

文章编号: 1007-4627(2002)04-0416-05

秦始皇陵二号坑兵马俑原料产地的中子活化分析*

李国霞¹, 赵维娟¹, 李融武², 高正耀¹, 谢建忠¹, 韩国河¹, 冯松林³
范东宇³, 张颖³, 柴芝芳³, 张仲立⁴, 朱君孝⁴

(1 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052;

2 北京师范大学物理系, 北京 100875;

3 中国科学院高能物理研究所, 北京 100080;

4 陕西省秦始皇兵马俑博物馆, 陕西 西安 710600)

摘要: 选取 19 个秦始皇陵二号坑兵马俑样品和 20 个秦陵附近粘土样品, 进行中子活化分析(NAA), 测定每个样品中 32 种元素的含量, 并将 NAA 数据进行模糊聚类分析, 得到动态聚类分析图. 结果表明, 二号坑兵马俑样品与秦陵附近粘土样品关系密切, 二号坑兵马俑的原料产地及烧制窑址可能在秦陵附近. 另外, 还初步研究了秦陵封土、二号坑的夯土、回填土与秦陵附近粘土的关系.

关键词: 兵马俑; 秦陵二号坑; 中子活化分析; 模糊聚类分析; 原料产地

中图分类号: TL43; TL99 **文献标识码:** A

1 引言

20 世纪 70 年代, 在秦始皇陵东侧先后发现 3 个兵马俑坑, 分别编号为一、二、三号坑, 由于其宏大的规模、磅礴的气势和逼真的造型, 被誉为世界第八大“奇迹”. 其中二号坑有一千多个兵马俑, 根据它的陈设布局, 有关专家把它定义为“营”, 即训练驻扎的营地^[1]. 但制作二号坑兵马俑的原料取自于什么地方? 烧制秦兵马俑的窑址在哪里? 至今仍然是个谜. 为了解决这些长期困扰考古学界的难题, 我们采用核分析技术研究秦陵兵马俑的原料产地. 秦陵兵马俑、秦陵附近粘土中的微量元素含量

是人工不能控制的, 一般不受烧制温度和年代的影响, 能反映出原料产地的特征. 用中子活化分析^[2]测量这些样品中的微量元素含量, 用模糊聚类分析^[3]方法对这些数据进行分析, 得到了有关秦陵兵马俑原料产地的有价值的信息.

2 样品情况

分析中选取秦始皇陵二号坑陶俑残片样品 8 个, 陶俑袍子残片样品 6 个, 陶俑铠甲残片样品 2 个, 第 9 隔墙上部砖头残片样品 3 个, 样品详细情况见表 1.

表 1 秦始皇陵二号坑兵马俑样品

样品代号	地址	样品名称	样品代号	地址	样品名称
Q201	二号坑	陶俑手指残片	Q202	二号坑	陶俑腿部残片
Q203	二号坑	陶俑袍子残片	Q204	二号坑	陶俑袍子残片
Q205	二号坑	陶俑袍子残片	Q206	二号坑	陶俑袍子残片

收稿日期: 2002 - 01 - 24; 修改日期: 2002 - 09 - 25

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59872032, 10175053); 中国科学院核分析技术开放实验室基金资助项目(99B006); 河南省自然科学基金资助项目(004051500)

作者简介: 李国霞(1952-), 女(汉族), 河南驻马店人, 教授, 从事核技术应用与计算机应用方面的研究.

Q207	二号坑	陶俑袍子残片	Q208	二号坑	陶俑腿部残片
Q209	二号坑	陶俑铠甲残片	Q210	二号坑	陶俑袍子残片
Q211	二号坑	陶俑铠甲残片	Q212	二号坑	第9隔墙上部砖头残片
Q213	二号坑	第9隔墙上部砖头残片	Q214	二号坑	第9隔墙上部砖头残片
Q215	二号坑	陶俑残片	Q216	二号坑	陶俑残片
Q217	二号坑	陶俑残片	Q218	二号坑	陶俑残片
Q219	二号坑	陶俑残片			

为了研究秦陵兵马俑和秦陵封土、二号坑夯土、回填土以及附近粘土的关系, 取秦陵封土样品1个, 二号坑夯土、回填土样品各1个, 二号坑北壁黑垆土样品1个, 二号坑北壁第7门道底部黄土样

品1个, 另从秦陵附近不同地域、不同深度选取土壤样品15个. 为了对比分析, 还选取了2个耀州瓷胎样品. 土壤样品详细情况见表2.

表2 秦陵附近土壤样品

样品代号	样品名称	样品地址	相对于秦陵的方位与距离/km	在地表下的深度/m	土壤性状
QL01	秦陵封土	秦陵	秦陵东侧断面	约4—5	浅土黄色
LZ01	黄土	临潼枣园	西南, 9.5	约5	浅土黄色
LZ02	黑垆土	临潼枣园	西南, 9.5	约6	暗黄色, 有白色细纹
LZ03	红垆土	临潼枣园	西南, 9.5	约7	暗红色
LZ04	黑垆土	临潼枣园	西南, 9.5	约8	性状与 LZ02 同
LZ05	黄土	临潼枣园	西南, 9.5	约10	浅土黄色
LB01	黑垆土	临潼高邢	东, 5.5	约1	暗黄色
LB02	黄土	临潼高邢	东, 5.5	约2	浅土黄色
LB03	黑垆土	临潼高邢	东, 5.5	约6	性状与 LZ02 同
LB04	红垆土	临潼高邢	东, 5.5	约6.5	暗红色
LB05	黄土	临潼高邢	东, 5.5	约10	浅土黄色
LX01	黑垆土	临潼杜家	北, 2.5	约0.5	暗黄色
LA01	黑垆土	临潼庵后堡	东北, 5	约1.5	暗黄色
LA02	黑垆土	临潼庵后堡	东北, 5	约1.9	暗黄色
LA03	黑垆土	临潼庵后堡	东北, 5	约2.5	暗黄色
LA04	黑垆土	临潼庵后堡	东北, 5	约3.3	暗黄色
QK21	回填土	秦二号坑北门道	东, 1.5		
QK22	夯土	秦二号坑	东, 1.5		
QK23	黑垆土	秦二号坑北壁	东, 1.5		
QK24	黄土	二号坑底部	东, 1.5		浅黄色
Y3b	耀州瓷胎	陕西耀州			
Y6b	耀州瓷胎	陕西耀州			

3 中子活化分析实验与结果

实验中用切割和研磨方法将秦陵兵马俑残片研成粉末, 然后把粉末样品在 80°C 烘干 8 h, 每份样品取 30 mg, 用双层高纯铝箔包裹. 同时称量岩石(编号 GBW07104)和土壤(编号 GBW07406)标准参

考物质各 20 mg. 将样品、标准参考物质装入同一照射罐, 放入中国原子能科学研究院的重水反应堆中辐照. 辐照方法、辐照后样品处理及其测量同文献[4]. 用中国科学院高能物理研究所活化分析程序对测量得到的 γ 射线能谱进行核素识别、对峰面积求和、扣除干扰以及各种校正, 最后与标准物质

比较并直接给出样品高于探测极限的各元素的含量. NAA 数据的置信水平为 90%, 单位为 $\mu\text{g/g}$. 即多数元素的 NAA 数据误差为 $\pm 10\%$. 用中子活化分析法测得每个样品的 32 种元素的含量, 其中稀土元素 9 种, 包括 La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb,

Ho, Yb 和 Lu; 其它元素 23 种: Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Th 和 U. 在这 32 种元素中, Na, K, Ca 和 Fe 为常量元素, 其它 28 种为微量元素. 部分样品的测量结果见图 1.

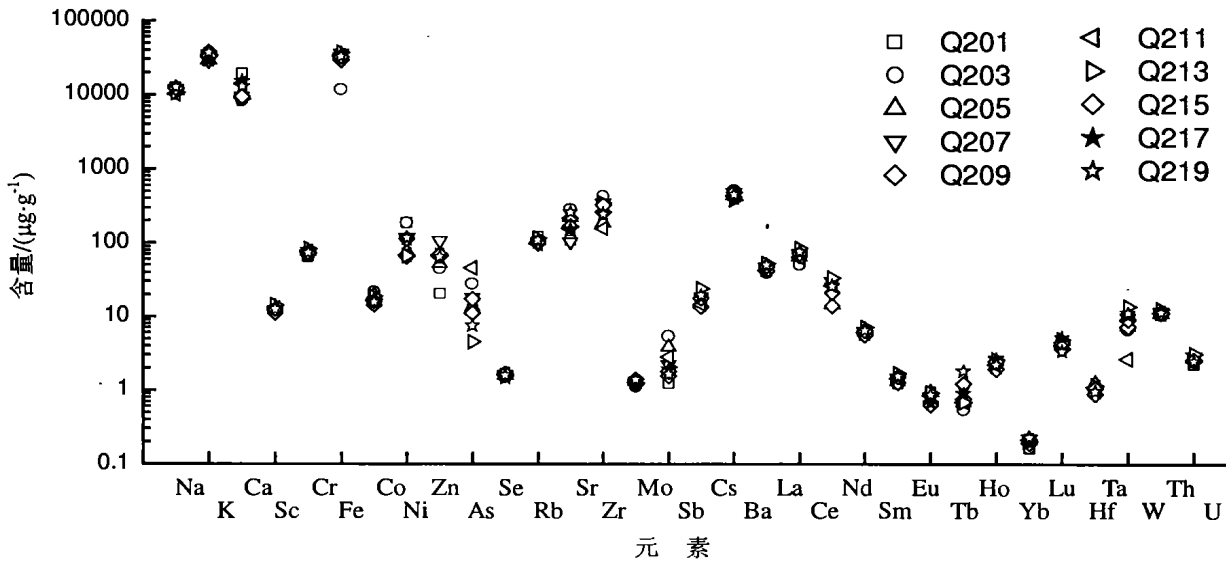


图 1 秦始皇陵二号坑兵马俑样品的元素含量

4 模糊聚类分析结果

模糊聚类分析是根据模糊数学理论, 用模糊矩阵的方法建立概念、发现规律、建立模型的一种方法. 用模糊聚类分析方法对仪器中子活化分析得到的 41 个样品的 32 种元素数据进行归类分析, 由此得到动态模糊聚类分析图如图 2 所示. 由图 2 可以看到, 41 个样品被分成了若干类, 每个样品属于且仅属于其中的一类, 当置信水平 λ 取不同值时, 样品的分类情况不同. 应当指出, 对于不同的 λ , 样品的分类都有它在起源研究上的实际意义. 用 F 统计量(最佳阈值公式)确定 λ 最佳值. 当最佳阈值 $\lambda = 0.865$ 时, 根据动态模糊聚类分析图可将样品分为以下 17 类:

第 1 类: {从 Q216 到 Q210}. 这一类包括了秦始皇陵二号坑的 12 个兵马俑样品. 在这些样品中 Q216, Q217 的关系最密切, 它们是陶俑残片, 在 $\lambda = 0.96$ 时就聚为同类, 这说明它们的原料产地非常接近. 这 12 个样品占兵马俑样品的 63.2%, 它们聚为同类的 λ 值较大, 它们的关系比较密切, 原料产地比较接近.

第 2, 3, 4, 5, 6 类: {Q204, Q205, Q211,

Q202, Q203}. 每一类只有 1 个样品, 各类之间的关系比较疏远. 当 $\lambda = 0.825$ 时, 以上 6 类样品聚为同类, 这说明以上秦陵二号坑兵马俑样品的原料产地比较分散, 并且具有相对的独立性.

第 7 类: {从 QL01 到 LZ03}. 这一类包括了 12 个土壤样品. 在这类样品中, QL01, LB01, QK21, LZ02, LB03, LZ04 6 个土壤样品关系最为密切, 在 $\lambda = 0.917$ 时就聚为同类, 这说明这些土样的性状和来源最为接近. QL01, QK22, QK21 应是秦代或最接近秦代的土样, 与它们关系最近的是临潼高邢和枣园不同深度地表下的垆土, 其次是 LX01 和 LA01. 在这 12 个样品中, QK24 是唯一的黄土样品, 这可能是样品受到人为或自然的扰动所致.

第 8 类: {QK23, LB05, LA04}. 这一类有 3 个样品, 这些样品与第 7 类中垆土关系稍远.

第 9, 10 类: {LA02, LA03}. 每一类只有 1 个样品, 这两个样品虽然取土的位置相同, 但由于距地表的深度不同, 土壤性状不同, 它们的关系比较疏远. 它们和同一地方取的黑垆土 LA01, LA04 关系也比较疏远, 这说明庵后堡处不同深度的黑垆土来源可能不同, 矿料成分也不完全相同.

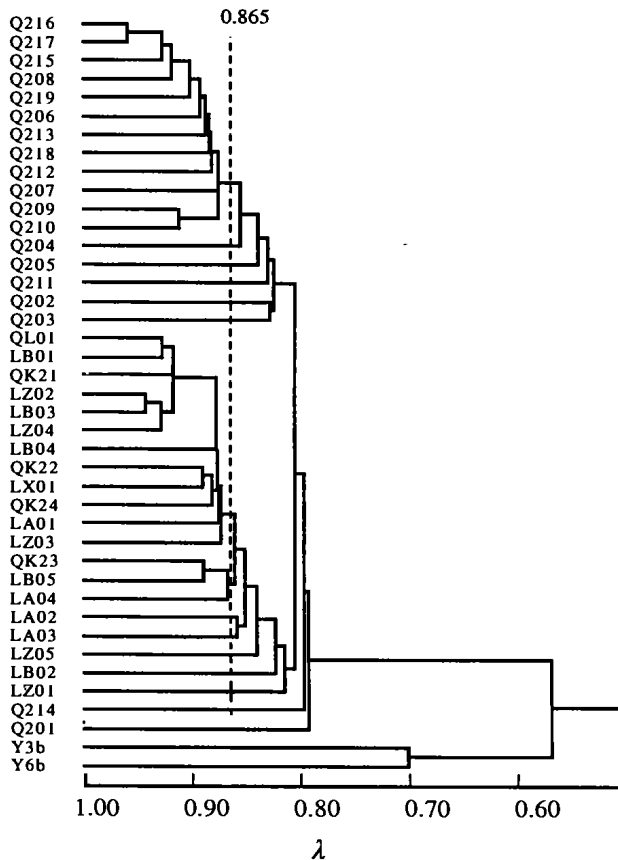


图 2 秦始皇陵二号坑兵马俑样品和附近粘土样品的动态模糊聚类分析图

第 11, 12, 13 类: {LZ05, LB02, LZ01}. 每一类只有 1 个样品, 这 3 个样品虽然都是黄土, 但由于取土的位置不同或距地表的深度不同, 土壤性状不同, 它们之间的关系比较疏远. 它们与坩土的关系较远.

第 14, 15 类: {Q214, Q201}. 每一类只有 1 个样品, 其中 Q214 是二号坑第 9 隔墙上部的砖头残片, 它与二号坑其它的砖头残片关系较远. Q201 是二号坑陶俑手指, 它与其它的二号坑陶俑样品关系较远. 这可能是样品受到人为的或自然的扰动造成, 也可能是这两个样品的原料产地和其它二号坑样品不同. 当 $\lambda=0.793$ 时, 以上样品聚为同类.

第 16, 17 类: {Y3b, Y6b}. 每一类只有 1 个样品, 都是陕西耀州瓷胎. 它与其它样品关系甚远.

参 考 文 献:

[1] 王学理. 秦陵专题研究[M]. 西安: 三秦出版社, 1994, 1—

5 结 论

对秦始皇陵二号坑兵马俑、秦陵附近粘土的 NAA 数据进行模糊聚类分析的结果表明: (1) 二号坑兵马俑、秦陵附近粘土与耀州瓷胎的关系甚远. (2) 二号坑兵马俑样品的分类较多, 其中多数样品关系密切, 原料产地比较集中. 少数样品的关系比较复杂, 它们的原料产地比较分散. 由此推断, 烧制二号坑兵马俑的窑址分布范围较广. (3) 当 $\lambda=0.793$ 时, 除耀州瓷胎外, 所有的二号坑兵马俑和秦陵附近粘土样品聚为一类. 其中以坩土为主, 也包含黄土. 这说明烧制秦陵二号坑兵马俑的原料为秦陵附近粘土, 原料产地应在秦陵附近, 并由此推断烧制二号坑兵马俑的窑址也应在秦陵附近. (4) 秦陵封土与临潼高邢、枣园处坩土关系密切, 其原料来源应在秦陵附近. (5) 秦陵二号坑回填土与临潼高邢、枣园地表下不同深度处坩土关系密切, 其原料来源应在秦陵附近. (6) 秦陵二号坑夯土与临潼杜家地表下约 0.5 m 深处黑坩土关系密切, 其原料来源应在秦陵附近.

用 NAA 技术可以同时测定样品内几十种微量元素, 对这些测量数据进行模糊聚类分析的结果清晰、客观、全面, 与其它技术相比, 其在古陶瓷原料产地研究方面的确具有独特的优势.

据始皇陵秦俑坑考古发掘队报告^[5], 兵马俑制作时大部分构件是先用模具做模, 后用覆泥粘贴成型, 覆泥所用泥土用水淘洗过并且掺入细砂. 尽管如此, 秦陵兵马俑中微量元素含量还是保留了它的产地信息. 但此次采集的兵马俑样品皆取自于秦陵兵马俑碎片, 具体来自于哪个俑、马, 哪个部位不明确, 且样品数量少, 如要进一步寻找烧造秦陵兵马俑的窑址, 需要分析较多的样品. 在考古发掘时对应于秦陵兵马俑的编号选取样品, 并广泛选取秦陵附近不同区域、不同深度的粘土, 建立秦陵兵马俑和附近粘土的 NAA 数据库, 它对进一步寻找秦陵兵马俑原料更具体的产地、烧造窑址、制作工艺都是有意义的.

10, 58, 59, 438.

- [2] 高正耀, 王 杰, 陈松华等. 用中子活化分析研究古汝瓷起源 [J]. 原子能科学技术, 1996, 31(4): 360.
- [3] 高正耀, 王 杰, 陈松华等. 古钧瓷和现代钧瓷的模糊聚类分析 [J]. 核技术, 1997, 20(9): 561.
- [4] 李国霞, 赵维娟, 高正耀等. 中子活化分析在古陶瓷原料产地研究中的应用 [J]. 原子核物理评论, 2000, 17(4): 248.
- [5] 始皇陵秦俑坑考古发掘队. 秦始皇兵马俑坑出土的陶俑、陶马制作工艺 [J]. 考古与文物, 1980, 108.

Neutron Activation Analysis on Source of Raw Material of Terracotta Warriors and Horses in No. 2 Pit of Qin Shihuang's Mausoleum*

LI Guo-xia¹, ZHAO Wei-juan¹, LI Rong-wu², GAO Zheng-yao¹, XIE Jian-zhong¹, HAN Guo-he¹, FENG Song-lin³
FAN Dong-yu³, ZHANG Ying³, CHAI Zhi-fang³, ZHANG Zhong-li⁴, ZHU Jun-xiao⁴
(1 *Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;*
2 *Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;*
3 *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*
4 *Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang, Xian 710600, China*)

Abstract: 32 trace element contents in each sample are measured by neutron activation analysis for the selected that 19 samples of terracotta warriors and horses from No. 2 pit of Emperor Qin Shihuang's Mausoleum, 20 samples clay nearby Qin's Mausoleum and 2 samples of Yaozhou porcelain bodies. The trend cluster analysis diagram is obtained after sorting the data. The results show that the samples from the No. 2 pit of Emperor Qin Shihuang's Mausoleum have a close relationship with the clay samples from the neighborhood of the Mausoleum. Consequently, the source of raw materials of the terracotta warriors and horses may come from some places nearby the Mausoleum, the kiln sites may be also neighborhood of the Mausoleum. In this article there is also a preliminary study on the relationship between the sealing earth of the Mausoleum, rammed earth and backfill of the No. 2 pit and the clay from the nearby place.

Key words: terracotta warrior and horse; No. 2 pit of Qin Shihuang's Mausoleum; neutron activation analysis; fuzzy cluster analysis; source of raw materials

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (59872032, 10175053); Joint and Open Laboratory for Nuclear Analysis Techniques of Chinese Academy of Sciences (99B006); Henan Commission of Science and Technology (004051500)