999年第3期。

㉒ 王增林、梁中合、袁靖等:《山东地区龙山文化陶器的中子活化分析与研究》,《考古》2003年第10期。

㉓ 朱剑、毛振伟、张仕定:《X射线荧光光谱分析在考古中应用现状和展望》,《光谱学与光谱分析》2006年第12期。

㉔ 朱剑:《商周原始瓷产地研究》, 中国科学技术大学博士学位论文, 2006年。

㉕ 李清临:《古陶产地研究的现状与展望》,《华夏考古》2011年第1期。

㉖ Wilson L, Pollard AM. The provenance hypothesis. In: Brothwell DR, Pollard AM (eds) *Handbook of archaeological sciences*. Wiley & Sons, Chichester, 2001.

㉗ 冯锡璋、孙兆祥、金昱泰等:《稀土元素的组合中子活化分析实验》,《北京师范大学学报》(自然科学版) 1985年第3期。

㉘ 朱剑、毛振伟、毛振伟等:《古陶瓷的XRF熔融玻璃片法测定》,《中国科学技术大学学报》2006年第10期。

㉙ 李清临:《古陶产地研究的现状与展望》,《华夏考古》2011年第1期。

㉚ Davis J C. Statistics and Data Analysis in Geology. *Biometrics*, Vol.44, No.3, pp.526-527, 1988.

㉛ 方开泰:《实用多元统计分析》, 华东师范大学出版

(下转第270页)

③ 周琚:《科技考古视野下长沙博物馆藏战国至汉代玻璃器》,《美成在久》2022年第4期。

④ 赵瑞廷:《湖南出土战国玻璃器科学研究》,《中国古玉无损科技检测与研究》,科学出版社,2018年,第38~48页。

⑤ 徐州博物馆、南京大学历史学系考古专业编著:《徐州北洞山西汉楚王墓》,文物出版社,2003年,第204~207页。

⑥ 河南省文物考古研究院、中国科学院上海光学精密机械研究所编著:《璆琳琅玕——河南古代玉器和玻璃器的科学研究》,大象出版社,2021年,第608、618页。

⑦ 李青会、张斌、干福熹等:《一批中国南方出土古玻璃的化学成分的PIXE分析结果》,干福熹主编:《中国南方古玻璃研究——2002年南宁中国南方古玻璃研讨会论文集》,上海科学技术出版社,2003年,第76~84页。

⑧ 刘明琼:《贵州省博物馆馆藏玻璃器略述》,干福

熹主编:《中国南方古玻璃研究——2002年南宁中国南方古玻璃研讨会论文集》,上海科学技术出版社,2003年,第37~40页。

⑨ 熊昭明、李青会著:《广西出土汉代玻璃器的考古学与科技研究》,文物出版社,2011年,第155页。

⑩ 刘念、崔剑锋、姜晓晨阳:《新疆古代玻璃的发现与科技研究》,《西域研究》2023年第4期。

⑪ 赵德云:《珠饰反映的两汉时期两广沿海和西南地区交通》,香港城市大学中国文化中心编:《九州学林(2011·春季)》,上海人民出版社,2012年,第32~60页。

⑫ 崔剑锋、杨勇、朱忠华等:《云南陆良县薛官堡墓地出土汉代玻璃珠的分析与研究》,《考古》2016年第2期。

(责任编辑:龙雨瑶)

(上接第204页)

社,1989年,第291~321页。

③ 周蒂:《成分数据的对数比统计方法简介》,《地质科技情报》1988年第2期。

④ Baxter M J, Freestone I C. Log-ratio compositional data analysis in archaeometry, *Archaeometry*, Vol.48, No.3, pp.511-531, 2006.

⑤ Beardah C C., Baxter M J. *An R Library for Compositional Data Analysis in Archaeometry*, 2005; Baxter M J, Beardah C C, Cool H E M, et al. Compositional data analysis in archaeometry. *Archaeometry*, Vol.48, No.3, pp.511-531, 2006; Baxter M J. A Review of Supervised and Unsupervised Pattern Recognition in Archaeometry. *Archaeometry*, Vol.48, No.4, pp.671-694, 2006.

⑥ Speakman R J, Neff H, Glascock M D, et al. Characterization of Archaeological Materials by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *ACS Symposium Series*, Vol.831, pp.48-63, 2002; Guillon M, Heinrich C A. Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas. *JAAS (Journal of Analytical Atomic Spectrometry)*, Vol.22, pp.1488-1498, 2007.

⑦ 罗彦、胡圣虹、刘勇胜等:《激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析新进展》,《分析化学》2001年第11期。

⑧ Knöchel, Petersen W, Tolkiehn G. X-ray fluorescence spectrometry with synchrotron radiation. *Analytica Chimica Acta*, Vol.173, No.JUL, pp.105-116, 1985; Swanston T, Varney T, Coulthard I, et al. Element localization in archaeological bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence: identification of biogenic

uptake. *Journal of Archaeological Science*, Vol.39, No.7, pp.2409-2413, 2012.

⑨ 陈启蒙:《激光探针技术面扫描分析软件设计与实现》,华中科技大学硕士学位论文,2015年。

⑩ 罗宏杰、吴隽、李家治:《科学技术在中国古陶瓷研究中的应用——浅谈中国科学院上海硅酸盐研究所的古陶瓷研究工作》,故宫博物院古陶瓷研究中心编:《故宫博物院八十华诞古陶瓷国际学术研讨会论文集》,紫禁城出版社,2007年,第43~56页。

⑪ 李梅、牟婉君:《反应堆中子活化分析应用进展》,《分析仪器》2009年第4期。

⑫ 崔强、张文元、苏伯民等:《便携式X荧光光谱仪在莫高窟壁画原位无损检测的初步应用》,《敦煌研究》2010年第6期。

⑬ AARON N S, JENNIFER L M. *Studies in archaeological science: handheld XRF for art and archaeology*. Leuven, Belgium: Leuven University Press, 2012.

⑭ Alice Hunt, Robert J. Speakman. Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, Vol.53, pp.626-638, 2014.

⑮ Frahm E, Doonan R. The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *Journal of Archaeological Science*, Vol.40, No.2, pp.1425-1434, 2013.

⑯ 夏鼐:《夏鼐文集》,社会科学文献出版社,2000年,第3~29页。

(责任编辑:龙雨瑶)