文物光谱分析

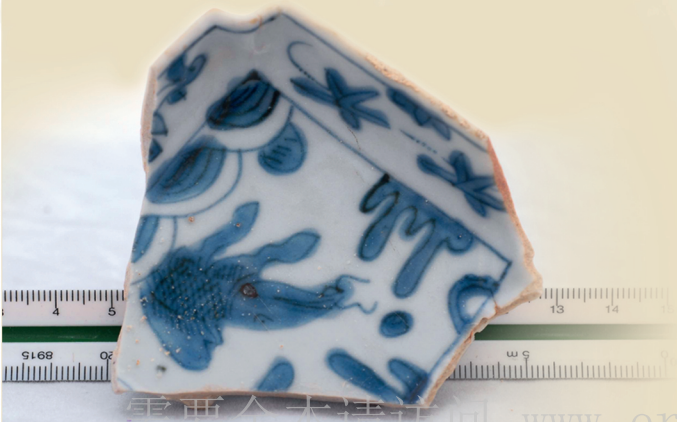
Spectral Analysis of Cultrural Relics

◎毛振伟 朱剑

凤凰出版传媒集团
江苏科学技术出版社

本书是作者多年研究和教学工作的总结。书中对光谱分析的基本原理、仪器构造、制样方法、图谱处理以及光谱分析法在考古中的应用等作了翔实的介绍。书末的附录可作为应用实例。本书可供从事相关研究的科技人员参考，也可作为高等院校相关专业本科生和研究生教材。







需要全本请访问 www.ertongbook.com

Spectral Analysis of Cultrural Relics

文物光谱分析

毛振伟　朱　剑

凤凰出版传媒集团
江苏科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

文物光谱分析 / 毛振伟著. —南京：江苏科学技术出版社,2010.4
ISBN 978-7-5345-7242-5

Ⅰ.①文… Ⅱ.①毛… Ⅲ.①光谱分析—应用—文物—考古 Ⅳ.①K86②0433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 058030 号

书　　名	文物光谱分析
编　　著	毛振伟　朱　剑
责任编辑	陈卫春
责任校对	郝慧华
责任监制	张瑞云
出版发行	江苏科学技术出版社(南京市湖南路 1 号 A 楼,邮编：210009)
网　　址	http://www.pspress.cn
集团地址	凤凰出版传媒集团(南京市湖南路 1 号 A 楼,邮编：210009)
集团网址	凤凰出版传媒网 http://www.ppm.cn
经　　销	江苏省新华发行集团有限公司
照　　排	南京展望文化发展有限公司
印　　刷	江苏凤凰数码印务有限公司
开　　本	787mm×1092mm　1/16
印　　张	15.5
字　　数	320 000
版　　次	2010 年 4 月第 1 版
印　　次	2010 年 4 月第 1 次印刷
标准书号	ISBN 978-7-5345-7242-5
定　　价	50.00 元

图书如有印装质量问题,可随时向我社出版科调换。

内 容 简 介

本书是作者多年研究和教学工作的总结。书中对光谱分析的基本原理、仪器构造、制样方法、图谱处理以及光谱分析法在考古中的应用等作了翔实的介绍。本书可供从事相关研究的科技人员参考，也可作为高等院校相关专业本科生和研究生教材。

前言

自1672年牛顿利用三棱镜发现日光的色散现象以来，对光谱技术的研究已历经300多年了。随着技术的发展和成熟，光谱分析仪器已经成为应用最基本、最广泛的科学仪器，在物质生产和科学研究领域发挥了重要的作用。

20世纪以来，随着学科交叉热潮的兴起，产生了很多新的生长点，利用自然科学手段解决社会问题成为人们关注的重点领域。考古学是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。过去的考古主要依靠地层学和类型学的手段来研究古代遗物。随着认识的进步，人们发现要深入了解古代社会的面貌、阐述历史发展规律，首要问题就是全面、准确地提取和整理研究社会历史所必需的信息。要达到这样的目的，仅仅依靠地层学和类型学的方法显然是不够的。英国考古学家克拉克(G. Clark)就认为：技术与经济的信息总的来说是由物质承载的，因而能通过自然科学的手段来加以提炼。研究的深入和学科的发展需要考古学与自然科学更为紧密的结合。使用各种科学技术手段对古代遗存进行多学科交叉和跨学科综合的研究，可以获得更为丰富、更为可靠的推论。光谱分析作为一种重要的自然科学手段，将其广泛而深入地应用到考古研究当中去，会有力地推动考古学的发展与完善。

光谱分析对于科技考古研究而言，具有非常重要的意义和价值。但是如何对古代遗存进行有效的光谱分析，目前还处于探索、实验的阶段，还有很多内容需要深入探讨。我们编写《文物光谱分析》这本书，就是为了让年轻的科技考古工作者更好地认识和了解光谱分析的理论与方法，使光谱分析技术能更深入地应用到考古研究之中。诚然，作为一门成熟的分析技术，国内既有许多前辈学者，也有一批中青年科技工作者，他们拥有深厚的理论功底和丰富的实践经验，但由于种种原因，目前专门从事文物光谱分析的学者还比较少，还远未被了解和重视。于此，我们希望通过这本书推动光谱分析在考古中的应用和发展。

全书共分为8章，主要介绍原子吸收光谱、电感耦合等离子体发射光谱、X

需要全本请访问 www.ertongbook.com

射线荧光光谱、紫外-可见分光光度法、荧光分光光度法、红外吸收以及拉曼光谱分析等常用光谱分析方法的基本原理、仪器构造、制样方法、图谱分析以及在考古的应用等内容。书后有7篇附录,是作者和同事们应用本书所述光谱分析方法对各种文物遗存(陶瓷、矿物、漆器、化妆品等)进行科技考古研究的成果,可作为阅读本书的实例参考。

我们深知自己水平有限,而光谱分析内容很多,技术也日新月异,书中不足之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

目　　录

CONTENTS

第一章　绪论 …… 1

第一节　考古学与光谱分析 …… 1
第二节　光谱分析 …… 2
第三节　光谱分析在考古学中的应用 …… 5
第四节　试样的采取与调制 …… 9

第二章　原子吸收光谱分析 …… 14

第一节　概述 …… 14
第二节　原子吸收光谱分析原理 …… 17
第三节　原子吸收分光光度仪简介 …… 21
第四节　火焰原子吸收光谱法 …… 25
第五节　石墨炉原子吸收光谱法 …… 32
第六节　半定量和定量分析方法 …… 37

第三章　电感耦合等离子体发射光谱分析 …… 41

第一节　概述 …… 41
第二节　ICP 的一些物理特性 …… 43
第三节　ICP 光谱仪 …… 45
第四节　ICP 光谱分析性能和技术 …… 52
第五节　光电直读光谱仪 …… 56
第六节　文物的 ICP－AES 分析 …… 58

第四章　X 射线荧光光谱分析 …… 61

第一节　X 射线的物理性质 …… 61
第二节　X 射线荧光光谱仪的类型和构造 …… 74
第三节　样品的制备 …… 84
第四节　定性分析 …… 85
第五节　定量分析 …… 89

CONTENTS

第五章　紫外-可见分光光度法 …… 102

第一节　分子光谱概述 …… 102
第二节　应用吸收定律的要求 …… 105
第三节　紫外、可见分光光度分析方法 …… 107
第四节　仪器和实际应用 …… 120

第六章　荧光分光光度法 …… 125

第一节　光致发光 …… 125
第二节　荧光与物质分子结构之间的关系 …… 127
第三节　荧光分析的方法 …… 129
第四节　荧光分析中的影响因素 …… 133
第五节　荧光分析的用途 …… 136

第七章　红外吸收光谱法 …… 138

第一节　基本原理 …… 138
第二节　红外光谱与分子结构的关系 …… 147
第三节　各类有机化合物的红外光谱 …… 152
第四节　图谱的解析 …… 161
第五节　红外分光光度仪 …… 165
第六节　红外光谱分析的应用 …… 167

第八章　拉曼光谱法 …… 170

第一节　拉曼光谱的基本原理 …… 171
第二节　激光拉曼光谱仪 …… 178
第三节　激光拉曼光谱分析在考古中的应用 …… 180

附录 1　X 射线荧光光谱分析在考古中应用现状和展望 …… 184

CONTENTS

附录 2　不同窑口青白瓷胎 ICP－AES 化学元素特征 …… 191

附录 3　能量色散 X 射线探针技术对汝瓷成分的线扫描分析 …… 203

附录 4　宣德官窑青花瓷的面扫描分析 …… 211

附录 5　釉上低温红彩呈色机理的初步探讨…… 216

附录 6　中国江苏省盱眙出土夹苎胎漆器制作工艺研究 …… 225

附录 7　花石嘴元墓出土化妆品的初步研究…… 232

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第一章
绪　　论

第一节　考古学与光谱分析

一、什么是文物

在古文中，文物是礼乐、典章制度的统称。现在，文物是指人类社会发展过程中，由人类创造及与人类活动有关的具有历史、艺术、科学和纪念价值的古代、近代乃至现代的物质文化遗存（遗物、遗迹）的总称。也就是说，它是历史上物质文化和精神文化的遗存，具有历史、艺术、科学价值，是重要的文化遗产。

《中华人民共和国文物保护法》（2007 年 12 月 29 日通过）第二条规定，在中华人民共和国境内，下列文物受国家保护：

（1）具有历史、艺术、科学价值的古文化遗址、古墓葬、古建筑、石窟寺和石刻、壁画；

（2）与重大历史事件、革命运动或者著名人物有关的以及具有重要纪念意义、教育意义或者史料价值的近代和现代重要史迹、实物、代表性建筑；

（3）历史上各时代珍贵的艺术品、工艺美术品；

（4）历史上各时代重要的文献资料以及具有历史、艺术、科学价值的手稿和图书资料等；

（5）反映历史上各时代、各民族社会制度、社会生产、社会生活的代表性实物。

《中华人民共和国文物保护法》第二条还规定：具有科学价值的古脊椎动物化石和古人类化石同文物一样受到国家的保护。国家保护文物的范围，也就是文物所包括的范围。

文物应具备 3 个基本特征：

（1）是由人类创造的或是与人类活动相关的；

（2）是已经成为历史且不可能重新创造的；

（3）文物不但具有研究价值，而且还要具有一定的保存和收藏价值。

对于特征（1）、（2），现在也有扩展，如恐龙蛋以及现代名人的画、瓷等也是文物。

文物常用的分类方法有两种：

其一，以遗存的形式进行分类，可分为地上文物和地下文物。地上文物包括纪念建筑物、古建筑（如宫殿、城堡、寺院、民居、桥、塔等）、石窟寺、石刻、雕塑、壁画及传世艺术品等；地下文物包括古文化遗址、古墓葬等埋于地下或水底发掘出土的文物。根据遗存的形

式，又可分为考古发掘出土文物、传世文物及可移动的地上文物（如石刻、石雕、壁画）等。凡入博物馆收藏的文物，称为馆藏文物；民间私人收藏的文物称为流散文物。这种分类方式便于文物管理。

其二，以构成文物的材料成分和来源进行分类，可分为无机质地文物和有机质地文物。无机质地文物：材料来源于非生物，如青铜器、铁器、金器、银器、锡器、铅器、玉器、陶瓷、砖瓦、玻璃等。有机质地文物：材料来源于生物，如竹木漆器、纸张、皮革、皮毛、丝麻棉织品、牙骨等。但也有些文物既有无机成分又有有机成分，如字画（纸是有机的，字和画是无机的）、纸币（纸是有机的，颜料是无机的）、照片、胶卷等。这种分类方式有利于文物的研究和保护。

文物是人类文化的遗存物，是历代人类创造的物质财富的精华，是具有历史、艺术、科学价值的珍贵遗产。文物不但具有研究的价值，而且还要具有一定的保存和收藏价值。文物是研究人类历史的物质基础，若某个民族的历史文物荡然无存，就失去了研究该民族历史的物质基础。

二、科技考古与光谱分析

考古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。它以过去的人物、事件、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，从而系统地描述人类社会发展的进程及人与自然的关系。研究的范围：在时间上，地球上人类的产生到现在；在空间上，地球上人类曾经居住或活动过的地方。

考古学的研究方法很多，不同的研究方法形成不同的考古学科。20 世纪中期出现了一个“新考古学派”，形成了一门新的学科，即“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。这样将研究的对象带进了实验室，就出现了 Archaeometry（考古测定）一词。实验室考古就是用仪器和设备对文物进行分析，获取充分客观的数据和资料，并以此为依据，结合考古学背景，作出合理的分析和判断，来认识过去的人类社会发展。

现代用于对文物进行测试和分析的仪器大部分都是光谱仪，这样就产生了一门新的学科——文物光谱分析。

第二节　光 谱 分 析

在日常生活中，可以见到各种不同的光，如红光、绿光、白光等。人类观察到的第一种光谱无疑是天空中的彩虹，自然界中另一种引人注目的光谱是极光。对光谱做首次科学研究的是牛顿。1665 年秋，当他在剑桥大学工作时，伦敦发生了大瘟疫，牛顿回到家乡乌尔索普，他用三棱镜对太阳进行了色散，发现了白光的组成和颜色的本性。太阳光经过三棱镜后，会产生一组按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫排列的色带，这些眼睛能看见的光，称为可见光；还有很多人眼看不见的光，如无线电波、红外线、紫外线、X 射线、γ 射线等。他的这

一重要发现为光谱分析奠定了基础。

一、光谱的种类与光谱分析

复色光经过色散系统分光后，按波长（或频率）的大小依次排列的图案，称为光谱，也称为电磁波谱，牛顿采用了 spectrum（光谱）这个词。这个词是由 spectres（幽灵）转化而来的，因为三棱镜稍动时，彩色光带就像幽灵一样跳来跳去。光谱又分为线状光谱、带状光谱和连续光谱。线状光谱是由一些分离的谱线组成的；带状光谱也是由一些分离或连续的光谱带组成的；连续光谱是由一个短波极限开始，波长连续的光谱，炽热固体所辐射的光谱均为连续光谱。同步辐射源可发出从微波到 X 射线的连续光谱，X 射线的韧致辐射部分也是连续光谱。由于光在不同的媒质中传播的速度不一样，故同一频率的光在不同媒质中波长是不一样的。因此将光谱按波长排列时所用的波长是光在真空中传播时的波长。$\lambda = \frac{c}{\nu}$，c 为光速，$c = 3.0 \times 10^8$ m/s。光子能量的单位是电子伏特（eV），能量 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$。光谱的波长范围为 $10^5 \sim 10^{-16}$ m。分为以下几个波段：

（1）无线电波：波长为 $10^5 \sim 10^{-3}$ m。波长在 10^5 m 以上的电磁波是电力输送线发出的，如交流电的频率 $\nu = 50$ Hz，其发出的电磁波的波长 $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{50}$ m $= 6 \times 10^6$ m。无线电波又分为长波、中波、中短波、短波。短波包括米波、分米波、厘米波、毫米波。一般无线电波是从电磁振荡电路通过天线发射的。分米波、厘米波、毫米波总称为微波。当电子和原子核在磁场中时，电子自旋和核自旋的能级会发生分裂，它们吸收一定波长的微波后，产生磁能级共振跃迁，这种原子核对微波吸收的光谱称为核磁共振光谱，电子对微波吸收的光谱称为电子自旋共振光谱。通过物质的核磁共振光谱、电子自旋共振光谱来分析物质成分的过程，分别称为核磁共振光谱分析、电子自旋共振光谱分析。电子自旋共振光谱分析还可用于一些文物的断代测定。

（2）红外光谱：波长为 $7.5 \times 10^5 \sim 760$ nm。它主要是炽热物体、气体放电发出的，其微观本质是物质中分子振动和转动能级的跃迁辐射出来的，这种辐射有显著的热效应，即所谓的热辐射。物质吸收了红外线后，分子振动和转动加快，在宏观上表现为温度上升，故常用红外线的热效应来烘烤物体。红外线在军事上很有用，如红外雷达、红外通讯、红外跟踪等。飞机、舰艇、坦克等的发动机运转时会发热，从而发射红外线，红外雷达收到红外线后就可发现目标。导弹就是跟踪红外线飞行的，所以百发百中。现在制造的隐形飞机、隐形船，并不是眼睛看不见，而是隐形飞机、隐形船自己将发动机发出的红外线吸收掉，向外不辐射红外线了。物质吸收了红外线后，分子的振动和转动会加快，同一种分子，所吸收的红外线的波长是一样的，不同的分子吸收的红外线的波长不同。有一种仪器叫做红外吸收光谱仪，就是根据这一原理由物质吸收的红外光谱来确定物质成分的。

（3）可见-紫外光谱：可见光的范围很窄，其波长为 760 ~ 390 nm，由于它产生的机理与紫外光谱一样，因此一般将它归到紫外这一边，称为可见-紫外光谱。紫外光谱的波长

为400～10 nm，它主要是由分子中的价电子或原子中外层电子能级跃迁产生的。这种光有显著的化学效应和荧光效应，故紫外线可用于杀菌。由于物质吸收了可见-紫外光，会发射荧光，同种物质吸收的可见-紫外光是一样的，发射的荧光也是一样的；不同的物质吸收的可见-紫外光是不同的，发射的荧光也是不一样的。根据物质吸收的可见-紫外光谱来判断什么物质的仪器称为紫外-可见分光光度仪，根据物质吸收的光谱、发射的荧光光谱来判断物质的仪器称为荧光光谱仪，根据原子吸收的紫外-可见光谱来判断物质元素成分的仪器称为原子吸收光谱仪。

（4）X射线：波长为10^{2}～10^{-2}Å（1 Å = 10^{-10} m）。它是由高能带电粒子的运动急剧地受到阻挡或原子的外层电子向内层跃迁时产生的。由于X射线的波长短，能量大，穿透物质的本领强，所以在医学上用来透视，检查身体内部的情况；工业上用来探伤，检查材料中有无空隙、断裂，焊接是否焊好等，这门学科叫做X射线透视学。由于X射线的波长与晶体中原子间距的线度相近，用晶体作X射线衍射光栅，从得到的X射线衍射图上，就可知道晶体的结构。这种仪器称为X射线衍射仪，这门学科叫做X射线衍射学，考古学中主要用来确定文物的物相。由于原子内外层电子向内层跃迁而失去能量，失去的能量以X射线发射出来，同种元素的原子发射出来的X射线的波长（能量）是一样的，不同元素的原子发射出来的X射线的波长（能量）是不一样的，根据原子发射出来的X射线波长（或能量）就可以确定组成物质的元素，这种用于测定物质元素成分的仪器，称为X射线荧光光谱仪，在考古学中主要用来确定文物的成分。研究X射线光谱性质的学科叫做X射线光谱学。

（5）γ射线：波长<0.1Å。它是原子核内部的变化过程中发射出来的一种电磁波，或来自宇宙。许多放射性同位素在衰变时都发射γ射线。由于它的波长更短，能量更大，穿透本领更强，可以对厚的金属进行探伤，在医学上用γ刀来开刀。研究γ射线可了解原子核的结构和宇宙的情况。

根据电磁波的本质，光谱可以分为分子光谱、原子光谱、原子核光谱和粒子光谱。原子光谱（包括离子光谱）主要是由原子内电子能级发生变化发射或吸收的光谱，它的表现形式是线光谱；分子光谱是由于分子中电子能级及分子振动、分子转动能级发生变化所发射或吸收的光谱，分子光谱比原子光谱复杂得多，一般为带光谱。可以通过物质的原子光谱和分子光谱来判断物质的成分和结构。

根据辐射能传递的情况，光谱又可以分为发射光谱、吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱等。

文物的光谱分析主要内容涉及与文物分析有关的光谱分析，包括原子吸收光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、X射线荧光光谱、紫外-可见吸收光谱、分子荧光光谱、红外吸收光谱和拉曼光谱对文物的分析。

无论是哪种光谱分析，分析的过程都有些类似。首先将试样放入仪器中，让从光源发出的光照射试样，试样发射或吸收的光通过色散元件色散，按一定顺序排列成谱，通过记录系统得到光谱图，从光谱图上的信息来进行物质的结构或成分定性分析；测量分子或原子的特征谱线的强度，根据浓度与强度的关系进行定量分析。

二、光谱分析的特点

光谱分析是分析化学领域中重要的一类仪器分析方法。它具有以下特点：

（1）操作简单，分析速度快。光谱分析仪器的自动化程度非常高，随着计算机技术的发展，操作越来越简单，分析速度越来越快，如波长色散X射线荧光光谱仪，只要3～4 min定性分析就可完成。

（2）选择性好。光谱分析是根据分子或原子产生或吸收的特征光谱线及其强度来进行定性和定量分析的。所以只要选择合适的工作条件，减少光谱线间的重叠干扰，就能同时测定几十种元素或分子的含量。对于一些化学性质相近的元素，如铌和钽、锆和铪、卤族元素、稀土元素，不需要进行化学分离，都可以同时进行含量测定。

（3）灵敏度高。一般光谱分析仪器的检出限都在10^{-6}以下，有的可达10^{-11}，有的还可以进行微区分析。

（4）准确度高。光谱分析的相对误差小于5%，有的光谱分析仪器对微量与痕量元素的定量分析，其准确度优于化学法。

（5）消耗试样少。不同光谱分析仪器所需要的分析试样量是不一样的，有的仅需要几毫克到几十毫克。有些光谱分析仪器可以做无损分析。

光谱分析是分析化学中不可缺少的方法，几乎在每个分析测试部门都有各种各样的光谱分析仪器，广泛地应用于各个领域。但它也有一定的局限性；

（1）光谱分析都是相对的分析方法，难作绝对分析，需要用标样来对照。有些光谱分析方法可用化学配制标样，但有些光谱分析方法需要与分析试样一样的实物标样。虽然目前出现一些无标样定量分析的方法，但并不是绝对不需要标样，只是标样少一点而已。往往由于缺乏标样，尤其是考古样品，有些文物只有一个，哪来的标样，这对光谱的定量分析造成一定的困难。

（2）光谱分析是物理的分析方法，这对一些化学性质相近的元素，进行单一元素的测定是非常有利的。对于不同的样品，由于组分不一样，基体干扰、谱线重叠干扰不一样，需要用不同方法来测试，对于一种新样品，首先要进行分析方法的试验，所以光谱分析适用于同种的大量的样品分析。对于个别的一两个样品，分析成本就高了，不及化学分析。

（3）光谱分析的仪器比较贵，除中小型仪器国内能生产，大型仪器和部分中型仪器都需要进口，仪器维护成本高，分析测试的成本也高。

化学分析法、光谱分析法，还有其他的仪器分析法，都是分析化学领域中不可缺少的分析手段，各有千秋。对于一个科技考古学者、文物分析鉴定家来说，必须有所知道，有所了解，取长补短，灵活运用，充分发挥各种方法的特点，只有这样，才能多快好省地得到各种可靠的分析数据，从而通过这些数据作出科学判断。

第三节 光谱分析在考古学中的应用

光谱分析的仪器，有些用于成分分析，有些用于结构分析。原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、X射线荧光光谱仪用于成分分析，紫外-可见分光光度仪、荧光分光光度仪、红外吸收光谱仪、激光拉曼光谱仪主要用于结构分析。有些结构分析的仪器也

可作成分分析。文物的光谱分析就是用光谱分析仪器对文物的结构与成分进行分析，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。光谱分析在考古学中主要应用有鉴定文物的材质、年代、真伪、产地及其矿料来源、制作工艺以及如何进行文物保护。

一、文物的鉴定

文物的光谱鉴定包括两个方面，一是鉴定文物的材质，二是鉴定真伪。

（1）文物材质鉴定：鉴定文物是什么类型的，是用什么材料制造的。有些文物，用肉眼就可分辨，是陶瓷、玉器、石器还是青铜器；有些文物用肉眼就不好分辨，尤其是有些金属器具，从外表上难于确定，有时为一件文物是什么材质的，考古学家们常争论不休。如安徽东至发现的南宋关子钞版，当时有人认为是铁的，经光谱和化学分析是铅的；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，经光谱分析，结果是铅的；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，经光谱分析，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% 的在 17 枚样品中只有 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。

（2）文物的真伪鉴定：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物品，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，以至难识其庐山真面目。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。真的与假的文物虽然在外表上一样，但在结构与成分上存在着区别。如宋代汝官瓷与现代仿汝瓷，虽然现代仿汝瓷可以以假乱真，但结构与成分上有区别。在成分上，X 射线荧光光谱是不一样的，有的仿汝瓷含锌量高，有的仿汝瓷含锶量高，按古代的成分含量现代人是烧不出来的；真的和仿的瓷釉的显微结构也不一样，呈色机理也不一样，用光学显微镜就可区别开来。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。文物的发射或吸收光谱是文物的指纹，指纹一样的概率很小，同样，各种光谱一样的物质概率也是很小的。

二、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。通过光谱成分分析，可以进行文物的断代。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，通过光谱成分分析就可以推断它们的年代。

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的，唐代 SiO_2 的含量在 75% 以上，Al_2O_3 的含量在 20% 以下；宋、元、明代，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%。温睿等人用同步辐射 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、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）、氟（F）含量是随时间的增长而增加，氮（N）含量是随时间的增长而减少，用光谱分析测定骸骨中的含铀、氟和氮量，就可以确定其时代。

通过光谱分析技术来确定文物的结构与成分，根据文物的结构与成分来断代，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 19 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。

三、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，断代测年是为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。文物的结构及成分与其制作时间、地点存在着一定的关系。文物通过光谱分析可知其结构与成分，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，发现一般低质量产品各地都有出产，而高质量产品，则来自位于尼罗河中部地底比斯几个中心产地。

朱守梅等人用 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。

丘平等人用电感耦合等离子体发射光谱法（简称 ICP - AES）测定了贾湖遗址、西山遗址和大河村遗址出土陶片的成分，经聚类分析，发现贾湖的制陶业处于以家庭为单位的作坊阶段，自产自用为主；而西山的陶器可能是两个不同地点或不同地质背景的陶窑烧制而成的，虽然西山遗址与大河村遗址处于同一时期，相距不足 20 km，但他们之间没有陶器交换、交流或传承关系。

四、文物的制作工艺的研究

通过文物的光谱分析，可得到文物的结构与成分，从结构与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两个“银面”花瓶,过去推测认为是表面含锑(Sb)所致的。经光谱分析,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”。

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)的四倍多,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。

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能量色散X射线荧光线扫描分析,发现在釉胎之间的确存在一个中间层,在这中间层各元素从釉的浓度变化到胎的浓度,而且这种变化是连续的。通过对汝瓷釉的微结构观察,不论釉层透明或乳浊处,所含气泡的大小混杂、均匀分布,不同于一次烧成的南方越窑青瓷其釉层底部分布密集、细小的气泡,似乎来源于内胎。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,故在实体显微镜下可以明显地看到汝瓷釉胎间的中间层,而在偏光显微镜和扫描电镜下却看不到。

五、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 研究文物材料的结构和成分。分析文物材料的结构和成分,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 研究文物的地下埋藏环境。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得很好,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。对已经损坏了的文物,如何能恢复它的原貌,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。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,这些都需要很好地去发掘、继承和改进,更好地为保护文物服务。

麦积山石窟中的壁画、泥塑上覆盖了一层油烟,王蕙贞等人用红外光谱对这些油烟进行了分析,发现油烟的主要成分是单酚、双酚、甲酚、2-叔丁基酚和有机酸及脂、酰胺、本质素等有机物,这些油烟是由于长期燃烧香烛、木材造成的。他们采用醋酸-氨水清洗法,清洗了壁画、泥塑上的油烟,使原来漆黑一片的油烟壁画、泥塑重新显出原来的面貌,色彩艳丽的图案也出来了。

文物保护离不开光谱分析,文物要保护首先要分析文物的结构和成分,确定文物的材

需要全本请访问 www.ertongbook.com