

核分析技术在古陶瓷研究和鉴定中大有可为

冯松林



随着国民经济的发展和人民物质文化水平的迅速提高,中国的国际地位不断提升,蕴含华夏文化的各类文物在世界各地的影响也越来越大。中国古陶瓷的拍卖活动逐年增加、成交价格节节攀升,受经济利益驱使,高技术含量的赝品近年来充斥市场,仿品不论是器形、胎质、釉色、纹饰,还是装烧工艺等外观特征,都达到了以假乱真的水平。以馆藏器物 and 窑址出土资料作为参照标准鉴别古陶瓷真伪的方法,面临前所未有的严峻挑战。

从商代的原始瓷开始,中国烧制古陶瓷的历史已绵延大约 3000 年,从东到西、由南到北窑口众多,器形涉及日常生活各个方面,釉色种类丰富、纹饰变幻无穷。不同历史时期都有特定的流行釉色,一种瓷器釉色得到社会各界欢迎,带动烧制技术的迅速传播和不同窑口的竞相仿烧。历史上还有后朝仿前朝的现象,以致不同窑口和文化期的瓷器间的外部特征相似或相同。由于馆藏器物品种有限,古瓷窑址又不可能全面发掘,所以如果仅以馆藏古陶瓷器形、胎质、胎色、釉色、纹饰和装烧工艺等外部特征及窑址出土资料为标准,专家在鉴定部分民间收藏、城市遗址和墓葬出土的瓷器产地和年代时,往往难以达成共识。

古陶瓷的外部特征一般带有某些地域属性和时代印记。古代普遍采用就地取土、手工操作,各窑场古陶瓷胎、釉中的元素组成千差万别。制瓷原料和烧制工艺决定了古陶瓷胎、釉和花料中主量、次量和微量元素的种类和含量,这些不仅反映着其产地属性,而且隐含着某些年代的特征信息。经高温烧结后,古陶瓷中元素的种类和含量几乎不随年代变迁而发生变化。微量元素含量从千分之几到百万分之几,赝品的元素种类和含量及釉色等方面特征都难以与真品保持一致,所以分析其元素组成为辨认古陶瓷的产地、年代提供了科学依据。某些元素已成为鉴别古陶瓷真伪的指纹元素,在研究和鉴别文物产地、年代、真伪和制造工艺等方面发挥了重要作用。

受古代运输条件限制,各窑场就地采集的制瓷原料存在差异。受手工制作水平限制,一件瓷器不同位置胎、釉中的元素含量亦不尽相同,即使同一窑同种瓷器中的元素含量也存在个体差异。由于窑温不均匀,同一窑不同位置烧出的瓷器胎釉过渡层中的元素渗透也存在差

别,诸多因素决定了古陶瓷中元素组成的多样性和复杂性。要准确揭示古陶瓷元素组成的产地属性和年代特征,必须分析各个窑口、不同文化期的数种典型器形和满足数据统计处理的样品量,才能获得基本覆盖元素组成变化范围、具有实用价值的

数据。古陶瓷(尤其是珍贵的完整器物)不容许取样分析,否则将遗留瑕疵使其价值受损。无损分析除具有一定风险外,不可能收集到满足数据统计处理要求的大量完整器物,因此只有通过测量古陶瓷残片才能为分析鉴定完整器物提供参考数据。我国大部分名窑已经系统发掘,出土的大量古陶瓷残片为科学分析提供了丰富的标本资源。收集窑址发掘出土的产地、年代明确的残片作为标准样品,分析满足数据统计处理的各窑口不同文化期的样品,积累大量产地、年代明确的标准样品数据后,才能对古陶瓷完整器物进行无损分析和鉴定。

适用古陶瓷分析和研究的核分析技术

适合古陶瓷胎釉元素组成测量的方法较多,常用的分析方法有电感耦合等离子光谱/质谱(ICP-AES/MS)、X 射线荧光(XRF)、仪器中子活化(IN-AA)、质子激发 X 荧光(PIXE)和同步辐射 X 射线荧光分析(SRXRF)等,除 ICP-AES/MS 之外都属于核分析技术。根据不同对象和研究目的,分为有损和无损分析两类。

有损分析 为了获得不同窑口间古陶瓷的产地属性差异和同一窑口不同年代的特征数据,需要收集窑址考古发掘的产地、年代明确的古陶瓷残片作为标准样品,分析满足数据统计分析的典型器形和样品量,得到基本覆盖元素组成变化范围的数据,通过实验数据的分析和处理,建立区分不同窑口古陶

瓷的界定标准和不同年代的判别依据。受古代生产水平限制,诸多因素造成古陶瓷胎、釉中元素组成的多样性和复杂性,加上在地下埋藏时间久远,表面受不同地质环境和气候条件影响会有不同程度的侵蚀和玷污,需要对古陶瓷标本做取样分析或有损分析,给出胎、釉中元素组成的平均含量,才能更真实地反映古陶瓷内在的物理化学特征。适合有损分析的主要方法有电感耦合等离子光谱/质谱(ICP-AES/MS)和仪器中子活化(NAA)分析,能同时分析数十种元素。电感耦合等离子光谱/质谱(ICP-AES/MS)能够测量古陶瓷胎、釉中的主量元素和微量元素,分析范围较宽,但需要溶解粉末样品。相比较而言,仪器中子活化(INAA)可直接测量粉末样品,具有无试剂空白和基体效应小等优点,分析灵敏度达 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ g/g}$,所需样品仅为 0.30 mg 左右,已广泛用于古陶瓷产地溯源研究。



图1 古陶瓷的XRF无损分析

无损分析 适合古陶瓷胎、釉元素组成原位分析或无损测量的核分析方法有X射线荧光(XRF)、质子激发X荧光(PIXE)和同步辐射X射线荧光分析(SRXRF),这3种方法测量的元素范围相近,可分析古陶瓷中Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ru、Sr、Zr、Ba和Pb的浓度。

同步辐射X射线荧光分析采用高能加速器产生的高辐射强度光源,具有高准直度、光源斑点小等优点,大大提高了元素分析的灵敏度和适用范围,是一种重要的元素分析方法。SRXRF既适合有损分析、又适合完整器物的无损分析,可同时进行多元素测量,分析的元素浓度范围宽,在科技考古中适于分析研究古陶瓷、铜镜和玉石等。在分析稀少和珍贵的古文物完器时,尤其能发挥其优越性,但不宜进行大批量的样品研究。

质子激发X荧光(PIXE)分析以加速器加速到一定能量的质子轰击样品时,样品中的各种原子受

到激发后将发射特征X射线,用分析仪器记录下X射线能谱,可通过X射线能量确定其元素种类、根据能谱峰面积大小确定元素含量。PIXE是用于多元素同时分析的高灵敏度方法,分析灵敏度约在 $0.1 \sim 1 \mu\text{g/g}$,是分析古陶瓷、铜器和玉器等文物中元素含量的又一理想方法。将加速到一定能量的质子束引到大气中的外束PIXE技术,易定位,可进行文物的无损分析,是研究古陶瓷完器的理想方法之一。经过聚焦的质子束(SPM)可以进行元素面分布的测量。

X射线荧光(XRF)分析的原理与PIXE和SRXRF基本原理相似,其区别在于光源不同,XRF以X光管产生的X射线作为光源,便捷、运行成本较低。X射线荧光分析又分波谱分析仪(WDXEF)和能谱分析仪(EDXRF)两种,波谱仪适合粉末样品经熔片后的元素含量分析,准确度高,在古陶瓷的科学研究中主要用于有损分析。能谱仪既适合有损分析、又适合无损分析,不破坏样品,对样品形状、大小也无特殊要求,整个过程可在大气中进行,广泛用于分析元素的种类和含量,相对分析极限为 $\mu\text{g/g}$,绝对探测极限达 $1 \sim 0.1 \text{ ng}$,分析误差在 $1\% \sim 10\%$ 。

实现古陶瓷科学分析和鉴定的途径

进行古陶瓷完整器物的产地认定、测年断代和真伪鉴别,除了要拥有核分析技术和实验条件之外,还需要分析大量样品,获得表征各个窑口不同年代古陶瓷内在特征的标准参考数据。

古瓷窑址发掘出土的产地、年代明确的古瓷残片,将是研究古陶瓷元素组成产地属性和年代特征的标准样品。由于各瓷窑场不同时代采集原料的变化、制瓷工艺的改进及生产水平的限制,古陶瓷胎、釉元素组成复杂。按照科学分析要求,为了提高实验数据的代表性和统计意义,基本覆盖元素组成的变化范围,每个窑址各个文化分期必需选择数种典型器形或釉色,各收集 $15 \sim 18$ 件不同个体的残片作为分析的标准样品,这是研究若干古陶瓷疑难问题的关键措施之一。

标准样品的分析数据是城市遗址、墓葬出土及民间收藏器物产地认定、年代分辨和真伪鉴别的科学标准,分析数据的准确性直接关系到其权威性和实用价值。为了提高实验数据的重复性和可比性,必须研制专用的古陶瓷分析质量保证体系,为保证和检验不同人员在不同时间用不同方法获得准确的

分析数据提供技术保障。在严格的分析质量控制下,用有损和无损两种分析方法分别测量古陶瓷胎、釉主量元素和微量元素的种类和含量,通过实验数据研究各个窑口古陶瓷元素组成的产地和年代特征。经过横向比较分析,寻找反映各个窑口古陶瓷产地属性的指纹元素,建立科学的界定标准;通过纵向分析,建立区分不同年代古陶瓷的依据。



图2 古陶瓷标本库

由于古陶瓷胎、釉元素分布的不均匀及元素组成的多样性和复杂性,如何获得重复的分析数据、提高工作效率,是无损分析方法分析和鉴定古陶瓷完整器物时必须研究的问题之一。适合无损测量的核分析技术能给出近20个元素的数据,而某些瓷器仅靠这些数据还难以区分产地、认定年代,还需综合分析其他微量元素数据,因此要进行有损和无损分析数据间的可比性研究,建立两者之间的关系,用有损

分析数据补充无损分析元素偏少的不足,使无损分析结果更准确,这是另一个亟待解决的关键问题。

收集窑址考古发掘出土的产地、年代明确的古陶瓷标准样品,采用专用分析质量保证体系,系统分析古陶瓷元素组成的产地属性和年代特征,建立界定产地、区分年代的标准数据,解决古陶瓷完整器物无损分析的准确性和重复性问题,为古陶瓷的无损分析和鉴定提供科学的分析数据,需要陶瓷考古和科技考古工作者的不懈努力。陶瓷、考古、文博、收藏界与自然科学界的通力合作、优势互补,必将推动古陶瓷完整器物无损分析鉴定发展。

(中国科学院高能物理研究所 100049)

中国科学院知识创新工程(KJCX3.SYW.N12)和国家自然科学基金(50432010、10675143)项目。

作者简介



冯松林,1952年10月出生,于安徽省绩溪县,毕业于中国科技大学物理系,中国科学院高能物理所副研究员,先后从事超导材料交流损耗、引力物理实验、扫描隧道显微镜、核分析技术在材料和生物医学中的应用研究,2000年后主要从事核技术考古研究。

《追星》——令人爱不释手的天文学科普读物

卞毓麟先生是我国著名天文学家、科普作家,30年来参与编著、翻译科普图书百余种,发表科普文章约500篇。短文《月亮——地球的妻子?姐妹?还是女儿?》《数字杂说》等已入选中学语文课本。

卞毓麟先生的新作《追星——关于天文、历史、艺术与宗教的传奇》与一般科普作品不同,是在人文、历史、艺术与宗教的大背景下,通过介绍一个个与天文学发展密切相关的故事,揭示星空的奥妙和千百年来人们的追星之旅。知识介绍引经据典、故事发展扣人心弦,使读者耳目一新、不忍释卷。

《追星》一书共分五篇。第一篇追溯了认识彗星的整个过程;第二篇介绍了古代天文学家对行星的



认识;第三篇谈论的是使天文学得以巨大发展的天文望远镜以及望远镜制造家的故事;第四篇是关于人们对太阳系疆界的探索;第五篇展示的是人类真正的太空之旅,从航天飞船到太空探测器,真正实现了人类的航天梦。全书将天文学知识、历史宗教故事以及人文艺术活动融为一体,并配以大量图片,使读者在丰富知识的同时,增益心智、陶冶情操。多少天文学家为了“追星”穷其毕生精力;多少科学志士仁人为了真理放弃个人利益,乃至

不惜生命。在天文学发展的历史长河中,只有他们,才是永远值得追逐的耀眼明星。

该书由上海文化出版社2007年3月出版,定价27元,欢迎有兴趣的读者联系购买。(厉光烈)