

文章编号: 1007-4627(2002)04-0121-04

## 秦始皇陵三号坑兵马俑的指纹元素散布分析\*

杨 柳<sup>1</sup>, 赵维娟<sup>2</sup>, 李国霞<sup>2</sup>, 谢建忠<sup>2</sup>, 高正耀<sup>2</sup>, 韩国河<sup>2</sup>, 冯松林<sup>3</sup>,  
范东宇<sup>3</sup>, 张 颖<sup>3</sup>, 柴之芳<sup>3</sup>, 张仲立<sup>4</sup>, 朱君孝<sup>4</sup>

(1 焦作教育学院数计系, 河南 焦作 454152 ;

2 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052;

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:** 为研究秦始皇兵马俑三号坑原料产地, 选取秦始皇三号坑的陶俑和陶马样品 42 个, 秦始皇兵马俑博物馆附近粘土样品 20 个, 用中子活化分析测量样品中 32 种微量元素的含量, 从这 32 个元素中挑选出 8 种指纹元素的含量进行散布分析. 结果表明三号坑兵马俑样品与秦始皇陵附近的坩土关系密切, 与黄土关系稍远. 由此推断, 三号坑兵马俑的原料来源可能是骊山地区的粘土, 烧制兵马俑的窑址也可能在秦始皇陵附近.

**关键词:** 秦始皇陵兵马俑; 原料产地; 指纹元素; 散布分析

**中图分类号:** K878.8; O657.4; C81; TL99 **文献标识码:** A

秦始皇陵兵马俑由于悠久的历史、规模宏大、气势磅礴、造型逼真, 在中国和世界古陶瓷史上独树一帜, 被世人称为世界八大奇迹之一. 其中三号坑<sup>[1]</sup>的平面呈“凹”字形, 被定义为“幕”, 即指挥机关. 内放战车 1 乘、陶俑 68 件、陶马 4 匹和青铜兵器 34 件, 这些陶俑、战车、陶马与真人、真车、真马同样大小. 但兵马俑原料来源和分类之谜一直是困扰考古界的难题, 至今没有找到这些兵马俑的窑址和确切的取土地点. 为了解决这些疑难问题, 我们从研究原料产地入手. 由于微量元素是人工不能控制的, 而且基本上不受工艺过程的影响, 它主要反映原料产地的特征<sup>[2]</sup>, 因此研究产地的有效方法是微量元素分析. 用中子活化分析(NAA)<sup>[3, 4]</sup>可以同时测量样品内几十种微量元素, 所以 NAA 是研究古陶瓷原料产地的有效手段. 本文用 NAA 测量每个样品中 32 种微量元素的含量. 为了简明地讨论原料的来源, 首先计算样品中各元素含量的算术

平均值  $a$  和标准误差  $\sigma$ , 若绝大多数样品的某元素含量在  $a \pm \sigma$  之间, 即认为该元素为指纹元素. 经过认真地分析数据, 认为 Sc, Th, Fe, Sm, Ho, Ce, Ta 和 Tb 这 8 种元素是指纹元素. 这些元素最显著的特征是在大多数秦始皇陵三号坑兵马俑样品和秦始皇陵附近坩土样品中, 每种元素的含量比较接近, 在兵马俑样品和秦始皇陵附近黄土样品中, 该元素的含量差异非常明显. 然后对这 8 种指纹元素的含量进行散布分析, 得到有关兵马俑原料产地的有价值的信息, 这些研究具有重要的考古学意义和国际影响.

### 1 样品的选取

所选取的陶俑和陶马样品均取自秦始皇陵兵马俑三号坑, 兵马俑样品的代号、地址及名称如表 1 所示. 粘土样品取自秦始皇兵马俑博物馆附近, 粘土样品的代号、名称、地址、方位和在地表下的深度见文献[5]中的表 2 所示.

收稿日期: 2002-04-01; 修改日期: 2002-10-14

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10205013, 10175053); 郑州大学青年基金资助项目; 中国科学院核分析技术开放实验室支持项目(99B006)

作者简介: 杨 柳(1968-), 女(汉族), 河南焦作人, 讲师, 从事计算物理研究.

表 1 秦始皇陵三号坑兵马俑样品

样品编号	样品代号	样品名称	样品编号	样品代号	样品名称
1	Q302	陶俑袍子残片	2	Q304	陶俑残片
3	Q306	陶俑残片	4	Q311	陶俑残片
5	Q313	陶俑袖口残片	6	Q315	陶俑残片
7	Q316	陶俑手指残片	8	Q320	陶俑头发残片
9	Q325	陶马残片	10	Q326	陶马残片
11	Q327	陶马残片	12	Q328	陶马残片
13	Q329	陶马残片	14	Q330	陶马残片
15	Q331	陶马残片	16	Q332	陶马残片
17	Q333	陶马残片	18	Q334	陶马残片
19	Q335	陶马残片	20	Q336	陶马残片
21	Q337	陶马残片	22	Q338	陶马残片
23	Q339	陶马残片	24	Q340	陶马残片
25	Q341	陶马残片	26	Q342	陶马残片
27	Q343	陶马残片	28	Q344	陶马残片
29	Q345	陶马残片	30	Q346	陶马残片
31	Q347	陶马残片	32	Q348	陶马残片
33	Q350	陶马残片	34	Q358	陶马残片
35	Q362	陶马残片	36	Q364	陶马残片
37	Q368	陶马残片	38	Q370	陶马残片
39	Q371	陶马残片	40	Q373	陶马残片
41	Q374	陶马残片	42	Q379	陶马残片

## 2 秦兵马俑制样和测量

将秦始皇陵兵马俑样品和秦始皇陵附近粘土样品研成粉末, 在 80 °C 烘干 8 h. 将样品和中国科学院高能物理研究所研制的混标以及国家一级标准物质 GBW07104(岩石)和 GBW07406(土壤)一起放入中国原子能科学研究院的重水反应堆中辐照. 辐照方法和样品的  $\gamma$  测量同文献[6]. 中国科学院高能物理研究所研制的多元素混合标准用于元素含量的测定. 同时分析了国家一级标准物质 GBW07104(岩石)和 GBW07406(土壤), 用作分析质量控制. NAA 数据不确定度的置信水平为 90%, 单位为  $\mu\text{g/g}$ . 测得每个样品的 32 种元素的含量, 其中稀土元素 9 种: 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.

## 3 指纹元素的散布分析

### 3.1 指纹元素的确定

计算样品中各元素的算术平均值  $a$  和标准误差  $\sigma$ , 若绝大多数样品的某元素含量在  $a \pm \sigma$  之间, 即认为该元素为指纹元素. 经过数据分析, 认为 Sc, Th, Fe, Sm, Ho, Ce, Ta 和 Tb 这 8 种元素是反映秦始皇陵三号坑兵马俑原料产地的指纹元素. 这些元素最显著的特征是在大多数秦始皇陵三号坑兵马俑样品和秦始皇陵附近坩土样品中, 每种元素的含量比较接近, 由此推断兵马俑的原料来源可能为骊山地区的坩土, 烧制兵马俑的窑址也可能在秦陵附近. 因此, 这 8 种元素的含量可以表示三号坑兵马俑的原料产地特征.

### 3.2 单元素含量散布分析

以样品的序号为横坐标, 任意一种指纹元素的含量为纵坐标, 可做出单元素含量散布图. 秦始皇

陵三号坑兵马俑样品和秦始皇陵附近粘土样品中 Sm 含量如图 1 所示. 对每一种指纹元素都可以画出类似的散布图. 从图 1 可以看出, 大多数样品分布在  $\alpha \pm \sigma$  范围内, 虽然多数秦始皇陵三号坑兵马俑样品中 Sm 的含量在平均值以上, 秦始皇陵附近大多数粘土样品中 Sm 含量在平均值以下, 但 Sm 在秦始皇陵三号坑兵马俑样品和秦始皇陵附近粘土样品中的含量还是比较接近. 这说明秦始皇陵三号坑兵马俑的原料产地可能在秦始皇陵附近, 而且与坩土关系比较密切. Q313 样品中 Sm 的含量较高, Q341 和 Q342 样品中 Sm 的含量较低, 它们与其它三号坑兵马俑样品的关系较远. 这说明三号坑的少数兵马俑样品的原料产地与绝大多数样品有所不同. LZ01, LZ05, LB02 和 QK23 与多数兵马俑样品和其它秦始皇陵附近粘土样品的关系稍远. 这说明它们的矿料来源与其它样品有所区别, 与兵马俑样品的关系不太密切.

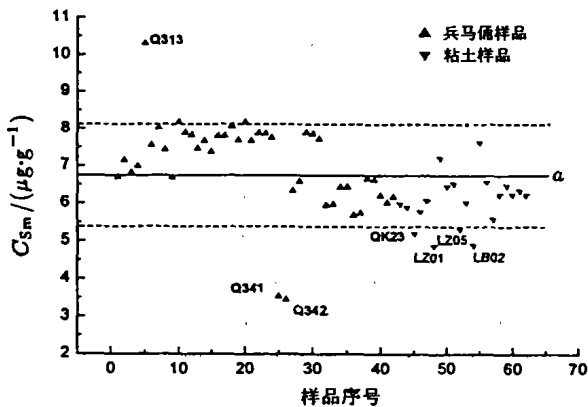


图 1 秦陵三号坑兵马俑样品和秦陵附近粘土样品 Sm 含量散布图  
B 兵马俑样品, C 粘土样品.

### 3.3 二元素含量散布分析

图 2 是三号坑兵马俑样品和秦始皇陵附近粘土样品中 Ce-Sm 含量散布图. 与图 1 相比, 图 2 更为直观、清晰. 从图 2 可以看出, 样品大致分为以下 3 类: (1) 大多数兵马俑样品和秦始皇陵附近坩土样品中, Ce 和 Sm 的含量比较接近, 说明三号坑兵马俑样品与坩土样品的关系密切. 可以推断, 三号坑兵马俑样品原料产地可能是临潼高邢、临潼枣园、临潼杜家或临潼庵后堡, 或者是土壤性状与临潼枣园、高邢、杜家或庵后堡土壤性状相同的秦始皇陵

附近的其它地方. QK23 也属于这一类, 但与其它样品的关系稍远. (2) Q313, Q341 和 Q342 是三号坑的陶俑残片, 它们与三号坑其它多数样品关系较疏远, 这 3 个样品的原料产地与其它样品有所不同. (3) 黄土样品. LB02 是临潼高邢八里坡水库东崖地表下 2 m 的黄土, LZ01 是临潼枣园地表下 5 m 的黄土, LZ05 是临潼枣园地表下 10 m 的黄土, 这 3 个样品与兵马俑、黑坩土的关系较远. 这说明秦陵三号坑兵马俑的原料来源与秦始皇陵附近的黄土关系不太密切.

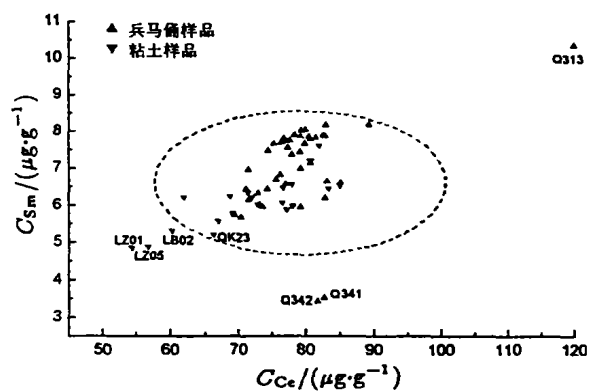


图 2 秦陵三号坑兵马俑样品和秦陵附近粘土样品 Ce-Sm 含量散布图  
B 兵马俑样品, C 粘土样品.

## 4 结果与讨论

通过指纹元素散布分析得到:

(1) 由秦始皇陵三号坑兵马俑样品和秦陵附近粘土样品的 NAA 数据中选出 8 种指纹元素, 指纹元素散布分析的结果表明: 秦始皇陵三号坑兵马俑的材料来源有可能是临潼枣园、高邢、杜家或庵后堡的黑坩土和红坩土, 或者是土壤性状与临潼枣园、高邢、杜家或庵后堡土壤性状相同的秦始皇陵附近的其它地方的坩土层. 这说明烧制三号坑兵马俑的窑址可能在秦始皇陵附近, 其原料产地也可能就在骊山地区附近.

(2) 秦始皇陵三号坑兵马俑样品与临潼高邢八里坡水库东崖地表下 2 m 的黄土层和临潼枣园地表下 5 和 10 m 黄土层关系较远, 可能秦始皇陵三号坑兵马俑的材料来源与这些黄土层关系不太密切.

(3) 大多数三号坑样品归为同类, 这说明三号坑兵马俑的原料产地相对较集中, 烧制三号坑兵马俑

俑的窑址分布范围可能比较集中,而且窑口较少。

总之,指纹元素散布分析方法是研究古陶瓷起源的有效途径之一,此方法的关键是寻找能够表示样品产地特征的“指纹”元素。指纹元素的单元素含量散布分析法和二元素含量散布分析法都可以给出

样品的分类结果,但相比之下二元素含量散布分析的结果更清晰、更客观和更全面。NAA 可以同时测量样品内几十种微量元素的含量,与其它技术相比,NAA 在古陶瓷原料来源研究方面有其独特的优势。

#### 参 考 文 献

- [1] 秦俑考古队. 秦始皇陵兵马俑坑[M]. 北京: 文物出版社, 1984, 4—8.
- [2] 李 士, 秦广雍. 现代实验技术在考古学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1991, 309—312.
- [3] 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.
- [4] 高正耀, 王 杰, 陈松华等. 古汝瓷指纹元素散布分析[J]. 核技术, 1997, 20(7): 399.
- [5] 李国霞, 赵维娟, 李融武等. 秦始皇陵二号坑兵马俑原料产地的中子活化分析[J]. 原子核物理评论, 2002, 19(4): 416.
- [6] 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.

## Fingerprint Elements Scatter Analysis of Terracotta Warriors and Horses of Qin's Mausoleum in Pit No. 3\*

YANG Liu<sup>1</sup>, ZHAO Wei-juan<sup>2</sup>, LI Guo-xia<sup>2</sup>, XIE Jian-zhong<sup>2</sup>, GAO Zheng-yao<sup>2</sup>, HAN Guo-he<sup>2</sup>,  
FENG Song-lin<sup>3</sup>, FAN Dong-yu<sup>3</sup>, ZHANG Ying<sup>3</sup>, CHAI Zhi-fang<sup>3</sup>, ZHANG Zhong-li<sup>4</sup>, ZHU Jun-xiao<sup>4</sup>  
(1 *Department of Maths and Computer, Jiaozuo Normal University, Jiaozuo 454152, Henan, China;*  
2 *Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;*  
3 *Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang's Mausoleum, Xian 710600, China;*  
4 *High Energy Physics Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

**Abstract:** Terracotta warriors and horses of Qin Shihuang's Mausoleum is famous in the world, but their original place of raw material is still a riddle up to now. 42 samples of pottery warriors and horses of Qin Shihuang's Mausoleum in pit No. 3, 20 samples of clay nearby Museum of the terracotta warriors and horses of Qin Shihuang's Mausoleum are selected and prepared for analysis. The contents of 32 microelement are measured by neutron activation analysis (NAA), the eight elements are chosen as the fingerprint elements to complete scatter analysis. The results show that the raw material of terracotta warriors and horses in pit No. 3 are closed to loam soil layer nearby Qin Shihuang's Mausoleum, but little far from loess layers. Thus the Lishan may be considered as original place of the raw materials of the terracotta warriors and horses of Qin Shihuang's Mausoleum, the kiln sites may be also neighborhood of Qin Shihuang's Mausoleum.

**Key words:** terracotta warrior and horse of Qin's Mausoleum; original place of raw material; fingerprint element; scatter analysis

\* **Foundation item:** National Natural Sciences Foundation of China (10205013, 10175053); Young Foundation of Zhengzhou University; Analysis Technique Open Laboratory, Chinese Academy of Sciences (99B006)