

征集馆藏陶瓷文物过程中核分析技术的作用

冯松林 孙 梅

博物馆的功能是集文物征集、考古、收藏、研究和展示于一身，收藏反映中国古代、近现代和当代历史的珍贵文物，通过举办常设基本陈列和多种专题陈列，向公众展示与宣传中华民族的伟大历史进程与辉煌文化，博物馆是提供公众进行高品位文化享受的重要场所。通过高水平的历史学、考古学、文物学、博物馆学研究，不断丰富和深化人们对历史文化的理解和认识，推动博物馆事业发展。征集文物是博物馆工作的重要组成部分，对于生物等标本要查明是否属于濒危物种法案所规定的保护动物和植物；对于一件艺术品，首先要判定其真伪然后阐明其历史背景和艺术价值。

中华民族具有连绵不断的五千年文明发展史，地上和地下以及民间的文物极其丰富，受各种因素限制还没有完全展现在世人面前。博物馆的主要工作对象之一是中国古陶瓷（图 1）。从商代原始瓷开始，烧制陶瓷的历史已绵延大约 3000 年，从东到西、由南到北窑口众多，瓷器品种涉及到从宫廷到平民生活的各个方面，釉色种类丰富、纹饰和其文化艺术内涵绚丽多彩。各历史时期都存在流行的瓷器釉色，一种釉色瓷器得到社会各界欢迎，其烧制技术就迅速传播并在不同窑口竞相仿烧。在朝代更替时还存在后朝仿前朝的现象，以致外部特征相似或相同的瓷器产自不同历史时期和窑口。毕竟馆藏和窑址出土的古陶瓷品种有限，以馆藏古陶瓷的器形、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，鉴定部分民间收藏、城市遗址和墓葬出土的古瓷器真伪时，有时难以形成共识。随着中国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，涉及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不断涌现，仿品的外观特征达到了以假乱真的水平，以馆藏器物 and 窑址出土资料作为鉴别真伪参照标准的方法面临严峻挑战。

在征集和捐献文物过程中，对没有真伪鉴别参照标准器的古陶瓷，依据外部特征有时难以构成一致的鉴定结论，征集了现代仿品将给国家造成损失，

误判为赝品又将失去收购机会，造成文物流失，这是有经验教训的，如何更准确地进行征集工作是博物馆面临的实际问题。应用现代科学技术发掘不能仿制的内部特征，从器物的外部特点和内在特征两方面进行综合的分析，形成科学的统一结论，将大大提高征集古陶瓷等文物的准确性，这是今后文物征集的必经之路。



图 1 古代唐三彩

测定古陶瓷年代的科学方法有热释光和碳十四测年法。热释光是指固体在受辐射作用后积蓄的能量在加热过程中以光的形成释放出来的一种物理现象。在陶瓷烧制过程中原始的热释光能量都会因高温而全部释放掉，此后重新积累的强度与陶瓷的烧制年代成正比，这就是热释光断代的基本原理。碳十四测年法又称放射性碳素断代法，它是具有放射性的稳定同位素，在自然界含量极少，它的半衰期为 5730 年，通过测量碳十四的放射性衰变，经计算和校订后可推出待测样品的存在年代。这两种方法受到人为辐照作伪的限制。近几年发展的脱玻化分析是利用陶瓷经过漫长时间的环境影响，玻璃化陶瓷逐渐向结晶转化，脱玻化俗称老化，依据脱玻化程度确定样品的年代，但是难以建立老化标准。核分析技术是以核物理和核化学为基础，由各种核效应、核谱学及相关技术组成的一种高技术。主要特点是灵敏度高、准确度好、分辨率高、破坏性低、具备多元素分析能力等，可用于一般非核分析技术难以完成、甚至无法完成的分析鉴定工作中，如文物组成分析、文物年代测定、文物制作工艺水平分

析等。核分析技术已在古代文物的鉴定、分析中日益显示出不可替代的作用。

制瓷原料和烧制工艺决定了古陶瓷胎和釉中主量和微量元素种类及其含量,它不仅给出产地信息,而且具有一定的年代特征。元素种类和含量在古陶瓷中几乎不随年代变迁而变化,微量元素的相对含量从万分之几到百万分之几,仿品难以实现所有元素种类和含量以及釉色各方面与真品一致,分析古瓷中的元素组成和含量,用于辨认古陶瓷真伪具有科学性,某些元素已作为古陶瓷的指纹元素而被人们接受,元素分析在鉴别文物真伪等方面具有重要作用。受古陶瓷完整器物不允许取样分析的限制,元素分析鉴别方法是以窑址考古发掘出土的残片和其准确的分析数据作为参考标准,选取样品的典型性和代表性决定了分析数据是否覆盖元素组成的变化范围和参考价值。

唐三彩是盛行于唐代的铅釉陶器,它以黄、绿和白三种主要釉彩而得名,成为世界各国爱好者的收藏品,是我国唐代鼎盛时期陶瓷手工业发展水平的一个重要标志。近几十年来,唐三彩仿品大量涌现,少数赝品的乱真水平使人不敢轻易下结论,更不敢轻易征集(图2)。中国科学院高能物理研究所从河南巩义黄冶窑、陕西铜川黄堡窑、西安市西郊机场窑和河北内丘邢窑收集了203件发掘出土的唐三彩残片,用中子活化(NAA)分析了元素组成及其产地特征,获得了目前最具参考价值的数据,检验这些分析数据的可靠性和实际应用价值,将为博物馆征集唐三彩的工作提供指导作用。



图2 现代唐三彩仿品

一、样品选取和实验

从河南洛阳文物市场中收集了7件貌似出土的小型三彩完整器作为检验样品,用石英砂轮片分别从每件三彩器上切割下约1cm×3cm小条,磨去釉层

和外露的表面层后剩下纯胎样品,经过清洗烘干后用玛瑙研钵将其磨成200目(颗粒直径小于74微米)左右的粉末样品,用于中子活化(NAA)分析。

粉末样品在烘箱中用105℃烘烤8小时,称约30mg样品,用高纯铝箔包裹。选用与待测基体相近的古陶瓷标准物质和岩石有证标准物质(GBW07103)作为质量控制标准。选取中国科学院高能物理研究所自制的混合标准作为定量分析标准。将这些参考物质与制备好的粉末样品一起送进中国原子能科学研究院101型重水反应堆中,在中子注量率约为 $6 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 下照射8小时,冷却5~7天后分装,并进行第一轮 γ 能谱的测量,测量的活时间为2000s;冷却18~20天后进行第二轮 γ 能谱的测量,测量的活时间为3000s。利用中国原子能院编写的解谱和定量分析程序进行解谱和定量分析,得到胎样品中多种主量和微量元素含量。质控物质的分析结果和认定值比较表明Ba, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Yb和U共19个元素的分析结果较好,其他测量结果不理想的元素数据在数据处理时部分删去或全部删除不用。

二、辨认结果和讨论

以4个窑址出土的唐三彩标本作为判定的标准样品,这些样品的元素组成的NAA分析数据作为标准参考数据,应用SPSS统计分析软件对洛阳现代仿品进行主因子比较分析,主因子分析是将多个变量(本文中即19个元素的含量)转化为少数几个综合变量的一种统计分析方法,通过统计处理,提取2~3个尽可能多地反映原来变量信息的主因子,减少变量的个数,降低数据处理的难度,直观地表现出样品间的联系。纵轴主因子1代表多个变量的大部分信息,横轴主因子2代表多个变量的少部分信息,主因子3代表的信息更少,用主因子1和主因子2作出散点分布如图3所示,图中的每1个点对应1个样品。图3(a)中是除主量元素Fe和Na外的微量元素含量数据的主因子分析结果,河南洛阳现代仿品的样品点全部分布在4个窑址的区域外,没有出现重叠现象,表明现代仿品的微量元素组成与4个不同窑口的古代唐三彩存在差异。图3(b)中为测量的全部元素含量数据的主因子分析结果,河南洛阳现代仿品的样品点仍然全部分布在4个窑址的区域外,这些样品点在分布图

现代物理知识

中的位置发生了变化, 在图 3 (a) 中分布在右中部, 在图 3 (b) 中变为左上部, 表明主量元素 Fe 和 Na 对数据统计分析是有影响的, 但是两种统计分析方法的结果彼此佐证, 都表明现代仿品的元素组成与 4 个不同窑口的古代唐三彩存在可科学识别的内在差异。

为了便于直观比较和完整器物的无损分析, 选择 X 射线荧光分析能给出数据的元素进行配对

研究, 部分结果如图 4 所示, 图 4 (a) 中 Fe_2O_3 与 Ba 的数据点分布表明河南洛阳现代仿品分布在黄堡窑区域的边缘, 并与少数样品点重叠。图 4 (b) 中 Co 和 Ba 的数据点分布结果与图 4 (a) 相似, 现代仿品样品点由黄堡窑的下部改为在其上部, 两种分析方式的结果都显示出现代仿品样品点分布在 4 个窑口区域的外部, 这 3 个元素可以区分现代仿品。

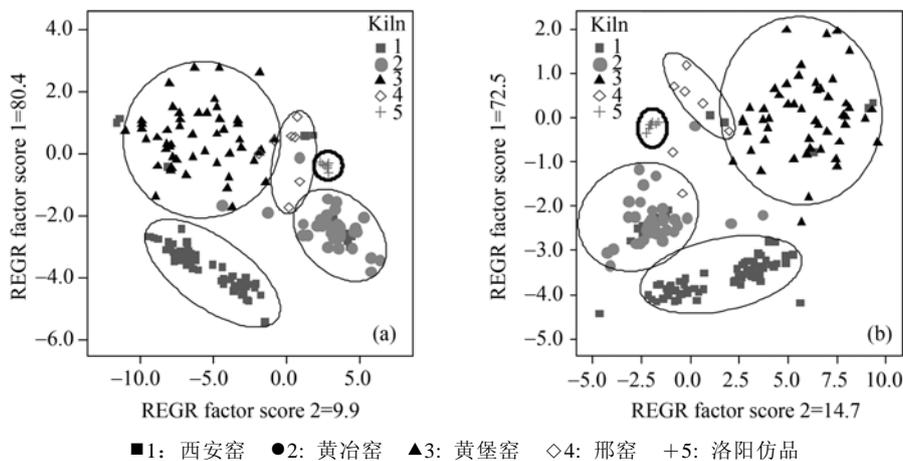


图 3 唐三彩元素组成数据的主因子分析三点分布图

(a) 微量元素; (b) 全部元素

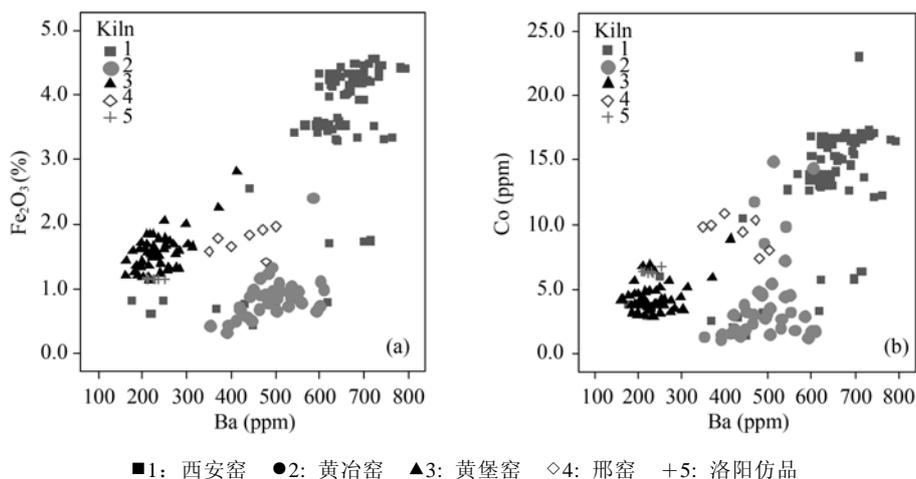


图 4 唐三彩元素组成的配对分布图

(a) Fe_2O_3 与 Ba 的数据点分布; (b) Co 和 Ba 的数据点分布

三、结论

窑口出土的唐三彩可以作为识别仿品的标准样品, 其元素组成的分析数据可以作为科学识别仿品的标准参考数据, 应用核分析技术可以对现代仿品

进行科学识别, 在征集馆藏陶瓷文物过程中核分析技术获得的结果具有重要参考价值。

(冯松林, 中国科学院高能物理研究所 100049; 孙梅, 安徽省淮南市博物馆 232001)