

# EDXRF 在古陶瓷研究中的应用现状及展望\*

周本源<sup>1</sup>, 汪常明<sup>1,2†</sup>

- (1. 广西民族大学民社学院科技考古实验室, 广西 南宁 530000;  
2. 中国科学院自然科学史研究所, 北京 100000)

**摘要:** 简述了 X 射线荧光光谱分析的基本原理以及 EDXRF 的工作原理, 从制作工艺、呈色机理、时空判别、文物保护四个方面列举了近几年来 EDXRF 在古陶瓷研究中的应用现状, 最后指出 EDXRF 在古陶瓷研究中存在的不足及展望。本文旨在推动 EDXRF 在古陶瓷研究领域得到更加广泛和深入的应用。

**关键词:** EDXRF; 古陶瓷; 化学元素组成

**中图分类号:** O657.34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-7551(2015)04-0006-05

## 1 引言

中国陶瓷具有长达万年连续不断的历史, 是世界上独一无二的<sup>[1]</sup>。它的历史是我国古代灿烂文化的重要组成部分, 也是人类物质文化史上一个重要的研究对象<sup>[2]</sup>。近年来, 随着科学技术的不断发展, 古陶瓷研究不再局限于传统考古学方法, 而是利用现代物理、化学分析技术对古陶瓷的显微结构、物理性能、热特性、化学组成等内在属性进行测试分析, 进而对其年代、产地特征、制作工艺、呈色机理等进行研究。由于古代文献缺乏对古陶瓷制作技术的详实记载, 因此, 传统考古学在古陶瓷制作工艺、内在机理等方面的研究较少, 而现代分析技术可以弥补这些方面研究的不足, 为探讨古代陶瓷科技发展水平以及古代社会经济、文化发展水平提供必要的方法和手段。

化学元素组成是古陶瓷内部最基本的信息, 也是陶瓷科技考古研究的重要方向。古陶瓷化学元素组成分析方法主要有: 湿化学、X 射线荧光 (XRF) (包括: 波长色散 X 射线荧光 (WDXRF)、能量色散 X 射线荧光 (EDXRF))、中子活化 (NAA)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、电子探针 (EPMA) 等分析方法。由于古陶瓷属于文物, 样品测试要求无损性, 因此, 相比较于其它成分分析方法, 能量色散 X 射线荧光光谱仪的应用更为广泛, 迄今为止, 能量色散 X 射线荧光分析技术是唯一被成功应用到古陶瓷无损鉴定的一种成分分析技术<sup>[3]</sup>。

## 2 能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)简介

### 2.1 X 射线荧光光谱分析基本原理

根据原子物理学, 每一种化学元素的原子都有其固定的能级结构, 其核外电子都是以特定的能量在各自的轨道上运行。当物质受到高能光子或粒子照射时, 内层电子脱离原子的束缚成为光电子, 从而产生电子空穴, 此时原子处于非稳定态, 为了恢复到稳定的低能态, 外层电子从高能轨道跃迁到低能轨道来填充电子空穴, 轨道之间的能量差以 X 射线的形式放出。每一种元素的原子能级结构都是特定的, 因此, 被激发后跃迁时放出的 X 射线的能量也是特定的, 称之为特征 X 射线, 由于是 X 射线引起的二次辐射, 故也称之为荧光 X 射线。根据空穴的轨道位置的不同, 产生的荧光 X 射线也不同, 有 K、L、M、N 线系, 如图 1 所示。

根据莫塞莱定律, 特征 X 射线波长倒数的平方根与原子序数成正比, 即  $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$ , 其中, K、 $\sigma$  均为常数,  $\sigma$  为屏蔽常数, K 随线系的不同而不同。因此, 只要测出特征 X 射线的波长  $\lambda$  或能量 E ( $E = hc/\lambda$ ),

收稿日期: 2015-10-10

\* 基金项目: 中国博士后科学基金(2013M530076); 广西高校科研项目一般项目(YB2014093); 广西哲学社会科学规划课题(13EKG001); 广西壮族自治区地方志编撰委员会 2014-2015 年广西地方志人才梯队项目

† 通讯作者: wangcm@126.com

$h$  为普朗克常数,  $c$  为光速), 就可以确定原子序数  $Z$ , 再根据谱线强度, 就可以计算出元素的含量, 这就是 X 射线荧光分析的基本原理。

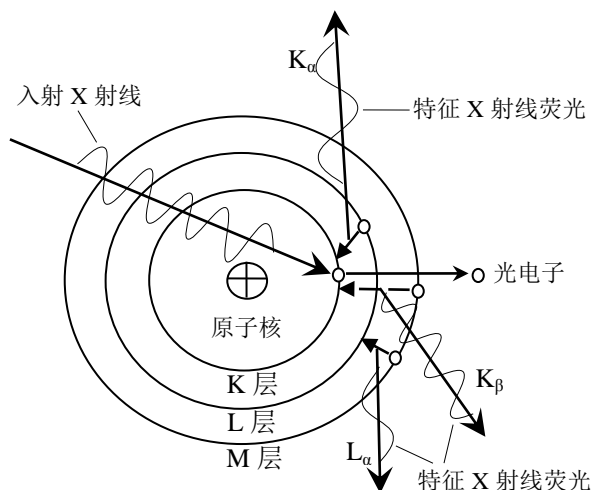


图 1 特征 X 射线荧光产生示意图

## 2.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪工作原理

能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDXRF) 通常由 X 射线光管、样品室、探测器、放大器、多道脉冲分析器以及计算机等组成。其工作原理为: X 射线光管发出 X 射线, 经过光学系统聚焦, 以一定的掠射角和固定的光斑照射在样品上, 样品受到激发产生 X 射线荧光, X 射线荧光经狭缝被 Si(Li) 探测器检测, 通过放大器, 产生电压脉冲, 再经过多道脉冲分析器把模拟信号转换成数字信号, 最后输入计算机形成荧光光谱<sup>[4]</sup>, 如图 2 所示。

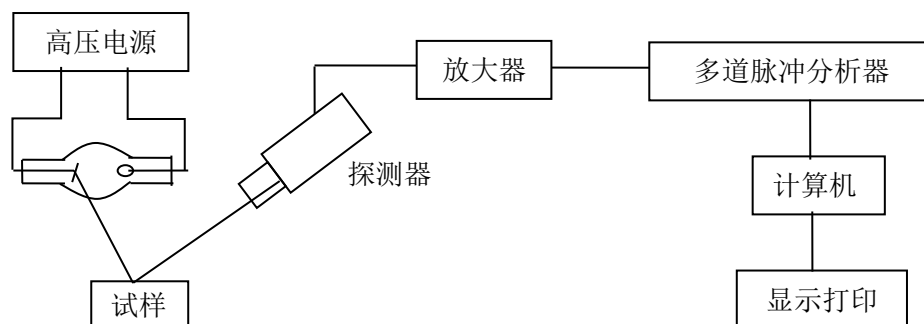


图 2 能量色散 X 射线荧光光谱仪工作原理示意图

# 3 EDXRF 在古陶瓷研究中的应用

## 3.1 EDXRF 在古陶瓷制作工艺研究中的应用

古陶瓷是水、火、土相合的产物, 其制作工艺主要包括原料的选取和加工、成型、装饰、烧成等方面。原料和制作工艺决定着陶瓷的组成和结构, 进而影响其性能, 因此, 通过对古陶瓷组成、结构以及性能的测试, 可以推知古代陶瓷的制作工艺水平及发展演变情况, 为了解古代技术、文化及其交流情况提供必要的线索。近年来, EDXRF 在古陶瓷制作工艺研究中的应用主要是通过对古陶瓷化学元素组成的测试来推知其工艺信息。

如, 熊樱菲等人采用 Quan-X 型能量色散 X 射线荧光光谱仪对唐代、五代、北宋、南宋上林湖越窑青瓷的胎釉化学组成进行了测试, 发现越窑胎釉组成是低铝高硅的南方青瓷特征, 有一定量的杂质, 历代瓷釉均为高钙釉, 从唐代到南宋, 越窑青瓷胎的化学组成未发生明显的变化, 釉的化学组成存在一些差异<sup>[5]</sup>; 另外, 熊樱菲对我国不同时期绿釉化学组成进行了测试, 发现虽然绿釉都以铜元素呈色, 但绿釉的基础化学成分体系不尽相同, 分别为属于铅釉体系的低温绿釉、属于钙釉体系的高温绿釉、以及属于碱金属釉体系的孔雀绿

釉, 其研究揭示了我国不同时期绿釉的化学组成变化, 反映了我国古代绿釉彩制作技术的变迁<sup>[6]</sup>; 凌雪等人采用Eagle II  $\mu$ -Probe型能量色散X射线荧光光谱仪对巩窑唐代早期白瓷进行了线扫测试, 发现巩窑唐代早期白瓷的化妆土使用了不同的原料, 有些为高岭土类的高铝黏土, 有些则是与其胎料相似的低铝黏土<sup>[7]</sup>; 李清临等人采用Eagle III  $\mu$ -Probe型能量色散X射线荧光光谱仪对一批胎釉间有白色层的金元时期钧瓷标本进行了线扫测试, 发现钧瓷胎釉间白色层中几种主要氧化物的含量均位于胎、釉相应氧化物含量之间, 从而推断钧瓷胎釉间的白色层不是化妆土, 而是烧制过程中胎釉组分相互渗透而形成的反应层<sup>[8]</sup>。

### 3.2 EDXRF 在古陶瓷呈色机理研究中的应用

釉面呈色主要分为化学着色和结构着色, 化学着色体现在釉中过渡金属离子配位体对光的选择性吸收, 如, 铁离子的外围电子层排布为 $3d^4 4s^2$ 或 $3d^3 4s^2$ , 由于3d层上未充满电子, 因此, 3d层上的电子特别容易受到激发, 在各层的次亚层轨道间发生跃迁, 表现出对光的选择性吸收和反射。结构着色主要指纳米级分相结构对入射可见光的瑞利散射作用和较大尺度散射源对入射光线的全波段反射和折射作用等对釉面呈色的影响<sup>[9]</sup>。近些年来, EDXRF在古陶瓷呈色机理研究中的应用主要是通过测量瓷釉中呈色元素的种类和含量, 来探讨其与釉色的关系。

如, 熊樱菲等人采用Quan-X型能量色散X射线荧光光谱仪对清代瓷器的红釉(彩)进行了系统测试, 发现低温铁红彩中,  $Fe_2O_3/PbO$ 比值的变化会引起铁红彩料色调的变化, 高温铜红釉中, “豇豆红”、“祭红”、“郎窑红”含铜量依次减少, 低温金红彩中, “胭脂红”含万分之二左右的金, “浅粉红”含万分之一左右的金<sup>[10]</sup>; 另外, 熊樱菲在对中国古代高温铁釉瓷的呈色研究中, 发现高温铁釉中 $Fe_2O_3$ 的含量范围从1%至18%, 如雍正铁绣花釉中铁氧化物含量高达17.84%, 我国主要的黑(褐)色釉中铁氧化物含量为5%~10%, 棕(黄)色釉为3%~6%, 青釉为1%~3%, 影青釉接近1%, 说明了铁的含量对釉的呈色起着决定性的作用<sup>[11]</sup>; 李清临等人采用Eagle III  $\mu$ -Probe型能量色散X射线荧光光谱仪对钧瓷进行了线扫, 发现钧瓷上紫红色釉的CuO含量显著高于其釉下面的天青色釉的CuO含量, 而其他化学组成则基本一致, 表明紫红色釉的呈色物质为Cu元素<sup>[8]</sup>。

### 3.3 EDXRF 在古陶瓷时空判别中的应用

时空是古陶瓷的重要属性, 除了传统考古学方法, 现代成分分析方法也可为古陶瓷的时空判别提供依据。古代陶瓷器一般就地取材, 其化学组成取决于天然矿物原料、制作工艺等。根据地球化学, 地壳中成矿元素在空间上分布极不均匀, 具有一定的区域性特征, 且矿化元素在时间上分布也不均匀, 具有一定的变化规律<sup>[12]</sup>。可见, 不同地域或年代的制瓷原料存在一定的差异。因此, 我们可以综合利用由原料和制作工艺的异同所导致的古陶瓷化学元素组成模式的异同来进行时空判别。在古陶瓷的时空判别中, 主要采用从已知探未知的方法, 即依据相应时代、地域的古陶瓷样品存在的元素组成特征和变化规律对未知样品进行归纳和判别分析<sup>[13]</sup>。

如, 李融武等人采用Eagle III型能量色散X射线荧光光谱仪对北京张家湾出土龙泉古瓷的化学组成进行了测试, 并和浙江南宋时期龙泉大窑青瓷、寺龙口越窑仿官瓷数据进行模糊聚类分析, 发现多数张家湾出土龙泉古瓷可能来自于南宋龙泉大窑区, 少数张家湾出土龙泉古瓷可能来自于浙江龙泉其它窑区<sup>[14]</sup>; 李家治等人采用Eagle III  $\mu$ -Probe型能量色散X射线荧光光谱仪对杭州老虎洞窑出土的南宋和元代瓷片的胎、釉化学组成进行了测量, 并对老虎洞窑宋、元两个地层以及相关各窑瓷片胎、釉化学组成数据进行多元统计分析, 发现老虎洞窑元代瓷片釉的化学组成与传世哥窑瓷、元大都哥窑型瓷釉的化学组成惊人的相近, 结合元明文献和宋元两代墓葬中传世哥窑瓷的出土情况, 指出传世哥窑窑址就在杭州凤凰山下, 烧制时间大致为元代<sup>[15]</sup>。

微量元素对陶瓷的外观和瓷质都没有影响, 古代陶工对其无意识且也无法进行控制, 因此, 相比较于主、微量元素, 微量元素的地域特征更加明显。如, 周少华等人采用Eagle II  $\mu$ -probe型能量色散X射线荧光光谱仪对南宋官窑、南宋龙泉窑和现代仿古青瓷的胎釉主、次量及微量元素进行了测试分析, 发现 $V_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $PdO$ 、 $MnO$ 是区分南宋郊坛下官窑和老虎洞修内司官窑的有效依据,  $BaO$ 、 $ZrO_2$ 、 $PdO$ 、 $As_2O_3$ 是区分南宋官窑和南宋龙泉窑的有效依据,  $V_2O_5$ 、 $As_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $PdO$ 、 $BaO$ 、 $MnO$ 是鉴定现代仿南宋官窑、仿南宋龙泉窑与古代文物真品的主要辩据之一<sup>[16]</sup>。

### 3.4 EDXRF 在古陶瓷保护研究中的应用

古陶瓷的病害是由材料化学组成、结构等内在因素和环境温湿度、可溶性盐等外在因素共同造成的。近

近年来, EDXRF在古陶瓷保护研究中的应用主要是通过对古陶瓷本身和病害部分化学组成的测试分析来探讨病害的产生机理, 从而为后续保护材料的选择和保护工艺的实施奠定基础。

如, 李晓溪采用Eagle III  $\mu$ -Probe型能量色散X射线荧光光谱仪对陕西陶质文物胎体和可溶盐的化学组成进行了测试, 发现可溶盐主要是NaCl, 还含有少量KCl, 并通过NaCl可溶盐病变模拟实验, 得出可溶盐是导致脆弱陶质文物样品病变的主要原因, 提出了可溶盐病害的防治措施<sup>[17]</sup>; 朱铁权等人采用Eagle II  $\mu$ -Probe能量色散X射线荧光光谱仪对唐三彩和宋代绿釉陶表面的腐蚀物进行了微区分析, 发现二者表面腐蚀物中的磷、钙含量均远高于内层釉质, 从而推断出腐蚀物中的磷、钙等元素均来源于外界的埋藏环境, 腐蚀作用由外向内进行, 结合X射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR), 发现唐三彩表面的腐蚀物为磷酸铅钙、白铅矿, 宋代绿釉陶表面的腐蚀物为磷酸铅钙<sup>[18]</sup>; 段鸿莺等人采用Eagle III型能量色散X射线荧光光谱仪对绿色琉璃构件的绿釉及釉面腐蚀物进行了测试, 发现与绿釉的图谱相比, 腐蚀物的图谱中新增了P、S、Cl元素, 且Cl元素峰的强度与P元素峰的强度呈正相关, 结合XRD、SEM-EDS, 推断出建筑绿色琉璃构件釉面腐蚀物主要为磷氯铅矿和硫酸铅的混合物, P、S、Cl元素来源于外界, 腐蚀是开始于釉层表面且逐渐向里釉层发展的<sup>[19]</sup>。

## 4 EDXRF 在古陶瓷研究中的不足和展望

### 4.1 在元素价态分析方面

元素价态对研究古陶瓷的呈色机理和烧制气氛有着重要的作用, 目前多是采用穆斯堡尔谱等方法研究古陶瓷元素的价态信息<sup>[20]</sup>, EDXRF在古陶瓷元素价态研究中还没有得到应用。根据结构化学, 当元素处于不同的价态、配位或化学键时, 原子受到激发跃迁时所发射的特征X射线荧光的谱线位置、谱线形状和相对强度等会发生变化, 可以通过对谱线的精细测量来获得被测样品中呈色元素的价态信息。因此, EDXRF对古陶瓷元素价态分析是可行的, 且EDXRF对元素价态分析在其它领域已得到了较好的应用<sup>[21]</sup>。EDXRF具有无损分析的优点, 它在古陶瓷元素价态分析方面有着较好的应用前景。

### 4.2 在Na、Mg等轻元素分析方面

EDXRF虽然可以分析<sup>11</sup>Na至<sup>92</sup>U, 但由于轻元素松弛的外层电子结构, 俄歇效应常常表现得比较严重。一般而言, 当元素原子序数 $Z < 30$ 时, 俄歇电子发射占了优势, 此时较低的荧光产额往往会给元素的分析灵敏度带来十分严重的影响<sup>[22]</sup>。因此, 古陶瓷中的Na、Mg等轻元素的分析常常精确度不高。近些年来, 已有学者对轻元素EDXRF分析技术进行了研究<sup>[23]</sup>, 但还未在古陶瓷研究领域得到应用。相信随着科技的发展, EDXRF对古陶瓷中轻元素的测量会更加准确。

### 4.3 在高铅釉中元素分析方面

在高铅釉中, 由于铅元素的含量较高, 所以在所测谱图的高能区域铅元素各峰非常高, 从而影响了其它微量元素的解谱分析, 且在谱图的低能区域中, 由于铅元素造成的本底很高, 导致了Al、Mg、Na等元素定量分析困难, 因此, 铅釉样品的元素定量分析有一定的难度<sup>[24]</sup>。近些年, 在铅釉研究方面, 学者们多是进行定性或半定量的研究, 未能给出原料和配方的具体数据。最近, 程琳等人采用基于微会聚透镜的微束X射线荧光无损定量分析了一片清代彩绘瓷彩料中的元素含量, 虽然此方法不利于轻元素的分析且无法准确分开Sn、Sb、Ca等元素的特征谱线, 但此方法任是一种较好的高铅样品分析手段<sup>[25]</sup>。相信随着科技的发展, EDXRF一定能彻底解决这一问题。

### 4.4 在边疆少数民族地区古陶瓷研究方面

广西、云南等边疆少数民族地区的文化遗产是中华民族灿烂文化的重要组成, 这些地区在古代也都曾生产过精美的陶瓷<sup>[26]</sup>, 且有些是用于外销<sup>[27,28]</sup>。然而, 相比较于EDXRF对历代官窑和部分著名民窑陶瓷的研究, EDXRF在广西、云南等边疆少数民族地区古陶瓷研究中的应用还较少。由于科技研究较少, 仅根据器型和纹饰等外在特征, 往往导致海外传世或出土的这些地区的陶瓷被误认为是我国其它相似窑口或是国外产的, 这对全面、准确地还原我国陶瓷发展史和对外交流史是非常不利的。相信在国家“一带一路”战略构想把广西、云南等地列入重要位置的契机下, 这些地方古陶瓷的科技研究会得到越来越多的重视, EDXRF也会在这些地方的古陶瓷研究中得到更多的应用。

## 5 结语

近些年来,物理分析方法 EDXRF 在古陶瓷研究中取得了较多的成果,得到了较广泛和深入的应用,虽然还存在着一些不足,但仍是古陶瓷研究中的一种重要的方法和手段。实际上,在古陶瓷研究中,任何一种分析方法都不可能完全解决问题,因此,只有同时使用多种分析方法并相互引证,才能使研究结果更加可靠。同时,陶瓷是科学和艺术相结合的产物,它既是物质的产品,又是精神的产品,它的造型、装饰、釉色等都同当时社会的政治、经济、文化有关,因此,古陶瓷研究往往涉及到考古学、材料学、民族学、美学等多门学科,只有多学科共同合作,才能使古陶瓷研究更加准确和深入。另外,我国幅员辽阔,陶瓷历史十分悠久,但我国古陶瓷科技研究是从 20 世纪 30 年代周仁先生开始的,70 年代以后古陶瓷科技研究才逐渐增多,在这短短的几十年的时间内是无法实现对我国八千年浩如烟海的古陶瓷的广泛而深入的科技研究,因此,EDXRF 在古陶瓷研究中的应用还存在着广大的空间,建议科技考古专家和各地区尤其是边疆少数民族地区文物工作者密切合作,使古陶瓷研究更加广泛和深入。

## 参 考 文 献

- [1] 李家治. 中国科学技术史·陶瓷卷[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [2] 中国硅酸盐学会. 中国陶瓷史[M]. 北京:文物出版社,1982.
- [3] 吴隽. 陶瓷科技考古[M]. 北京:高等教育出版社,2012.
- [4] 付略. 古陶瓷 EDXRF 分析及数据处理方法的研究[D]. 杭州:浙江大学材料科学与化学工程学院,2008.
- [5] 熊樱菲,龚玉武,夏君定,等. 上林湖越窑青瓷胎釉化学组成的 EDXRF 分析[J]. 文物保护与考古科学,2010,04:28-34.
- [6] 熊樱菲. 中国古代不同时期陶瓷绿釉化学组成的研究[J]. 中国陶瓷,2014,08:87-92.
- [7] 凌雪,毛振伟,冯敏,等. 巩窑唐代早期白瓷的 EDXRF 线扫描分析[J]. 光谱学与光谱分析,2005,07:1145-1150.
- [8] 李清临,徐承泰. 基于 EDXRF 线扫描分析的金元时期钧瓷工艺研究[J]. 武汉大学学报(理学版),2012,01:21-25.
- [9] 李伟东,李家治,邓泽群,等. 杭州凤凰山麓老虎洞窑出土瓷片的显微结构[J]. 建筑材料报,2004,03:245-251.
- [10] 熊樱菲,何文权. 清代红釉(彩)瓷的呈色元素分析[J]. 文物保护与考古科学,2005,04:23-27.
- [11] 熊樱菲. 中国古代高温铁釉瓷的呈色研究. 文物保护与考古科学[J]. 2012, S1:45-51.
- [12] 南京大学地质系. 地球化学(修订本)[M]. 北京:科学出版社,1979.
- [13] 吴隽,罗宏杰,李家治,等. 中国古陶瓷的断源断代[J]. 硅酸盐学报,2007, S1:39-43.
- [14] 李融武,王建保,程琳,等. 张家湾出土龙泉古瓷来源的 EDXRF 分析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版),2012,04:359-362.
- [15] 李家治,吴瑞. 科技研究为官哥等窑的时空定位提供新思路[J]. 文物保护与考古科学,2006,04:39-48.
- [16] 周少华,付略,梁宝奎. EDXRF 微量元素分析在文物断源断代中的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,05:1181-1185.
- [17] 李晓溪. 脆弱陶质文物加固材料的筛选及改性研究[D]. 西安:西北大学文化遗产学院,2012.
- [18] 朱铁权,王昌燧,毛振伟,等. 我国古代不同时期铅釉陶表面腐蚀物的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,01:266-269.
- [19] 段鸿莺,苗建民,李媛,等. 我国古代建筑绿色琉璃构件病害的分析研究[J]. 故宫博物院院刊,2013,02:114-124.
- [20] 高正耀,陈松华. 穆斯堡尔谱学在古陶瓷研究中的应用[J]. 文物保护与考古科学,1990,01:39-46.
- [21] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [22] 梁晓勇. 无标样 X 射线荧光光谱仪定量分析研究[D]. 杭州:杭州电子科技大学电子信息学院,2011.
- [23] 夏尚铭. 轻元素 EDXRF 分析技术研究及应用[D]. 成都:成都理工大学核技术与自动化工程学院,2009.
- [24] 何文权,熊樱菲. 清代粉彩彩料的初步分析研究[A]. 见:郭景坤主编. 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集(ISAC2005)[C]. 上海:上海科学技术文献出版,2005.
- [25] 程琳,李梅田,金优石,等. 微束 X 射线荧光无损分析古瓷器高铅釉的方法及应用研究[J]. 原子能科学技术,2011,11:1399-1403.
- [26] 李鸿庆. 广西出土的陶瓷器[J]. 中国历史博物馆馆刊,1981,00:96-103.
- [27] 韦仁义. 广西北流河流域的青白瓷窑用其兴衰[J]. 景德镇陶瓷,1984,26:110-118.
- [28] 裴明智. 云南瓷器在越南北部传播初探[J]. 东南亚南亚研究,2009,03:86-90.