

# 考古学中的穆斯堡尔技术

时庆云 潘贤家 孙仲田

(郑州大学物理系)

穆斯堡尔谱学被引入考古学,始于1969年,Cousins等人首次公布了用穆斯堡尔技术研究古陶器的结果<sup>[1]</sup>.此后,十多个国家的科学家相继发表了文章<sup>[2,3]</sup>,将古陶器和其他古代遗物作为研究对象,得到了大量对考古学有价值的信息.

采用近代物理实验手段研究考古学问题,不但使许多具体问题得到了科学证据,而且使文物分类和信息萃取所依据的标准消除了主观臆测的因素.鉴于穆斯堡尔效应具有高能分辨本领,能够获得穆斯堡尔核附近的物理和化学环境方面的知识,该技术应用于考古学后,使我们对古代文化的各种模式随时间空间的发生、发展过程的认识更加深入.

利用穆斯堡尔技术,测定各种文物样品的穆斯堡尔谱,借助计算机解谱,找出各穆斯堡尔参量之间的变化规律,可以判断文物的地理出处、制造工艺和烧制温度,了解文物所属历史时期的先后次序以及其年龄等.

## 一、烧制工艺

各类文物中,古陶器是世界各地古代文明的重要标志之一.陶器的各种各样的用途,不仅涉及先民的日常生活和习性,也反映古代艺术、技术、战争和贸易等活动.掩埋在地下千百年的陶器制品或碎片,它们的穆斯堡尔谱可给出制造陶器时烧制条件的历史记载.

各种陶器制品中,铁约占5—10%的丰度,借助于铁核穆斯堡尔谱,可以了解原材料的物相、烧制工艺(气氛、温度和烧制时间)以及老化效应(风化、水化和自然辐照).

粘土矿是由片状微晶颗粒和链式硅酸盐构成,通常和少量氧化物、氢氧化物、有机物质及多种微生物的壳状物结合在一起<sup>[4]</sup>.未经烧结的粘土中,铁一般有两种存在方式:一种是

大小为 $100\text{ \AA}$ 量级的铁氧化物或氢氧化物小颗粒,它们具有超顺磁行为,得到的谱是 $\text{Fe}^{2+}$ 双线谱;另一种是结合(或置换Si,Al或Mg)到粘土矿中的二价或三价的铁离子,其谱由顺磁的 $\text{Fe}^{2+}$ 双线谱和 $\text{Fe}^{3+}$ 双线谱组成.通常两套 $\text{Fe}^{3+}$ 双线谱重叠,室温下的谱中很难分辨它们.温度在 $4.2\text{K}$ 下一般不再存在超顺磁效应.中央顺磁成分主要是粘土矿结构中铁离子的贡献,从而可以确定结构铁离子的相对值.图1是Gangas等人<sup>[5]</sup>给出的未烧结粘土在不同温度下的穆斯堡尔谱,谱图是由中央双线谱和六线谱组成的.随温度变化,低温时中央双线谱部分减小,而磁性六线谱增长.室温下未烧结粘土一般不出现磁结构六线谱,仅当铁的氧化

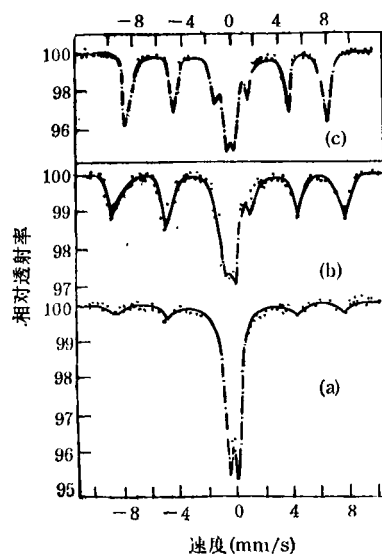


图1 未烧结粘土在室温、液氮和液氦温度的穆斯堡尔谱  
a.  $300\text{K}$ ; b.  $77\text{K}$ ; c.  $4.2\text{K}$

物颗粒尺寸大于 $200\text{ \AA}$ 时,粘土才表现出六线谱性质.原因是:小颗粒的磁矩在热骚动下无规取向,磁矩重取向的弛豫时间强烈地依赖于温度和颗粒的尺寸.

穆斯堡尔谱学有追踪发生在烧制过程中粘土变化的能力,因而它可以提供烧制工艺的动

态信息。当粘土在空气中升温烧结时,铁在上述四个阶段中发生转变<sup>[6-9]</sup>: 1. 脱水作用,即粘土矿的片状硅酸盐失去吸收的层间水。一般脱水温度低于 300℃。在大约 400℃时,粘土中铁的氢氧化物转变为赤铁矿。2. 脱羟作用,即粘土矿晶格失去结构上的羟基、当温度在 400—800℃ 时,这种变化可从穆斯堡尔谱中三价铁的四极分裂增加看出。由于二价铁氧化成三价铁,磁性谱部分随烧结温度的升高而增加。3. 玻璃化作用。温度大约为 900℃ 时,因脱羟过程完成,甚至有时粘土矿点阵开始破坏以前,铁离子开始移向矿物颗粒表面而被氧化。于是在某种程度上有助于赤铁矿颗粒尺寸的增长。这种变化可由谱的结构铁成分减少和赤铁矿对磁六线谱影响增加表现出来。4. 再结晶作用,在烧结温度约 1000℃ 时,粘土点阵变为新的结晶硅酸盐相,这一新的状态中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  开始分解。结果,当四极分裂降低时,无反冲分数增加。脱羟过程引起的空隙存在逐渐退火。谱的形状呈现完全结晶状态情况下的线宽很窄的六线谱。

铁的状态变化不仅依赖于温度,还与粘土成分和烧结环境有关<sup>[10,11]</sup>。在氧化和还原的环境下,分别烧结合钙和非钙质粘土表明:在氧化环境下烧结温度范围在 700—1080℃ 时,含钙粘土在 700℃ 形成细小的氧化铁颗粒(主要是赤铁矿)。进一步烧结至 1080℃ 时,这种小颗粒仍然是稳定的,但非钙质粘土氧化颗粒的尺寸和数量都表现出连续增长。在还原环境下,含钙粘土在 1080℃ 构成硅灰面,这种矿也可在氧化条件下形成,说明它的形成与烧结环境无关。非钙质粘土在还原条件下烧结至约 900℃ 时,构成铁尖晶石相。此外,还形成大量玻璃体。铁被还原为二价状态,并且原来存在的氧化物被溶解,二价铁主要熔入玻璃基体中。与非钙质粘土不同,含钙原始粘土矿的破坏,直接导致钙铝硅酸盐的变化,它在还原或氧化条件下俘获二价和(或)三价铁(氧化条件下,很少存在二价铁),即铁直接进入新相,在某种还原条件下也可能留在三价态。

影响粘土烧结的因素包括: 烧结循环、窑

中的气氛、窑温和烧结时间。根据穆斯堡尔谱能获得的二价铁对三价铁的比率,容易分辨氧化和还原之间的差别。在氧化环境中烧制的陶器,没有或很少含有二价铁,但还原条件下烧制的陶器含有大量二价铁。由此可以断定出陶器是放入窑中或裸露在空气中烧制的。此外,从二价铁对三价铁比率的变化可判断烧窑中的气氛以及工艺水平。实验表明,铁的氧化状态与陶器的颜色密切相关<sup>[12,13]</sup>。Eissa 等人的一系列文章<sup>[14,15]</sup>对古陶器的着色、上釉与铁的价态、烧制温度、原料成分和工艺的关系都作了较为深入的研究。

估计古陶器的原始烧制温度是比较困难的,目前有两种方法。第一种方法是把古陶器和制造此陶器产地粘土的穆斯堡尔谱作比较。三价和二价铁的四极分裂的变化反映各种温度下铁环境的改变。从而判断古陶器的烧制温度。具体作法是将发现古陶器产地的粘土进行测试烧结<sup>[6,7,19]</sup>,把得到的穆斯堡尔参量和谱图与相应古陶器的参量和谱图比较。这种方法的优点是直观,但要确信是否是制造古陶器所用的粘土,有时是困难的。此外,将古陶器的谱同测试烧结粘土的谱相比较时还忽略了古陶器随时间变化的因素。第二种近似方法是直接焙烧古陶,观测穆斯堡尔谱的变化,该方法的基本点是假设穆斯堡尔谱图原则上由陶器原始烧制过程中到达的温度  $T$  决定,且此后不随时间变化。在实验室中,逐次升高温度重新焙烧古陶器,直到焙烧温度到达  $T$  并超过  $T$ ,谱图不再变化,那么这谱图保持不变的最高温度和温度  $T$  可以看成是相同的,或者至少认为是烧制温度的上限。例如, Bakas 等人利用这种程序研究了陶片样品<sup>[8]</sup>。他们在空气中重新焙烧样品,每 200℃ 为一段,烧两小时,一直焙烧到 1000℃。观察到焙烧温度达 400℃ 时,谱的特征几乎保持不变;从 400℃ 到 600℃  $\text{Fe}^{3+}$  的四极分裂逐渐增加。这些事实表明矿物晶格的脱羟作用延续或开始;说明陶片的原始烧制温度的上限最高为 600℃,最低为 500℃。这种方法由于不需要分辨用于制造陶器的原始粘土,尽管它不能告诉

我们有关窑环境和烧制时间等资料,似乎更有前途.当然,这种方法也存在一些不可靠的因素.

应用穆斯堡尔谱学研究古代人工制品烧制工艺,决不仅限于陶器.曾有人测量过古瓷器,古剑表面铁锈,中国青铜古币<sup>[16]</sup>和古代铜镜<sup>[17]</sup>的穆斯堡尔谱,都给出了一些有益于考古学的信息.

## 二、记年效应

估计古代人工制品的相对年代和自身的绝对年龄,考古学谓之“断代”,穆斯堡尔谱学能够提供古代文物断代的证据,因为陶器在空气中或在地下数千年,不断遭受各种自然因素的侵蚀和自然辐照,使铁原子核周围的物理化学状态发生变化.腐蚀作用使陶器中氧化铁颗粒缓慢地分化成更小尺寸的颗粒;自然辐照导致陶器中的晶格缺陷.这两种变化作为可观测的时间效应,可以从穆斯堡尔谱中估计陶器的年龄.

Danon 等人在室温、液氮和液氦温度下,测量亚马逊河口收集的陶器样品<sup>[18]</sup>,发现不同年龄样品的磁比率  $R$  (磁六线谱面积对总谱面积的比值)随温度变化有显著差别.在低温下,古老样品的  $R$  的增加比现代样品  $R$  的小.这一情况解释为:古陶片的磁性成分的强弱主要依赖于其中三价磁性氧化铁颗粒的大小.时间越长,风化等自然腐蚀作用越强,磁性氧化铁尺寸变得越小,由此穆斯堡尔谱中的磁比率就显得越小. Gangas 等人较为深入地研究了腐蚀作用<sup>[19]</sup>.图 2 是他们给出的几种古陶片超顺磁比率与温度的变化关系.事实表明,正比于氧化物颗粒平均体积的截止温度下降,对于古陶片比不同烧制条件下现代粘土要小若干倍.从古代和现代陶器样品所含铁的数量看,这一差别的来源不大可能归因于烧制古陶器比烧制现代陶器所用粘土铁含量少,或者氧化物和氢氧化物的尺寸小.为了寻找这种差别的原因,他们用连二亚硫酸盐溶解陶器样品,测量析出的氧化铁数量,研究了若干希腊陶器样品的分解度.化学处理过的古陶片穆斯堡尔谱的结果表明,这些样品经历了由于氧化物剥离引起的时效,这种剥离

物理

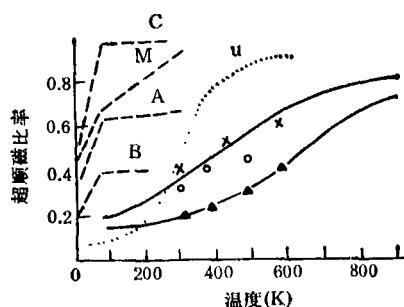


图 2 超顺磁比率与温度变化关系

点线  $u$  是未烧结粘土的超顺磁比率;  $\times$  和  $\Delta$  为粘土在空气中烧制至  $600^{\circ}\text{C}$  和  $900^{\circ}\text{C}$  制成的样品;  $\circ$  是真空中烧至  $900^{\circ}\text{C}$  制成的样品; 折线表示古陶片磁比率与温度变化的关系: A 为雅典, B 为拜占庭, C 为米克涅, M 为米诺斯

揭示出氧化物在以千年量级的时间标度中因腐蚀而使尺寸减小. Gangas 等人指出,由于硅-氧-强碱网状分裂,使陶器制品显示疲劳状态.经水的作用引起陶器晶粒边界的边缘处键断裂.在腐蚀范围内,  $\text{pH}$  值增加,这说明构成了过量的羟基铁,因而这种网状水解以链式反应扩大.晶粒边界的形成和湿度可以视为引起陶器多孔性随时间增加的主要因素.根据分析和实验证据,提出记年效应的机理可能是:经数千年时间,温度和湿度变化使陶器多孔性增加,陶器中大的氧化铁颗粒被腐蚀溶解,溶解后,陶器中二价铁再度氧化,接着发生再沉积. Gangas 等人还用模拟记年的方法进行了一系列热循环实验,提供出强有力的证据,确信古陶片中氧化铁颗粒尺寸变化的原因,至少部分地是由于风化作用.指出烧制温度导致古陶器制品初始多孔性,因而在分析腐蚀程度的变化时,它是一个重要的参量.

估计陶器年龄的另一种方法是由 Eissa 等人提出的<sup>[20]</sup>.他们用三组已知出处和年龄的古埃及陶片和一组未知年龄的希腊陶片进行研究.首先,不经任何处理在室温下测谱,然后在  $700^{\circ}\text{C}$  退火两小时,用  $300\text{--}800\text{rad}$  不同剂量的  $\gamma$  射线辐照并再测谱,其结果如图 3 所示.从图 3 看出,退火后未经辐照的样品的两组非磁性中央双线谱之间的强度差别显著减小,然而

经 $\gamma$ 射线辐照后开始呈现不对称性。随辐照剂量增加,两组中央双线谱之间相对差值的对称性有增加的趋势。他们得出了两组非磁性中央双线谱相对强度差值和 $\gamma$ 射线辐照剂量间的线性关系。通过计算已知年龄样品的比值,可以计算样品存在期间每年的吸收剂量,从而计算出希腊样品的未知年龄为 $2960 \pm 90$ 年。

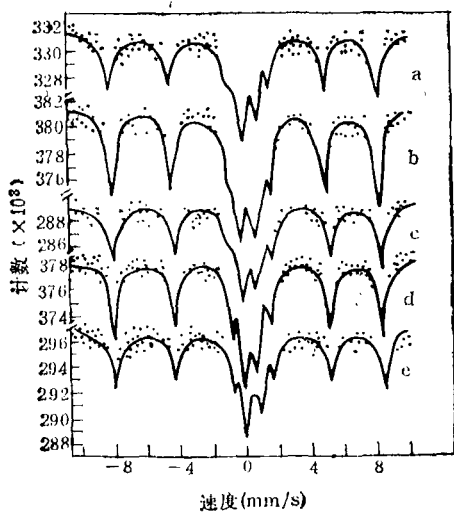


图3 古埃及样品的穆斯堡尔谱  
a. 原始样品; b. 700°C 再焙烧后; c. 再焙烧后用 1200rad 辐照; d. 用 1500rad; e. 用 1800rad 辐照

Eissa 等人认为古陶器的记年效应归因于自然辐照效应强于风化效应。他们甚至认为文献[18]和[19]中观测效应的实质也可能是自然辐照效应引起的。晶格缺陷是辐照效应的结果,而晶格缺陷是造成非磁性分量强度不对称的原因。退火会引起晶格缺陷扩散,因而会消除四极分裂强度的不对称性。用 $\gamma$ 射线辐照后,样品的初始缺陷再度出现,因而重现出强度的不对称性。他们按上述机理解释实验结果时,显然有两个先决条件:不同的样品有相同的初始非磁性成分;不同的古陶器接受相同的自然辐照剂量。

### 三、起源和鉴别

由于穆斯堡尔效应可用于观测穆斯堡尔核素的电磁结构和几何结构的微小变化,因此就

可能用它来分辨古代文物的起源和鉴别古代文物的真伪。

所谓古陶器的起源研究,就是判断陶器出产地方和窑址。往往不同出处的陶片有类似的外貌,而同样的粘土用不同的烧制工艺也可以生产出品种繁多的陶器。因此,只根据宏观的和型物上的特征进行分类,可能会导致混乱,甚至严重的错误。由于粘土和陶器不是很充分地结晶,研究它们的微晶( $< 40 \text{ \AA}$ )结构,用穆斯堡尔谱技术具有特殊重要性。例如,考察同一考古地点挖掘出来的各陶片,得到相同的元素分析,但形貌、颜色和结构有显著差别。有两种可能的原因:一是陶片在不同地方制造,由于各种历史原因汇集到同一遗址不同文化层;二是用不同工艺在同一地点制造的。借助于穆斯堡尔谱技术和相应辅助手段常常可恰当地分辨出其由来。

粘土矿中 $\text{Fe}^{3+}$ 的四极分裂,对不同起源常能提供特征鉴别。Tominaga 等人报道<sup>[6]</sup>,尽管同一地点的若干古代制品在形貌上差别很大,但穆斯堡尔谱的顺磁 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的同质异能移位和四极分裂是在相对窄的范围内。这说明,相对于四极分裂曲线,同质异能移位有可能在识别古陶器起源方面提供信息。为此,需要确定一组已知起源陶片的穆斯堡尔参量,然后再同未知陶片的参量比较,定出未知陶片的起源。利用这种方法, Eissa 等人曾研究过卡塔尔、沙特阿拉伯和埃及的三组古陶器。得到卡塔尔和沙特阿拉伯样品的谱几乎是相同的,与埃及样品的谱不同,这说明卡塔尔和沙特阿拉伯样品可能有相同的起源。文献[12]研究伊比利亚公元 400 年前的古陶器,把彩陶和灰陶制品经过热循环双重焙烧(即还原焙烧两小时后,再氧化焙烧两小时),测谱发现二者的穆斯堡尔谱是相同的。从而断定两种陶器可能是由同一产地制成的,而颜色的差别是由于用不同的制造工艺。

根据测得的特征穆斯堡尔谱,可以迅速简便地鉴别出珍贵文物的真伪。国外古董行业已

(下转第 270 页)