

凌家滩遗址出土陶器的 LIBS-PCA 分析

吴卫红¹, 姚政权², 王京³, 张又尹^{4,5}, 朱剑^{3*}

1. 安徽大学历史系, 安徽 合肥 230601
2. 安徽省文物考古研究所, 安徽 合肥 230601
3. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083
4. 中国科学院脊椎动物演化与人类起源重点实验室, 中国科学院古脊椎动物与古人类研究所, 北京 100044
5. 中国科学院大学人文学院考古学与人类学系, 北京 100049

摘要 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术结合主成分分析(PCA), 对凌家滩遗址出土陶器进行快速检测和统计分类的研究。凌家滩遗址位于安徽马鞍山市含山县, 是我国南方地区一处大型新石器时代晚期聚落, 遗址出土大量精美玉器、石器和陶器等, 年代处于中华文明起源关键节点上, 是研究我国文明起源和发展问题的重要遗址, 因此对其出土陶器的研究具有十分重要的文化历史意义。对凌家滩遗址出土具有不同类型羸和料的陶器样本, 进行 LIBS 快速分析后, 利用 PCA 对结果进行统计辨析。研究表明, 不同羸和料的光谱敏感度有所不同, 不同掺杂物质会产生光谱特征差异。另一方面, 出于统计分析的考虑, 有目的缩小了背景噪声等异常数据干扰, 并进行了分类辨析, 在元素谱线归属的基础上进行了特征谱线提取, 实现了利用多元统计分析进行快速分类的目的。分析结果表明, 与泥质陶相比, 羸植物陶器和羸细砂类样品, LIBS 光谱特征具有良好的辨识度, 可以进行有效区分。其他类型羸和料根据实际情况不同, 则需要配合其他手段进行综合判断。相关研究结果可对南方地区新石器时期陶器的快速鉴定和类型归属等工作, 提供了科学支持和有益借鉴。

关键词 凌家滩遗址; 激光诱导击穿光谱; 主成分分析; 羸和料

中图分类号: K876.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0628-04

引言

陶器的发明是旧石器向新石器时代过渡阶段的重大事件。在过往的古代陶器分类中, 基本上是以肉眼观察方式区分泥质、夹细砂、夹粗砂以及夹植物、夹炭、夹蚌等, 但两者常有区分不明显问题; 夹粗砂也只是泛称, 不同地域、不同功能的陶器所夹的颗粒都会不同; 而夹植物等情况更是容易由于经验问题出现误判。而这些问题, 都会影响到此后基于陶器分类的文化遗产、器物功能分析等问题的探讨。

安徽含山县凌家滩遗址地处江、淮之间, 距今约 5 300 年~5 600 年, 遗址面积约 140 万 m², 是同时期长江下游最大的遗址, 文化特点鲜明, 是探索中华文明起源的重要地区之一。通过近 30 年的考古工作, 业已获得丰富的考古成果, 但以往多数研究局限于玉、石器, 而对该文化重要组成部分

的陶器却一直缺乏系统研究。对这批宝贵的陶器遗存, 采用新技术和新方法, 进行系统分类和研究工作, 开展深入的探索与研究, 更快更好地提取其中所蕴涵的工艺与文化信息, 具有十分重要的文化与历史意义。

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术, 是一种新型光谱分析方法, 利用高能量密度的激光脉冲烧蚀样品表面, 从而产生等离子体, 在其湮灭过程中, 发射出元素的特征谱线, 然后通过接收装置接收, 根据光谱组件对等离子谱线进行分析, 可以得到样品中的元素种类与含量。与其他光谱分析技术(如 XRF、ICP 等)相比, LIBS 设备样品支撑系统属于开放式, 可以将较大样品直接放入测试, 同时其对样品形态没有要求, 无需制样, 因此可以较好地完成无损分析。

然而目前 LIBS 技术本身易受干扰, 稳定性还有所欠缺, 因此对该技术在不同领域的应用仍需要探索和完善^[1-2]。在

收稿日期: 2018-12-06, 修订日期: 2019-05-12

基金项目: 国家社会科学基金重大项目(15ZDB054)资助

作者简介: 吴卫红, 1968 年生, 安徽大学历史系教授 e-mail: shuohiah@163.com

* 通讯联系人 e-mail: zhujian@ustb.edu.cn

一些无机物分析中,通常将 LIBS 技术与化学计量学方法结合起来提高物质分类的准确性,包括主成分分析、偏最小二乘判别分析、软建模分类、人工神经网络、支持向量机等^[3-5]。究竟使用何种方法或统计技术,需要针对不同情况来具体分析。

由于 LIBS 测试速度较快,可多元素同时测定,特别是对非金属元素也有较好的灵敏度,适合于古代无机质文物的分析和应用^[6]。因此针对该方法特点,探索不同条件和技术选择,开展针对不同类型文物特征的有效应用,对于扩展该技术在考古和文化方面的研究,以及深化相关光谱分析技术对文物的研究,无疑具有重要作用。

研究中利用 LIBS 技术,对凌家滩遗址出土的陶器进行了分析。选择在考古现场进行粗选分类后的陶片样品,通过 LIBS 测试,针对测试结果,采用主成分分析(principal component analysis, PCA)进行分类尝试。通过元素含量与 PCA 分析后,将结果与传统考古分类进行了比较研究。结果表

明,与依赖肉眼分类和经验判别的传统陶器分类相比,LIBS 技术可以对属植物和部分属砂陶器进行快速有效的鉴别,可为陶器分类和后续基于分类的研究提供更为科学的依据。

1 实验部分

样品来自凌家滩遗址,由安徽省文物考古研究所凌家滩考古工作站提供,主要取自 2014 年凌家滩内壕沟西段的解剖发掘。根据初步分类,可将遗址陶器分为夹石英、夹细(粗)砂、夹细砂和植物、泥质夹植物、泥质等多种类型。样品器型有、罐、钵、壶、鼎、豆、缸、盘、盆等。典型样品见图 1。

LIBS 分析采用法国 IVEA 公司生产的 MobiLIBS 型激光诱导击穿光谱,激光强度为 48 mJ,双脉冲激光延迟时间 4 μ s, MCPGain 为 1 200,积分时间 600 μ s,每个测试点轰击 10 次。测量结果如图 2 所示。

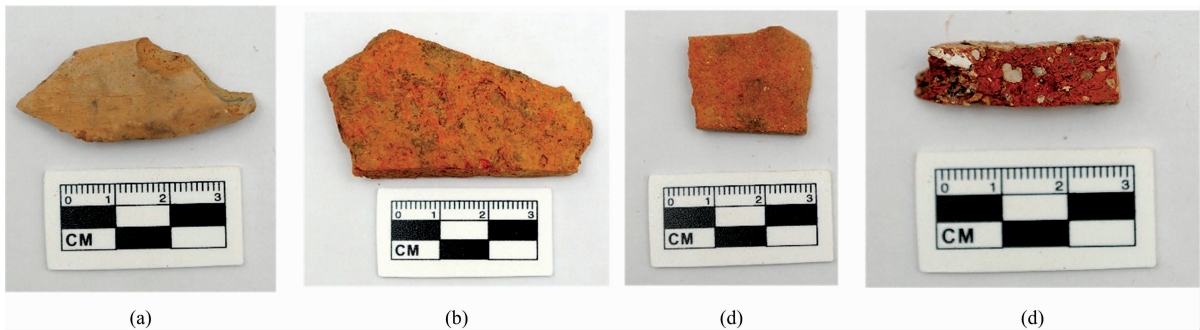


图 1 具有不同属和料的典型样品图

(a): 泥质陶; (b): 属植物陶; (c): 属细砂陶; (d): 属石英粗砂陶

Fig. 1 Picture of typical pottery sample with different temper

(a): Clay pottery; (b): Pottery with plant temper; (c): Pottery with fine sand temper; (d): Pottery with rough sand

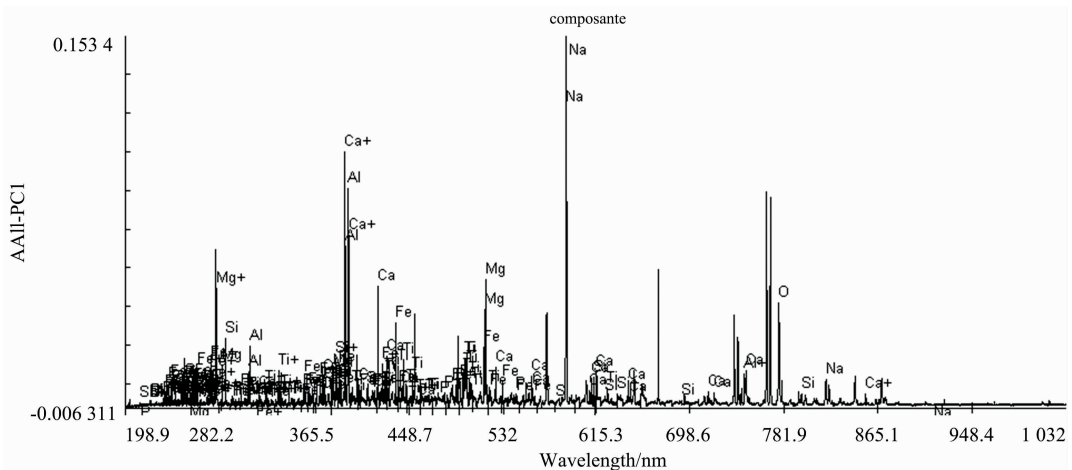


图 2 凌家滩遗址陶器 LIBS 特征光谱

Fig. 2 LIBS spectra of pottery from Lingjiantan Site

2 结果与讨论

(1) 陶器系由粘土为主,并辅以不同属和料,经过成型

工艺后烧制而成。在陶制粘土基体中,主要包含 Si, Al, Ca, Na 和 K 等元素,当不同属和料与胎料一起混合后,会造成陶胎的化学组成发生变化;同时由于属和料的类型、数量、比例的差异,故可以在与粘土混合中造成一定程度的化学组

成偏移。据此,可以据此对其进行快速分类鉴别。

以往研究业已表明,在土壤样品中,由于主要基体元素含量不同,个体元素特征谱线对待测元素特征谱线强度的影响也有较大差异^[7-8]。可以通过对这些差异进行有效的提取与统计分析,进而快速准确的获取其中的种类和分布等信息。

从肉眼观察凌家滩遗址出土陶器,其属和料主要有石英、长石、植物等。由测试结果(如图 2)可知,LIBS 技术可以快速获取 Si, Ca, Fe, Ti, Mg 和 Na 等多种元素特征谱线。在谱图中,不同样品中各种主量元素特征谱线强度有一定的差异。

(2)与传统光谱分析技术不同,LIBS 分析主要使用化学计量学方法对数据进行分析研究^[9]。PCA(principal component analysis)是一种计量化学统计分析方法,其原理是:若以每一种元素对应一元坐标轴,任一个陶胎的元素组成则对应于多维空间中的一个点,则难以用直观的图形方式来描述或比较其组成的异同和变化;通过 PCA 方法,即通过线性变换,将数据组的变量降维成少数几个能反映总体信息的综合因子,就可用少数几个因子来表达样品的相互联系,其数学模型为式(1)

$$X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \dots + a_{im}F_m \quad (1)$$

$(i = 1, 2, \dots, k)$

将上述全部测量数据一起做主成分分析,对样品中测得元素作 PCA 分析后,结果见图 3。从图 3 可以看出,没有属和料的泥质陶,其元素分布结果较为一致和集中,表明了泥质陶经过原料选择和处理后,能够在元素分布上较好反映凌家滩陶器的基本原料的情况。属植物的陶器,在化学组成成分

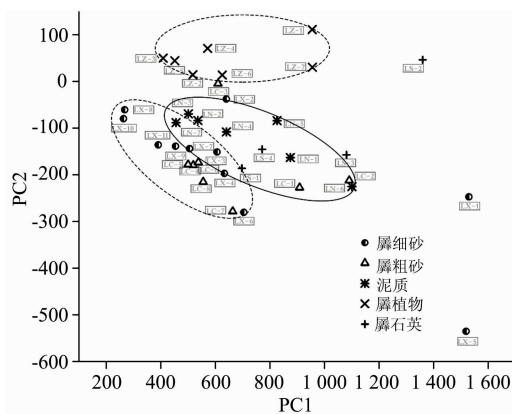


图 3 不同属和料陶器的 PCA 结果

Fig. 3 PCA results of pottery with different temper

布上虽然与泥质陶有一定的距离,但宏观上依然可以视为一个整体,并主要在第二主因子方向上与泥质陶形成差距。这一结果表明,陶器属和植物,虽经过烧制会对其化学组成导致影响,也会导致系统偏移,但并不会影响整体分布;另一种与之相似的情况是属细砂陶器,主要是属了大量小颗粒的细砂,肉眼观察与泥质陶很相似,但在 PCA 结果中显示出一定程度的整体偏移泥质陶组。因此,这类陶器与没有属和料的泥质陶,可以通过 LIBS 技术结合 PCA 分析进行较好地辨别。

(3)另一方面,有个别属和料或样品情况较为复杂,需要进一步讨论。在属粗砂的陶器样品中,可以看到大部分属粗砂与属细砂样品重叠,显示出其与属细砂样品相似的化学组成与混合特征。但有两个属粗砂样品(LC-1 和 LC-2)与其他样品离散,而与泥质陶相似。产生这一结果的原因可能与样品属砂数量较少有关。同样在属细砂中(LX-1 和 LX-5),与泥质和砂质陶都远离,通过样品比对,推测这类样品中,属砂的种类可能与其他样品不同。

在凌家滩遗址属和料中,有一类较为特殊,即有些似乎是粉碎石英岩后直接加入陶坯作为属合料使用,暂将其归于属石英类陶器,以示与夹砂陶有别。以往对此类属和料极少关注,基本上将其归入到属粗砂类。这一类属合料,主要特点是:颗粒大,石英棱角状,总含量较夹砂类小,部分样品中含有大颗粒岩屑,可能含大颗粒长石。这类样品总体数量较少,在 PCA 分布中较为离散,情况较为特殊。因此,对这类样品的判别需要与显微岩相分析相结合进行确认。

3 结论

(1)通过 LIBS 技术结合 PCA 分析,获取具有不同类型属和料的陶器的特征光谱。通过对光谱特征的统计判别,可以实现古陶质地的快速鉴别工作。

(2)以泥质陶为基础,发现属植物和属细砂类样品,在 LIBS 光谱特征上具有良好的辨识度,可以进行有效的区分,为今后的相关工作提供了借鉴。

(3)由于属和料为天然原料,虽然经过挑选与处理,但在其化学组成上仍会出现一些较为复杂的差异,在 PCA 结果上出现离散或孤立的现象。因此,仍要注意将岩相分析与化学组成相结合,对不同情况进行综合鉴别,方可获得更为可靠的结论。

致谢:承蒙北京科技大学马泓蛟博士参与讨论并热情帮助,在此表示衷心感谢。

References

- [1] SHEN Gui-hua, LI Hua-chang, SHI Ye-hong(沈桂华, 李华昌, 史烨弘). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2016, 36(5): 16.
- [2] YAN Meng-ge, DONG Xiao-zhou, LI Ying, et al(闫梦鸽, 董晓舟, 李颖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(6): 1874.
- [3] Xu Mingjun, Lin Qingyu, Yang Guang, et al. RSC Adv., 2015, (5): 4537.
- [4] Hywel Evans E, Jorge Pisonero, Clare M M Smith, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31: 1057.
- [5] Kerstin Kuhn, Jeannet A Meima, Dieter Rammlair, et al. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 161: 72.

- [6] Pankaj Singh, Eshita Mal, Alika Khare, et al. *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 33: 71.
- [7] GU Yan-hong, ZHAO Nan-jing, MA Ming-jun, et al(谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等). *Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光)*, 2016, 27(7): 748.
- [8] Paulino Ribeiro Villas-Boas, Renan Arnon Romano, Marco Aurélio de Menezes Franco, et al. *Geoderma*, 2016, 263: 195.
- [9] David W Hahn, Nicolás Omenetto. *Appl. Spectrosc.*, 2012, 66(4): 347.

Quick Classification of Pottery from Lingjiatan Site (3000BC) Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Principal Component Analysis

WU Wei-hong¹, YAO Zheng-quan², WANG Jing³, ZHANG You-yin^{4,5}, ZHU Jian^{3*}

1. Department of History, Anhui University, Hefei 230601, China

2. Anhui Provincial Cultural Relics Archaeological Research Institute, Hefei 230601, China

3. Institute of Culture Heritage and History of Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

4. Key Laboratory of Vertebrate Evolution and Human Origins of the Chinese Academy of Sciences, Institute of Vertebrate Paleontology and Paleoanthropology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044, China

5. Department of Archaeology and Anthropology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract For applying the Laser Induced Breakdown Spectroscopy technology to the ancient pottery(Lingjiatansite, 3000BC, Anhui, China) research, the goal and aim is for quick identificationand classification of the different types of ancient ceramic wares. Lingjiatan Site, located in Hanshan County, Maanshan City, Anhui Province, China, is a large late Neolithic settlement in southern China. A large number of fine jade articles, stone ware and pottery have been unearthed from the site. It is an important site! for studying the origin of earlyChinese civilization. Therefore, the study of its pottery is of great cultural and historical significance. After LIBS analysis, using the principal component analysis to process the data and give the reference to the classification workof pottery. The results show that different temper in body of pottery will affect the characters of spectrum and the PCA could give the classification group based on those spectra discrepancies. In the other hand, due to the consideration of statistical analysis, the abnormal data interference such as background noise is purposefully reduced and classified, and the characteristic spectral lines are extracted based on the attribution of the element spectral lines, thus realizing the purpose of rapid classification by multivariate statistical analysis. The results show that compared with pure argillaceous pottery, the samples of temper of plant pottery and some fine sand temper have well discrimination in LIBS spectral characteristics and can be effectively distinguished. According to the actual situation, other types of processing and materials need to be judged comprehensively with other means. This work indicates that the LIBS and PCA will be suitable and useful tools for ancient ceramics research.

Keywords Lingjiatan site; Laser induced breakdown spectroscopy; Principal component analysis; Temper

(Received Dec. 6, 2018; accepted May 12, 2019)

* Corresponding author