

X射线光谱在文物无损分析中的研究进展

周越^{1,2}, 闫灵通¹, 李丽¹, 孙合杨¹, 冯向前^{1*}

1. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 文物遗存是人们认识历史发展的重要依据, 通过对它们的相关研究可以了解古人的生存方式、生产技能、人与自然的关系等。X射线光谱(X射线荧光光谱和X射线吸收精细结构谱)作为重要的无损分析方法, 可以用来研究物质内部元素组成和特定元素近邻结构等信息, 为文物的保护研究和价值认知等提供支撑, 目前被广泛应用于各种古代物质遗存的研究工作中。对近些年X射线光谱在不同类型文物研究中的应用情况进行简要的总结和介绍。总的来看, X射线荧光光谱技术在古陶瓷、油画、青铜器的断源断代研究方面发挥了重要作用, 而基于X射线荧光光谱的成分数据库建设和X射线吸收精细结构谱在文物研究相关问题的深度介入是应用实践中的难点, 也应是未来研究工作中的重要课题。

关键词 物质遗存; 无损分析; 断源断代; 文物保护

中图分类号: O434.19 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1329-07

引言

物质文物遗存是古代历史的凝结和体现, 是重要的考古研究资料, 利用自然科学方法发掘文物中蕴藏的信息, 增强了考古学的研究手段, 扩展了研究领域, 具有重要的学术价值。而我国又是具有悠久历史的文明古国, 拥有丰富的物质文物遗存, 将自然科学的技术手段应用于相关研究有着切实的需求且拥有广阔的前景。需要明确的是分析文物有一个鲜明的特点, 由于文物的珍贵性, 往往要求实验分析过程在无损样品的情况下完成, 这对技术手段和实验方案提出了很高的要求。X射线光谱技术成熟, 对样品状态要求低, 可以无损地分析样品中多种元素的物理和化学信息, 因此被广泛地应用于陶瓷、青铜器、玻璃、颜料、漆木器等不同类型文物的研究中。

X射线荧光光谱和X射线吸收精细结构谱分析方法都与物质吸收X射线导致的电子跃迁有关, 虽谱学解释原理不同, 但都被视为X射线光谱技术。X射线荧光分析方法是发展比较早的一种元素分析手段。20世纪50年代英国学者最早利用X射线荧光分析技术开展了文物相关研究, 从此该方法在这一领域的应用得到了迅速发展。我国学者在20世纪70年代开始利用X射线荧光分析文物样品, 并在此之后做

了大量的研究工作, 特别是传统陶瓷的相关研究^[1]。人们很早就发现了X射线吸收精细结构, 但直到20世纪70年代才逐渐对各段精细结构的本质有了一定的认识, 并且随着同步辐射光源的发展, X射线吸收精细结构谱才逐渐成为一种可实用的结构分析方法^[2]。X射线吸收精细结构谱作为重要的微观结构分析手段, 相对于衍射分析等传统结构分析方法, 对样品形态和待分析元素含量要求不高, 可以无损地提供许多可供参考的物质内部物理化学信息。近些年该方法在很多研究领域获得了广泛的应用, 同时也被用于分析各种不同类型的文物。

传统陶瓷、油画和青铜器是物质文物遗存的典型代表, 受到人们的极大的关注。X射线光谱在三类文物的研究中都发挥了重要的作用, 并且取得了很多重要的成果。本文对近些年三类文物相关研究工作进行了总结, 同时也简要介绍了其他类型文物研究中的典型案例, 期望对相关研究工作者能够有所帮助。

1 X射线光谱在古陶瓷研究中的应用

我国具有悠久且辉煌的传统陶瓷生产历史, 古陶瓷文物作为重要的物质遗存可以反映古代社会生活和手工业的发展, 在当前收藏市场中也占有很大份额, 具有重要的研究价

收稿日期: 2020-05-19, 修订日期: 2020-08-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11775237, 11875056), 国家自然科学基金大装置联合基金培育项目(U1732106)资助

作者简介: 周越, 1994年生, 中国科学院大学硕士研究生 e-mail: zhouy@ihep.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: fengxq@ihep.ac.cn

值,因此相关分析工作一直从不同角度不断地开展。产地溯源、真伪鉴别和制瓷工艺的发展演变等是古陶瓷研究中的重要课题。利用 X 射线荧光光谱分析技术可以发现同源古陶瓷样品的元素组成特性,为产地溯源和真伪鉴别提供重要参考信息。利用 X 射线吸收精细结构图谱能够分析特定原子的价态及原子近邻结构等信息,可以在古陶瓷烧制工艺研究方面发挥重要作用。

1.1 X 射线荧光光谱分析在古陶瓷研究中的应用

X 射线荧光光谱可以用来分析古陶瓷样品中大部分主量元素及部分微量元素,进而基于元素成分数据对原料类型、制作工艺以及产地溯源等问题开展研究^[3-10]。熊樱菲等^[11]采用 X 射线荧光光谱分析了我国南北方四个不同窑址的陶瓷样品胎釉的元素组成,并建立了相应的数据库,通过多元统计分析方法对陶瓷胎釉元素组成数据归类作图,发现数据分布与产地密切相关,不同来源样品差异明显。Fantuzzi 等^[12]收集了 36 个来自西班牙南部四个不同窑址的双耳细颈瓶,利用波散 X 射线荧光光谱测量了这些样品的元素含量,基于部分主量(CaO, Al₂O₃)和痕量(V 和 Cr 等)元素建立了产地组成特征,为讨论罗马帝国晚期的贸易往来提供了参考信息。Calparsoro 等^[13]利用能散 X 射线荧光无损分析了伊比利亚半岛四处中世纪遗址出土的 47 个陶瓷样本,同时利用 ICP-MS 方法也进行了有损分析,基于两类方法所得数据对样品的分类结果高度一致。Coutinho 等^[14]利用能散 X 射线荧光光谱对葡萄牙一处修道院内出土的明晚期青花瓷器碎片进行元素组成分析,发现青花中蓝色和深蓝色区域的元素含量比值存在差异。相比于蓝色区域,深蓝色区域 Mn/Co 比值较高,而 Fe/Co 比值较低,表明古代陶工们很有可能同时使用了两种含 Co 颜料。Wen 等^[15]利用 X 射线荧光光谱分析了上川岛出土的青花瓷碎片,比较瓷釉和青花装饰的元素组成,发现釉中含有钙、钾、钠等助熔剂,青花颜料中所含的主要元素为铁、锰、钴、镍,基于数据的比对结果确认这些青花瓷产自明代景德镇地区。针对南宋官窑与龙泉青瓷难以通过外观特征进行区分的问题,于欢等^[16]基于能散 X 射线荧光分析对两类青瓷产品的元素组成进行比较,结果表明南宋官窑瓷胎较龙泉青瓷在元素组成上表现出高硅低铝的特征,而在瓷釉上则表现为高铝低硅的特征。

在古陶瓷研究中,我国科研工作者们积累了大量的数据信息,一些机构还据此建立了可供对比分析的标本数据库。基于已建立的古陶瓷成分数据库,可以利用聚类分析、主成分分析等多种统计学方法对未知来源样品进行产地溯源和鉴别真伪的研究^[17]。在对不同来源的大量数据进行比对时,分析数据的可靠性是关键。在利用 X 射线荧光方法分析古陶瓷时,需特别注意的是一些样品内部元素分布不均匀,可能会导致不同位置测量所得的元素成分结果出现较大的差异,研究人员可以通过多点测量的方法提高数据的代表性。为了保证不同来源数据可以进行较为直接的比对,提高定量分析结果的准确性成为当前人们非常关注的问题。制备与古陶瓷基体接近的标准样品是确保定量分析结果准确性的重要基础,研究人员在这方面做了大量工作^[18]。此外,对于能散 X 射线荧光光谱仪应用于古陶瓷研究的实验测量工作,吴隽等^[19]

建立了统一的测量操作标准,期望能够提高成分分析的准确度和可信度,实现数据的通用性。何文权等^[20]针对不同大小和弯曲形状的古陶瓷表面,提出了具体的数据定量分析处理方法,用以保证数据结果的准确性。

1.2 X 射线吸收精细结构谱在古陶瓷研究中的应用

X 射线吸收精细结构谱主要被用于研究古陶瓷的色料使用及烧制工艺^[21-29]。Matsunaga 等^[25]收集了土耳其一处考古遗址出土的陶片,发现随着烧造温度的增加,胎体的颜色也随之发生了由橘黄色到棕色再到灰色的转变。Fe 的 K 边近边结构分析结果表明内部 Fe 离子相应的改变是由正三价逐渐变为正二价,推测陶器产品应在还原气氛中烧制。Barilaro 等^[30]收集了意大利西西里发掘出土的一系列彩陶碎片,依形态学样品被认定为不同历史时期的产品,跨度从公元前 18 世纪到公元后 16 世纪。通过综合分析样品中 Cu 的 K 边近边和扩展边结构,并与标样 CuO 和 Cu₂O 的精细结构谱进行比较,确定了彩陶中绿色颜料的成分是 CuO。Zhu 等^[31]利用 X 射线吸收谱研究了景德镇青花瓷的呈色原理,通过分析瓷釉和釉下彩中所含 Mn 和 Fe 元素的 K 边近边结构,发现在不同色调的蓝色颜料中,Mn 的 K 边近边结构几乎相同,而 Fe 的 K 边近边结构不同,表明 Fe 的氧化状态与颜料颜色的改变有明确的相关性。Hao 等^[32]利用 X 射线吸收近边结构谱对西周时期两颗绿色和蓝色的彩陶珠进行了分析,结果表明这两颗彩陶珠的显色元素均为正二价的铜,其颜色差异来源于正二价铜局部化学环境的不同,当铜的八面体配位场发生畸变时,会导致电子能级的分裂,从而改变吸收光的波长。皇室粉彩瓷是中国瓷器制造工艺的巅峰代表之一, Li 等^[33]分析了不透明颜料中 As 的 K 边近边结构,结果表明 As 元素为正五价,与常见矿物中 As 的价态不同,推测粉彩瓷颜料中的 As⁵⁺是在烧制过程中形成的。

2 X 射线光谱在油画研究中的应用

西方油画最早出现在 15 世纪的荷兰和比利时地区,16 世纪末到 19 世纪上半叶是其发展的鼎盛时期。许多具有艺术价值和重要历史价值的古代油画作品被保留至今,传统藏品的溯源、老化机制和真伪鉴别等问题是油画研究中人们最为关注的内容。X 射线荧光光谱分析可提供元素组成信息帮助确定所使用颜料的类型,进而开展老化机制、真伪鉴别和绘画技巧的相关研究。由于 X 射线吸收谱可以提供特定原子周围的微观化学结构的信息,可以在颜料老化的微观机制研究上发挥作用。

2.1 油画老化机制研究

由于各种原因,大多数古代油画藏品都出现了不同程度的老化损坏,常见的老化有颜料色彩的改变、颜料层的局部开裂与剥落、画面局部出现明显突起等^[34]。油画中颜料的成分复杂,画家经常把几种颜料混合起来使用,再加上颜料中含有松节油等油性物质,使得颜料层在保存过程中很容易发生复杂的化学反应,对藏品造成损坏。金属皂是油画中普遍存在的老化产物,它是由颜料中的金属离子与饱和脂肪酸发生化学反应形成的,会在油画表面形成明显的突起,甚至造

成油画中颜料剥落的现象,针对特定油画制品厘清其金属皂形成的机制,对相关保护和修复工作都具有重要意义^[35-39]。

X 射线荧光光谱可以用来探究油画中金属皂的形成过程、颜料层的剥落和降解机制等问题^[40]。Chen-Wiegart^[41]等用空间分辨率在微米量级的同步辐射 X 射线荧光设备对一幅 15 世纪油画上出现铅皂的区域进行了扫描分析,元素分布结果表明铅元素的含量在铅皂中心区域较高,而锡元素的含量在铅皂周围区域较高。同时他们还利用 X 射线吸收精细结构谱分析发现了含 Pb 颜料和铅皂中 Pb 的 L3 边近边结构存在差异。Maor 等^[42]对实验室制备的大量油画作品按照颜料剥落程度进行分类,用 X 射线荧光光谱对油画颜料中的元素组成进行分析,发现所有颜料层剥落样品中 Zn 元素含量都相对较高,而其中 Pb 元素含量越高剥落程度越严重。这表明造成油画颜料从基底层剥落的主要因素是颜料中含有大量的 Zn 元素,而 Pb 元素的出现会加重颜料层剥落的程度。

Eleanor 等^[43]利用 X 射线吸收精细结构谱研究了人工合成颜料群青蓝的降解机制。他们利用同步辐射 X 射线对样品进行空间分辨率为 5 μm 的扫描分析,比较了群青蓝降解前后 Al 元素 K 吸收边的近边结构,发现两者之间存在差异,证实了降解机制是由于铝原子从四面体配位中脱离,形成了六配位含铝复合物并从颜料中脱离,从而造成了颜料的降解。此外,虽然利用同步辐射 X 射线光源可以对油画进行光谱分析,但高通量的高能光子也会对样品造成辐射损伤。Gervais 等^[44]发现同步 X 射线照射可对油画造成肉眼无法察觉的损伤,如氧化锌晶体缺陷的改变等。

2.2 油画真伪鉴别和绘画技巧研究

利用 X 射线荧光光谱对油画进行原位分析,获取特定区域范围内元素组成信息,再结合其他实验手段如拉曼光谱、傅立叶变换红外光谱、X 射线衍射等,可以确定颜料的类型^[45-49]。某些类型的颜料只在特定的时期被使用,因此鉴别油画作品中所用颜料的身份,可以识别部分油画的生产年代和真实性。例如,一幅油画作品被猜测创作于 16 世纪,为了进一步验证其年代信息,Lehmann 等^[50]利用微束 X 射线荧光光谱仪对该画部分微小区域中的颜料进行元素组成分析,在画面裂缝处的底部发现了颜料锌白,在画面表面的某些位置发现了微量的颜料钛白。颜料锌白主要在 19 世纪被使用,而钛白是 20 世纪才开始使用的颜料类型,因此确认这幅画是 19 世纪生产的仿品,并在 20 世纪进行过修复。此外,还可以通过对大量油画作品的颜料进行分析,研究画家的绘画技巧和使用颜料的习惯^[38, 51-52]。Doleżyńska-Sewerniak 等^[53]利用便携式 X 射线荧光光谱仪对一位画家的大量作品进行分析后,发现这位画家会混合四种颜料来营造不同色调的黄色效果,而同时代的其他画家则分开使用这些颜料。进一步研究发现所有的油画作品中有约二十种颜料,其中大部分出现在早期作品中,因此可以依据该画家使用颜料的习惯,对相关画作进行年代判断和真伪鉴别。dos Santos 等^[54]收集到一幅 15 世纪油画作品,历史记载中其曾经历三次修复。利用 X 射线荧光光谱对样品表面进行 Ca, Pb, Ti 和 Zn 等元素的扫描分析,发现可以利用元素信息区分画家所用颜料和修复材料,并基于此研究了修复过程中的工艺手法。

3 X 射线光谱在青铜器研究中的应用

青铜器作为一种文明的象征,在世界各地均有发现,相关研究一直受到学者们的普遍重视。我国也具有悠久的青铜器生产历史,夏、商、周是青铜器发展的鼎盛时期。中国青铜器制作技术高超,规模庞大,享有很高的声誉。青铜器的原料是铜与其他金属的合金,X 射线荧光光谱适用于分析青铜器内部、表面以及腐蚀层的元素成分信息,研究青铜器的产地、铸造工艺、腐蚀与保护等问题^[55-59]。

3.1 青铜器断源断代的研究

陶范法是夏商周三代青铜器铸造技术的主流,一般都以铸造作坊附近的黏土为主要原料^[60]。高温烧炼前后陶范中大部分无机元素几乎没有损失,因此可以利用 X 射线荧光光谱分析青铜器中残留泥芯或陶范的主微量元素含量信息,依据元素组成表现出的地域特征追溯青铜器的铸造地^[61-64]。罗武干^[60]利用 X 射线荧光光谱对湖北郧县古麇地出土青铜器中泥芯进行成分分析,采用玻璃片法制备样品,结果表明样品残留泥芯中 CaO, Na₂O, MgO, K₂O 和 MnO 的含量较低,而 SiO₂ 的含量较高,元素组成与南方红土特征相近,明显区别于黄河流域的黄土,据此判断古麇地出土的青铜器不太可能在北方铸造,而应是楚国铸造后输至古麇国。由于法国的冶金技术和金属贸易处于不断变化的状态,不同时期镀金青铜器的元素组成存在差别,因此可以利用成分变化规律判断信息不明制品的铸造年代。Heginbotham 等^[65]利用能散 X 射线荧光光谱仪测量了 446 个年代已知的巴黎镀金青铜器样品,利用全部样品的元素成分数据建立了训练样本集,通过支持向量回归和随机森林回归两种模型的结合,可以对未知产品的生产年代进行判断,建立了切实可行的镀金青铜器年代判定方法。

3.2 青铜器冶铸和焊接技术的研究

X 射线荧光分析技术可以提供青铜器的成分信息,由于 X 射线的穿透深度在几十微米以内,特别适合分析青铜器的表面元素组成信息,并进一步研究青铜器的冶铸技术和焊接技术。利用 X 射线荧光光谱分析青铜器成分信息确定其合金配比时,需注意采集数据的代表性,因为铅金属不与铜锡组成合金,它以大小不等的铅粒形式分布在青铜器的基体中,会造成一定尺度范围内成分组成的不均匀。

罗武干等^[66]用 X 射线荧光光谱对湖北郧县古麇地出土部分青铜样品进行元素组成分析,数据表明这批青铜器成分的显著特点是 Pb 含量相对较高,符合楚国高铅合金配比工艺,因此推测它们应是由在楚国铸造而成。此外,相较于兵器制品,容器类产品的 Sn 含量较低而 Pb 含量偏高。合金配比是影响金属材料性能的重要因素,元素分析结果表明这些青铜器制品具有符合要求的机械性能,说明当时的工匠对合金配比的认知达到了较高的水平。金普军等^[67]利用 X 射线荧光光谱对湖北枣阳战国九连墩墓葬出土的青铜器进行了元素分析,结果表明铅锡焊料基体中杂质含量很低,Pb 和 Sn 含量之和大都超过了 97%,最高达到了 99.91%,说明当时工匠使用了纯度较高的焊料。胡飞等^[68]利用波散 X 射线荧

光光谱仪对湖北大冶蟹子地遗址出土的西周早期金属丝进行元素成分分析,结果表明金属丝是锡铅二元合金,其化学成分与西周晚期至战国早期的低温焊料接近,推测它们可能是青铜器焊接过程中所使用的“焊丝”。李虎侯等^[69]利用 X 射线荧光光谱对一批来自浙江、湖南及河南等地的铜镜进行元素成分测定,发现铜镜表层和镜体中 Cu, Sn 和 Pb 三种元素的含量不同,由此推测镜体和镜面不是一次加工而成。此外,数据表明镜体中 Cu 和 Sn 两种元素含量相等,与《考工记》中“金锡半谓之鉴燧之齐”的说法相符。

3.3 青铜器锈蚀的研究

青铜器很容易在表面或断痕处发生不同类型的锈蚀,特别是刚出土的青铜器,由于环境的变化很容易在原有锈蚀产物的基础上出现有害的锈蚀产物,导致青铜器的腐蚀扩大甚至穿孔。利用 X 射线荧光光谱分析可以弄清锈蚀产物的化学成分和类型,也可以对青铜器内部、腐蚀层和埋藏环境中的化学成分进行分析,探究金属元素在腐蚀过程中的迁移扩散情况以及腐蚀产物与埋藏环境的关系,从而揭示青铜器腐蚀的机理,为青铜器的保护修复处理提供依据和指导^[70-79]。李怀诚^[80]利用 X 射线荧光对广东博罗横岭山先秦墓地出土的春秋青铜矛的断面和锈蚀层进行元素组成分析,发现基体为铜锡二元合金,锡含量约为 20%,与古文献中“戈戟之齐四分其金而锡居一”的记载接近。而锈蚀层几乎不含氯元素,应不是有害锈。结合锈蚀物的 X 射线衍射分析,发现浅绿色锈蚀物的主要成分为 SnO_2 , 绿色锈蚀物的主要成分为 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

4 X 射线光谱在其他类型文物研究中的应用

X 射线光谱可以应用在古代沉船、玻璃、颜料等文物的研究上,并且取得了很多重要的学术成果,解决了诸如文物的生产工艺、产地来源、显色原理、腐蚀机理等问题。

4.1 X 射线荧光在其他类型文物研究中的应用

海底打捞的木质文物中常含有大量含硫化合物和含铁化合物,离开缺氧的海洋环境后,这些化合物并不稳定,会促使文物进一步老化,降低其力学性能。利用多种分析手段研究海底木质文物发生腐蚀的机理,可以为处理和保存文物提供重要的参考信息^[81-83]。Fors 等^[84]利用 X 射线荧光技术对波罗的海沉船木质样品进行元素成分分析,发现硫元素在木头的表层含量最多,在木头内部含量较低且均匀,铁元素的分布也呈现了与硫元素相同的趋势,表明木头表面和内部都有硫元素和铁元素的沉积,且随部位的不同存在差异。许多古代羊毛地毯具有亮丽的光泽和持久的色彩,这是普通工业染色方法无法达到的,考古学家们认为羊毛在染色前进行发酵处理是获得高质量染色的关键。Meyer 等^[85]利用微束 X 射线荧光光谱仪对实验室发酵处理过的染色羊毛的截面进行铝元素含量分布的检测,发现羊毛纤维内部铝元素含量和从 18 世纪地毯上采集的羊毛内部铝元素含量一致,证明了 18 世纪的染色技术是用铝离子作为媒染剂对发酵处理后的羊毛进行染色。Mantouvalou 等^[86]利用三维微束 X 射线荧光分析技术对死海西岸几处遗址出土的羊皮纸进行成分分析,发现

羊皮纸不同深度位置中 Ca, Fe 和 Zn 等元素的含量差别较大,而 Br 元素在羊皮纸内分布比较均匀,且不同遗址来源的羊皮纸中 Br 元素的含量不同,呈现一定的地域特征,因此可以把 Br 元素作为羊皮纸产地溯源的指示元素。

4.2 X 射线吸收谱在其他类型文物研究中的应用

X 射线吸收谱凭借其独特的优势在其他类型的文物中也获得了广泛的应用,特别是在玻璃呈色机制、制作工艺、腐蚀老化和修复等相关问题的研究中^[87-101]。Kikugawa 等^[102]利用 X 射线吸收近边结构研究古埃及红色玻璃的呈色机制,结果表明有两种效应导致玻璃呈现红色,一种效应是金属铜纳米团簇的表面等离子体效应,另一种效应是氧化亚铜晶体在玻璃基体中的沉积效应。早期的红色玻璃中只有氧化亚铜晶体作为呈色物质,之后古埃及人通过调节铜的化学状态和溶剂的化学成分,来生产以金属铜显色的玻璃。当玻璃质文物发生老化时,玻璃基体中过渡金属阳离子的氧化状态和化学环境会发生变化。Abuin 等^[103]利用 X 射线吸收谱分析了公元前 1 世纪到 18 世纪不同时期玻璃样品中的 Fe, Cu 和 Mn,通过近边和扩展边结构的比较,发现样品的老化程度越严重,三种元素的 K 边吸收边能量就越大。由于吸收边能量越大表明元素的氧化程度越高,因此可以由特定元素的氧化程度推测玻璃的老化程度。玛雅人的蓝色颜料具有持久的艳丽色泽且具有抵抗酸性腐蚀的能力,独特于世界上其他地区的蓝色颜料,受到了许多学者的关注。Sánchez del Río 等^[104]用 X 射线吸收谱分析技术比较了古代玛雅蓝色颜料和实验室合成的玛雅蓝色颜料中 Fe 的 K 边近边结构,并以金属铁、赤铁矿以及针铁矿中 Fe 的 K 边近边结构作参考,发现古代玛雅蓝色颜料中没有金属铁和针铁矿,并推测古代玛雅蓝色颜料中 Fe 离子应是替换了黏土中具有八面体配位的 Mg 离子和 Al 离子。Chalmin 等^[105]利用 X 射线吸收精细结构谱分析了史前洞穴画中的黑色颜料,发现其中含有几种稀有的锰氧化物,而该地区没有这些矿物的矿床,由此推断黑色颜料可能是通过与其他地区的贸易所得。

5 总结与展望

X 射线谱学在许多类型的文物研究中都得到了广泛的应用,与考古学的交叉融合更是极大的促进了相关研究的深度和广度。X 射线荧光光谱分析已经成为文物元素组成测定的常规无损方法,在古陶瓷、油画、青铜器断源断代研究方面发挥了重要的作用。利用 X 射线吸收精细结构谱无损分析文物特定元素的微观近邻结构,可以开展文物腐蚀老化机理和工艺复原等研究,对文物的保护和修复具有重要参考价值。

X 射线荧光光谱在实际应用过程中可分析的元素种类和检测限有一定局限性,近些年许多研究人员在进行成分分析时更倾向于采用质谱或发光光谱等微损手段。但是 X 射线荧光光谱分析方法技术成熟且实验易于操作,对于不同类型的文物逐步形成了具有一定规范且针对性很强的测量方法,在文物研究中仍然被视为一种普遍使用的常规元素分析方法。此外,很长时间内人们主要使用台式荧光光谱仪和同步 X 射线荧光开展实验分析工作,近些年随着相关技术的不断改

进, 便携式和可移动式 X 射线荧光分析设备得到了长足的发展, 它们被更多的应用于多种不可移动文物的研究中, 极大的促进了该技术在文物研究领域的发展。X 射线吸收精细结构分析与文物研究的结合取得了许多有价值的结果, 受到相关研究人员的普遍关注。但相较于在其他研究领域发挥的

巨大作用, 该方法在文物研究方面还有很多工作可以开展。相信随着 X 射线吸收精细结构谱被越来越多的学者所熟悉, 它将在玻璃基体中金属离子显色和文物腐蚀机理研究等方面获得更加深入的应用。

References

- [1] ZHU Jian, MAO Zhen-wei, ZHANG Shi-ding(朱 剑, 毛振伟, 张仕定). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2341.
- [2] MA Li-dun(马礼敦). Shanghai Measurement and Testing(上海计量测试), 2007, 34(6): 2.
- [3] LI Qing-lin, WANG Ran, HE Shi-wei, et al(李清临, 王 然, 贺世伟, 等). Journal of Wuhan University(武汉大学学报), 2010, (1): 26.
- [4] CHENG Lin, LI Mei-tian, JIN You-shi, et al(程 琳, 李梅田, 金优石, 等). Atomic Energy Science and Technology(原子能科学技术), 2011, 45(11): 1399.
- [5] DUAN Hong-ying, DING Yin-zhong, HAN-Qian, et al(段鸿莺, 丁银忠, 韩 倩, 等). Palace Museum Journal(故宫博物院院刊), 2018, 200(6): 23.
- [6] LI Li-xia(李丽霞). Collections(收藏), 2014, (19): 150.
- [7] XIONG Wen-ting, CHEN Xing-yi(熊文婷, 陈星怡). Jingdezhen Ceramics(景德镇陶瓷), 2017, (5): 31.
- [8] ZHOU Ben-yuan, WANG Chang-ming(周本源, 汪常明). Guangxi Physics(广西物理), 2015, 36(4): 6.
- [9] Fernandez M M, Sinner A G. Archaeological and Anthropological Sciences, 2019, 11(7): 3155.
- [10] Li L, Feng S L, Feng X Q, et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B, 2012, 292: 25.
- [11] XIONG Ying-fei, WU Jing-wei, GONG Yu-wu, et al(熊樱菲, 吴婧玮, 龚玉武, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2018, 30(5): 30.
- [12] Fantuzzi L, Cau Ontiveros M. Archaeological and Anthropological Sciences, 2019, 11: 6785.
- [13] Calparsoro E, Maguregui M, Morillas H, et al. Ceramics International, 2019, 45(8): 10672.
- [14] Coutinho M L, Muralha V S F, Mirao J, et al. Applied Physics A, 2014, 114(3): 695.
- [15] Wen J X, Chen Z K, Zeng Q. G, et al. Ceramics International, 2019, 45(10): 13362.
- [16] YU Huan, LI Qi-jiang, BAO Qi-fu, et al(于 欢, 李其江, 包启富, 等). China Ceramics(中国陶瓷), 2019, (6): 47.
- [17] DAI Chun-yan, DU Feng(戴春燕, 杜 锋). Foshan Ceramics(佛山陶瓷), 2005, (1): 33.
- [18] LI Li, FENG Song-lin, ZHU Ji-hao, et al(李 丽, 冯松林, 朱继浩, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2010, (3): 165.
- [19] WU Juan, ZHANG Mao-lin, WU Jun-ming, et al(吴 隽, 张茂林, 吴军明, 等). China Ceramics(中国陶瓷), 2012, (1): 73.
- [20] HE Wen-quan, XIONG Ying-fei(何文权, 熊樱菲). Nuclear Techniques(核技术), 2002, (7): 581.
- [21] Bardelli F, Barone G, Crupi V, et al. Journal of Synchrotron Radiation, 2012, 19(5): 782.
- [22] Figueiredo M O, Silva T P, Veiga J P. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 2012, 185(3-4): 97.
- [23] Jutimoosik J, Sirisathitkul C, Limmun W, et al. X-Ray Spectrometry, 2017, 46(6): 492.
- [24] Li Y, Yang Y, Zhu J, et al. Ceramics International, 2016, 42(7): 8495.
- [25] Matsunaga M, Nakai I. Archaeometry, 2004, 46(1): 103.
- [26] TIAN Shi-bing, LIU Yu-zhen, ZHANG Mao-lin, et al(田士兵, 刘渝珍, 张茂林, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2009, 32(6): 413.
- [27] Tanaka I, Mizoguchi T, Yamamoto T. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(8): 2013.
- [28] WANG Li-hua, DUAN Hui-ping, ZHU Jian, et al(汪丽华, 段辉平, 朱 剑, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2010, 33(4): 246.
- [29] YU Yong-bin, ZHANG Mao-lin, WU Juan, et al(郁永彬, 张茂林, 吴 隽, 等). Jiangsu Ceramics(江苏陶瓷), 2011, (1): 19.
- [30] Barilaro D, Crupi V, Majolino D, et al. Journal of Applied Physics, 2007, 101: 064909.
- [31] Zhu J, Luo W G, Chen D, et al. Journal of Physics Conference, 2013, 430: 012066.
- [32] Hao W, Yang Y, Zhu J, et al. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 2014, 196: 133.
- [33] Li Y Q, Zhu J, Ji L Y, et al. Ceramics International, 2018, 44(2): 1627.
- [34] Cianchetta I, Colantoni I, Talarico F, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(11): 1941.
- [35] Baij L, Hermans J J, Keune K, et al. Angewandte Chemie, 2018, 57(25): 7351.
- [36] Osmond G, Keune K, Boon J. AICCM Bulletin, 2015, 29(1): 37.
- [37] Hermans J J, Keune K, Loon A V, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(16): 10896.
- [38] Eumelen G J A M, Bosco E, Suiker A S J, et al. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2019, 132: 103683.
- [39] Van Driel B A, Van d B K J, Gerretzen J, et al. Heritage Science, 2018, 6: 16.

- [40] Faubel W, Simon R, Heissler S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(5): 942.
- [41] Chen-Wiegart Y C K, Catalano J, Williams G J, et al. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 11656.
- [42] Maor Y, Murray A. *MRS Proceedings*, 2008, 1047: 127.
- [43] Eleanor C, Camelia B, Thomas H, et al. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 18.
- [44] Gervais C, Thoury M, et al. *Applied Physics A*, 2015, 121(3): 949.
- [45] WANG Bin, YU Hui(王斌, 余辉). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2014, 26(1): 99.
- [46] WANG Bin, YU Hui, et al(王斌, 余辉, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2017, 29(2): 82.
- [47] Stratulat L, Geba M, Salajan D, et al. *Revista De Chimie*, 2018, 69(12): 3464.
- [48] Defeyt C, Herens E, Leen F, et al. *Heritage Science*, 2018, 6: 33.
- [49] Cristea-Stan D, et al. *Romanian Journal of Physics*, 2017, 62: 902.
- [50] Lehmann R, Schmidt H J, Costa B, et al. *Hyperfine Interactions*, 2016, 237: 69.
- [51] Giorgi L, Nevin A, Nodari L, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 219: 530.
- [52] Defeyt C, Van Vyve E, Leen F, et al. *Heritage Science*, 2018, 6(1): 20.
- [53] Doleżyńska-Sewerniak E, Klisińska-Kopacz A. *Journal of Cultural Heritage*, 2019, 36: 238.
- [54] Dos Santos, H C, Caliri C, Pappalardo L, et al. *Microchemical Journal*, 2018, 140: 96.
- [55] Satovic D, Desnica V, Fazinic S, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 89: 7.
- [56] Maroti B, Revay Z, Szentmiklosi L, et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 317(2): 1151.
- [57] Orfanou V, Rehren T. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2015, 7(3): 387.
- [58] Lyubomirova V, Djingova R, Kuleff I, et al. *Archaeometry*, 2015, 57(4): 677.
- [59] Eveno M, Moignard B, Castaing J, et al. *Microscopy and Microanalysis*, 2011, 17(5): 667.
- [60] LUO Wu-gan(罗武干). *University of Science and Technology of China(中国科学技术大学)*, 2008.
- [61] HUANG Feng, QIN Ying, SUN Sheng, et al(黄凤, 秦颖, 孙升, 等). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2010, (3): 30.
- [62] NAN Pu-heng, QIN Ying, LUO Wu-gan, et al(南普恒, 秦颖, 罗武干, 等). *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)*, 2008, 27(5): 467.
- [63] QIN Ying, YAO Zheng-quan, WEI Guo-feng, et al(秦颖, 姚政权, 魏国锋, 等). *Journal of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学学报)*, 2008, 38(3): 326.
- [64] WEI Guo-feng, QIN Ying, YAO Zheng-quan, et al(魏国锋, 秦颖, 姚政权, 等). *Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志)*, 2011, (4): 701.
- [65] Heginbotham A, Erdmann R, Hayek L C, et al. *Journal of The American Institute for Conservation*, 2018, 57(4): 149.
- [66] LUO Wu-gan, QIN Ying, HUANG Feng-chun, et al(罗武干, 秦颖, 黄凤春, 等). *Studies in the History of Natural Sciences(自然科学史研究)*, 2010, (3): 329.
- [67] JIN Pu-jun, QIN Ying, GONG Ming, et al(金普军, 秦颖, 龚明, 等). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*, 2007, (3): 162.
- [68] HU Fei, QIN Ying, QU Yi, et al(胡飞, 秦颖, 曲毅, 等). *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy(有色金属: 冶炼部分)*, 2018, (12): 76.
- [69] LI Hu-hou, LI Dao-lun, HAN Jun-ying, et al(李虎侯, 李道伦, 韩俊英, 等). *Nuclear Electronics and Detection Technology(核电子学与探测技术)*, 1986, (4): 203.
- [70] LI Xiao-dong, ZHANG Yong-qi, AN Mei-mei(李晓东, 张永琦, 安梅梅). *Journal of Tianshui Normal University(天水师范学院学报)*, 2013, (5): 7.
- [71] LIU Liang(刘亮). *Northern Cultural Relics(北方文物)*, 2014, (4): 103.
- [72] XIE Meng(谢梦). *Identification and Appreciation to Cultural Relics(文物鉴定与鉴赏)*, 2017, (12): 74.
- [73] MA Hai-yan(马海燕). *China National Exhibition(中国民族博览)*, 2015, (6): 16.
- [74] JIN Pu-jun, QIN Ying, HU Ya-li, et al(金普军, 秦颖, 胡雅丽, 等). *Jiangnan Archaeology(江汉考古)*, 2009, (1): 112.
- [75] LIU Yu, YUAN Si-xun, ZHANG Xiao-mei(刘煜, 原思训, 张晓梅). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2000, 12(2): 9.
- [76] MA Jing-yu, LIANG Hong-gang, WANG Ju-lin(马菁毓, 梁宏刚, 王菊琳). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2012, 24(2): 84.
- [77] LIU Wei, CHEN Jian-li(刘薇, 陈建立). *Journal of National Museum of China(中国国家博物馆馆刊)*, 2019, (5): 146.
- [78] WANG Chang-sui, XU Li, WANG Sheng-jun(王昌燧, 徐力, 王胜君). *Journal of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学学报)*, 1988, (4): 506.
- [79] GAO Wei-meng-jia, LIU Yu-zhen, CHU Wang-sheng, et al(高魏梦佳, 刘渝珍, 储旺盛, 等). *Nuclear Techniques(核技术)*, 2009, 32(9): 662.
- [80] LI Huai-cheng(李怀诚). *China Cultural Heritage Scientific Research(中国文物科学研究)*, 2015, (2): 61.

- [81] Fors Y, Jalilehvand F, Sandstrom M, et al. *Analytical Sciences*, 2011, 27(8): 785.
- [82] Fors Y, Nilsson T, Risberg E D, et al. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, 62(4): 336.
- [83] Fors Y, Grudd H, Rindby A, et al. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4222.
- [84] Fors Y, Jalilehvand F, Risberg E D, et al. *Journal of Archaeological Science*, 2012, 39(7): 2521.
- [85] Meyer M, Borca C N, Huthwelker T, et al. *Scanning*, 2017, 2017: 6346212.
- [86] Mantouvalou I, De Wolff T, Hahn O, et al. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(16): 6308.
- [87] Reguer S, Dillmann P, Mirambet F, et al. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—beam Interactions With Materials and Atoms*, 2005, 240(1): 500.
- [88] Arletti R, Quartieri S, Freestone I C, et al. *Applied Physics A*, 2013, 111(1): 99.
- [89] Choudhury S, Hormes J, Agyemanbudu D N, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(3): 759.
- [90] Ceglia A, Nuyts G, Cagno S, et al. *Analytical Methods*, 2014, 6(8): 2662.
- [91] De Ferri L, Arletti R, Ponterini G, et al. *European Journal of Mineralogy*, 2011, 23(6): 969.
- [92] Hormes J, Roy A, Bovenkamp G L, et al. *Applied Physics A*, 2013, 111(1): 91.
- [93] Hunault M O, Bauchau F, Loisel C, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(1): 89.
- [94] Klysubun W, Ravel B, Klysubun P, et al. *Applied Physics A*, 2013, 111(3): 775.
- [95] Quartieri S, Riccardi M P, Messiga B, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(37): 3013.
- [96] Quartieri S, Triscari M, Sabatino G, et al. *European Journal of Mineralogy*, 2002, 14(4): 749.
- [97] Veiga J P, Figueiredo M O. *Applied Physics A*, 2006, 83(4): 547.
- [98] Zhu J, Yang Y, Xu W, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 41(6): 363.
- [99] Ferrand J, Rossano S, Loisel C, et al. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(7): 3662.
- [100] Nuyts G, Cagno S, Bugani S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(3): 642.
- [101] Cagno S, Nuyts G, Bugani S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(12): 2442.
- [102] Kikugawa T, Abe Y, Nakamura A, et al. *Bunseki Kagaku*, 2014, 63(1): 31.
- [103] Abuin M, Serrano A, Chaboy J, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(7): 1118.
- [104] Sánchez del Río M, Sodo A, Eeckhout S G, et al. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, 238(1-4): 50.
- [105] Chalmin E, Farges F, Vignaud C, et al. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 882: 220.

The Progress of the Application of X-Ray Spectroscopy in the Nondestructive Analysis of Relics

ZHOU Yue^{1,2}, YAN Ling-tong¹, LI Li¹, SUN He-yang¹, FENG Xiang-qian^{1*}

1. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Substantial relics are vital pieces of evidence for people to reconstruct historical details. By studying them, we can know ancient people's lifestyles, production and the relationship with nature. X-ray spectroscopy (X-ray fluorescence spectrum and X-ray absorption fine structure spectrum) is an important non-destructive analysis method. It can be used to acquire some information such as elemental composition and structure of a complex containing specific ions to provide support for conservation and value perception of relics. Nowadays, these methods are widely used in a variety of substantial relics. This article briefly summarizes and introduces recent applications of X-ray spectroscopy in relic research. In general, X-ray fluorescence spectroscopy plays an important role in the provenance study of ancient ceramics, oil paintings and bronzes. Constructing database based on elemental composition acquired from the X-ray fluorescence spectrum and the effective use of X-ray absorption fine structure spectrum relics the study are the main difficulties and key topics in the future application research.

Keywords Substantial relics; Nondestructive analysis; Provenance; Conservation of relics

(Received May 19, 2020; accepted Aug. 12, 2020)

* Corresponding author