

# Rietveld全谱拟合法在文物考古研究中的应用\*

康葆强<sup>1</sup> 吕光烈<sup>2</sup> 丁银忠<sup>1</sup> 苗建民<sup>1</sup>

(1. 故宫博物院, 古陶瓷保护研究国家文物局重点科研基地 北京 100009;

2. 浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

**摘要:** Rietveld全谱拟合法是荷兰人Rietveld在20世纪60年代后期进行中子衍射数据处理时提出的一种数据处理方法。随着Rietveld全谱拟合法在X射线衍射数据处理中的应用, 使X射线粉末衍射法在物相鉴定和物相定量分析方面的水平有了极大改善。除此之外, 还能够得到物相的晶体结构、微结构等信息。Rietveld全谱拟合法将在文物考古研究领域发挥重要作用。

**关键词:** Rietveld全谱拟合法 定量分析 文物考古

## 1. 前 言

被西方学界称为古陶瓷研究圣经的《Pottery Analysis》主要列举了三种矿物分析方法: 偏光显微镜法、X射线衍射法和热分析法<sup>[1]</sup>。肯定了X射线衍射法在矿物分析方面的诸多优势, 但是也提到了两点不足之处<sup>[2]</sup>: 第一, 对含多种矿物的样品在图谱解析上存在困难; 第二, 在定量分析方面存在难度。然而随着Rietveld全谱拟合法的提出与逐步应用, X射线衍射法的上述问题已经逐步解决。目前, 利用Rietveld全谱拟合法可对包括非晶相在内多个物相的含量进行定量分析, 而且在拟合过程中还能够发现未参与拟合的、含量较少的物相。目前已能够对含有20种矿物的复杂样品进行定量分析。

本文将对Rietveld全谱拟合法的发展历史、基本理论和方法特点以及在文物考古领域应用的情况做个总结。

## 2. Rietveld全谱拟合法发展历史

Rietveld全谱拟合法是荷兰人Rietveld于20世纪60年代后期进行中子衍射数据处理时提出的一种数据处理方法<sup>[4, 5]</sup>。1977年以后被引入到X射线衍射数据的处理中。1988年Bish和Howard<sup>[6]</sup>利用Rietveld全谱拟合法对配制的2~4种已知含量氧化物的混合物进行分析, 证明Rietveld全谱拟合法可以得到准确的物相定量分析结果。2001~2002年国际粉末衍射协会配制几种已知物相含量的标

---

\* 本工作得到国家文物局课题(编号20080217)资助。

样分发到世界各个实验室并对全谱拟合法定量分析的准确性、精密度和检测限进行了评价<sup>[7,8]</sup>。

### 3. Rietveld全谱拟合法的基本理论

Rietveld法是利用电子计算机程序逐点（通过一定的实验室间隔取衍射数据，一个衍射峰可以取若干点衍射强度数据，这样就可以有足够多的衍射强度实验点）比较衍射强度的计算值和观察值，用最小二乘法调节结构原子参数和峰形参数，使计算峰形与观察峰形符合<sup>[9]</sup>。对于多项混合物，在 $2\theta$ 位置的衍射强度计算值 $Y_{ic}$ 由下式表示：

$$Y_{ic} = \sum_p S_p \sum_k P_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) P_k + Y_{ib(c)} \quad (1)$$

式中， $S_p$ 为第 $p$ 项的比例因子； $p_k$ 为多重性因子； $L_k$ 为洛伦兹因子； $F_k$ 为结构因子； $G(\Delta\theta_{ik})$ 为衍射峰形函数； $P_k$ 为择优取向因子； $Y_{ib(c)}$ 为背底强度计算值。

Rietveld法用最小二乘法拟合的参数有：在不对称单位内全部原子的位置、比例因子、全部原子的各向同性或各向异性的温度因子、峰形半高宽参数、仪器的零点、晶体的晶胞参数及峰形的不对称参数、择优取向参数等<sup>[3]</sup>。

与传统的单峰法物相定量分析相比，全谱拟合法利用图谱中的所有衍射峰信息，因此就减少了多峰重叠、择优取向、初级消光以及非线性探测等带来的影响。在得到各种物相含量信息的同时，还能够得到晶胞参数、原子坐标和占位等晶体结构信息。另外，全谱拟合法可以发现拟合过程中未参加拟合的物相，从而能够进一步解析含量较少的物相。

## 4. Rietveld全谱拟合法在文物考古研究中的应用

### 4.1 在古代颜料、金属锈蚀、玻璃和灰浆研究中的应用

在文物考古研究领域，利用全谱拟合法较早的工作是Jercher和Pring<sup>[11]</sup>关于古代赭石颜料分析的工作。他们利用Rietveld全谱拟合法和X射线荧光法对澳大利亚南部和西部的红色及黄色赭石样品进行了分类。结果表明利用这两种方法可以对墓葬及文物上的赭石的来源进行判断。通过加入刚玉内标对赭石样品中包括非晶相在内的7个物相进行了定量分析，见表1。除此之外，还得到了各个物相的结构信息（其中赤铁矿的晶胞参数信息见表2）。把这些信息与标准卡片的结构信息比较，可以获得物相发生固溶的情况，如Ti取代Fe会增大晶胞参数，而其他Al、V、Cr、Co、Cu和Zn取代Fe则会减小晶胞尺寸。

表1 利用全谱拟合法得到的各地赭石中矿物的含量 (单位: wt%)

	Pukartu	Mt Hayward	Port Noarlunga		Moana	Lyndhurst		Wilgie Mia	Mt Howden
			Red	Yellow		Red	Yellow		
赤铁矿	44.2	26.4	2.3	—	18.3	1.8	—	83.8	25.7
针铁矿	—	—	—	4.4	—	—	5.7	—	—
铁白云西石	7.2	1.1	—	—	—	—	—	—	—
铁矾	—	—	—	—	1.5	—	—	—	12.3
方解石	1.3	14.0	—	—	—	—	—	—	—

续表

	Pukartu	Mt Hayward	Port Noarlunga		Moana	Lyndhurst		Wilgie Mia	Mt Howden
			Red	Yellow		Red	Yellow		
白云石	5.5	0.4	—	—	—	—	—	—	—
石英	3.4	13.6	33.8	34.6	37.1	40.0	35.6	—	6.6
钠长石	—	2.1	—	—	—	—	—	—	1.6
微斜长石	—	2.3	1.4	—	—	—	—	—	1.7
高岭石	—	2.3	13.5	11.0	7.5	17.7	12.2	1.3	—
ZM1型白云母	—	—	28.0	29.5	33.5	23.7	23.6	—	—
1M1型白云母	—	—	9.3	8.1	—	—	—	—	—
铁钛矿	—	—	0.8	0.7	0.6	0.2	—	—	—
碧玄岩	—	—	—	—	—	—	0.3	—	33.3
石盐	—	—	—	2.4	0.6	3.4	6.6	0.3	—
非晶相	38.5	37.8	11.0	9.9	2.4	13.3	15.8	14.7	18.8

表2 利用全谱拟合法得到澳大利亚各处赭石的晶胞参数信息

	a (Å)	c (Å)	各处赭石样品中赤铁矿含量 (Wt%)
Pukartu	5.0351 (1) <sup>1</sup>	13.7470 (5)	(44.2) <sup>2</sup>
Mt Haywood	5.0353 (1)	13.7487 (6)	(26.4)
Port Noarlunga (red)	5.035 (1)	13.772 (6)	(2.3)
Moana	5.0335 (3)	13.776 (1)	(18.3)
Lyndhurst (red)	5.046 (6)	13.64 (2)	(1.8)
Wilgie Mia	5.03454 (6)	13.7535 (3)	(83.8)
Mt Howden	5.0342 (2)	13.7475 (7)	(25.7)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0356 (1)	13.7489 (7)	

这些结构信息对于赭石化学组成的变化是比较敏感的,因此也就提供了根据这些结构信息判断矿物产地的可能性。这篇文章不但得到了非晶相的含量,还探讨了各地赭石晶胞参数与产地的可能联系,体现了全谱拟合法进行物相定量分析的优势。

Pretola<sup>[12]</sup>利用偏光显微镜和Rietveld全谱拟合法对燧石和玉髓的来源进行了研究,其中利用全谱拟合法对石英和moganite(moganite为SiO<sub>2</sub>的同质多像变体之一)的含量进行了分析。作者认为Rietveld法在对moganite相定量分析的有效性是其他方法所不能代替的。根据moganite的含量可以有效地判断微晶和隐晶质石英的种类。

Gil等<sup>[13]</sup>利用Rietveld全谱拟合法和扫描电镜能谱对电化学保护处理前后的出水铸铁文物进行了分析。Rietveld法能有效地把处理之前铸铁锈物中的正方针铁矿( $\beta$ -FeOOH(Clx))相鉴别出来,SEM-EDS结果也印证这一判断。同时Rietveld法确定了该相的化学成分。处理之后的锈蚀物中,经Rietveld法和SEM-EDS分析发现,不存在含氯的物相。这项工作表明,Rietveld法是一种对含氯组分提取效果评价的有效工具。

Lahlil等<sup>[14]</sup>利用Rietveld法对罗马时期乳浊玻璃内的CaSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>两相含量进行了分析。根据模拟实验发现,CaSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>含量为72%,是玻璃中的主要物相,Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相含量较少,为28%。根

据模拟实验发现,这两种物相的比例能够反映古代玻璃烧制过程中保温时间的长短。

Gliozzo等<sup>[15]</sup>利用包括Rietveld法在内的多种方法对摩洛哥Thamusida考古遗址的灰浆(Mortar)进行了分析。分析结果表明,通过DT/TGA和Rietveld法得到的CaO含量一致。并把两者分析结果与XRF结果进行了比较,发现当胶结物质中CaO含量大于67%时候,三者的分析结果有较大偏差,说明存在非晶态的含有CaO的物质。该文主要从分析灰浆的方法学角度进行了探讨。

## 4.2 在古陶瓷研究中的应用

Ballato等<sup>[16]</sup>对伊斯坦布尔拜占庭宫殿的两类砖进行了定量分析研究。通过物相定量分析结果计算了晶相的元素组成,并结合XRF分析结果,得到了非晶态部分的元素组成。在低钙(根据元素分析结果分类)类的样品中发现,非晶态中SiO<sub>2</sub>含量随着非晶态含量的提高而提高,并发现非晶态部分的含量与伊利石的含量呈负相关,通过这一现象推测了反应过程——伊利石的分解过程伴随着玻璃化程度的增加。

Moroni等<sup>[17]</sup>利用光学显微镜、阴极射线发光、扫描电镜、XRF以及Rietveld全谱拟合法对意大利德鲁塔文艺复兴时期的陶器进行了技术研究。Rietveld定量分析结果揭示出了典型样品胎体中各相的含量,其中方解石的含量与利用煅烧测得的方解石含量基本一致。另外,定量分析结果表明:碗碟类器物 and 地砖在按照石英、透辉石、钙黄长石、赤铁矿以及长石、lime含量分类上有较大差异。

Sciau等<sup>[18]</sup>利用透射电镜和Rietveld全谱拟合法对法国南部罗马时期的Terra Sigillata陶器泥釉的显微结构和化学特征进行了研究,通过两种分析方法发现,微米级以下的赤铁矿和几十纳米的刚玉存在于具有尖晶石和石英颗粒的玻璃态基体中。赤铁矿和刚玉均匀的分散在基体中,这种显微结构赋予了Sigillata陶器中的橘红色。在得到泥釉中各晶相含量结果的同时,还得到了赤铁矿和刚玉的晶胞参数,在与纯的赤铁矿和刚玉的晶胞参数比较时发现,泥釉中赤铁矿的晶胞参数小于纯的赤铁矿,泥釉中刚玉的晶胞参数大于纯的刚玉,说明可能存在Fe进入刚玉结构以及Al进入赤铁矿结构的可能性。一方面,根据晶胞参数中c轴长度和(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的固溶关系,可以计算出泥釉中赤铁矿中Al和刚玉中Fe的含量。这一计算结果与根据透射电镜得到的结果一致。另一方面,由泥釉中含13%~28%的石英说明古代陶工对泥釉原料淘洗的不够。

Comodi等<sup>[19]</sup>利用Rietveld法等技术对意大利中世纪的两类釉陶进行了研究,一类是原始的majolica陶器,另一类被称为RMR陶器。两类釉陶具有不同的釉,前者为锡乳浊铅釉,后者为高铅釉。但对胎体的物相和化学成分分析发现,两地陶器胎体中的晶相和非晶相的含量非常接近,胎体的主次量元素也都很接近,说明了两地陶工使用了相近的烧制工艺,推测烧成温度900℃左右。

Martineau等<sup>[20]</sup>利用Rietveld法和粒径分析技术,给定量描述原料的可塑性提供了依据,对利用原料进行模拟试验得到的可塑性以佐证。比较粒度分析结果中2μm以下部分的比例(具有可塑性的黏土的粘径多数小于2μm)和Rietveld法得到的伊利石含量可以获知,2μm以下的细颗粒部分主要是由可塑性的黏土矿物伊利石构成,还是主要由非可塑性的石英、碳酸盐组成。Rietveld法可以为粒径分布法判断原料可塑性提供辅助证据。

## 5. 故宫实验室在Rietveld全谱拟合法应用方面的工作

丁银忠等<sup>[21]</sup>采用Rietveld全谱拟合法对安徽当涂明代琉璃窑出土的琉璃构件以及南京明代报

恩寺琉璃构件的胎体进行了物相定量分析, 结果发现: 石英、莫来石、金红石以及非晶相含量都很接近。一方面说明两地的原料种类很相近, 另一方面说明两处琉璃样品在素烧过程中有相近的烧制工艺。Rietveld全谱拟合的分析数据为明代报恩寺琉璃构件的胎土原料来自安徽当涂提供了证据。

康葆强等<sup>[22]</sup>利用Rietveld全谱拟合法对定窑遗址出土制釉相关原料进行了研究, 发现作为制釉原料的灰白色粉末样品和岩石样品在矿物含量上存在比较明显的差别。灰白色粉末样品与岩石相比, 其高岭石含量由岩石中的1%~3%上升为10%, 石英的含量上升了10%, 长石的含量降低了10%, 这些特性表明: 首先, 可能在配制釉料的过程中掺入了一定量的高岭土原料; 其次, 长石和石英含量上的变化表明, 用于制作釉料的岩石可能经过拣选、淘洗、沉淀等处理。

## 6. 小 结

Rietveld全谱拟合法与传统的单峰法物相定量分析相比, 利用各物相所有谱峰的信息, 能够最大的限度避免了谱峰重叠、择优取向等因素带来的影响。除了得到各个物相的含量, 还能够得到晶体结构信息。该方法将在文物的原料、工艺、断源研究、保护技术效果评价等方面都将发挥重要作用。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Prudence M. Rice, Pottery Analysis. Chjicago: The University of Chicago Press, 1987: 375-388.
- [ 2 ] 同 [ 1 ] .
- [ 3 ] Taylor J C, Hinczak I. Rietveld made easy. Sietronics Pty Limited, 2006, 187.
- [ 4 ] Rietveld H M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst, 1967, 22: 151-152.
- [ 5 ] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, 1969, 2: 65-71.
- [ 6 ] Bish D L, Howard S A. Quantitative Phase Anayisis Using the Rietveld Method. J Appl Cryst, 1988, 21: 86-91.
- [ 7 ] Madsen I C, Scarlett N V Y, Cranswick M D L, et al. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Anayisis: Samples 1a to 1h. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34: 409-426.
- [ 8 ] Scarlett V Y N, Madsen I C, Lachlan M D, et al. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Anayisis: Samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals. Journal of Applied Crystallography, 2002, 35: 383-400.
- [ 9 ] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构. 北京: 科学出版社, 2003: 776.
- [ 10 ] 同 [ 9 ] .
- [ 11 ] Jercher M, Pring A. Rietveld XRD and XRF analysis of Australian Aboriginal ochres. Archaeometry, 1998, 40, ( 2 ): 383-401.
- [ 12 ] Pretola J P. A Feasibility Study Using Silica Polymorph Ratios for Sourcing Chert and Chalcedony Lithic Material. Journal of Archaeological Science, 2001, 28: 721-739.
- [ 13 ] Gil M L A, Santos A, Bethencourt M, et al. Use of X-ray and other techniques to analyse the phase transformation induced in archaeological cast iron after its stabilization by the electrolytic method. Analytica Chimica Acta, 2003, 494: 245-254.
- [ 14 ] Lahlil S, Biron I, Cotte M, et al. New insight on the in situ crystallization of calcium antimonate opacified glass during the Roman period, Applied Physics A. Materials Science & Processing, 2010, 10 ( 3 ): 683-692.
- [ 15 ] Gilozzo E, Dalconi M C, Cruciani G, et al. Application of the Rietveld method for the investigation of mortars: a case study on the archaeological site of Thamuida ( Morocco ) . Eur J Mineral, 2009, 21: 457-465.
- [ 16 ] Ballato P, Cruciani G, Dalconi M C, et al. Mineralogical study of historical bricks from the Great Palace of the Byzantine Emperors in Istanbul based on powder X-ray diffraction data. European Journal of Mineralogy, 2005, 17 ( 5 ): 777-784.

- 
- [ 17 ] Beatrice M, Claudia C. Technological features of Renaissance pottery from Deruta ( Umbria, Italy ) : An experimental study. *Applied Clay Science*, 2006, 33: 230-246.
- [ 18 ] Sciau P, Relaix S, Roucau C, et al. Microstructural and microchemical characterization of Roman period Terra Sigillate slips from archaeological sites in southern France. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 ( 3 ) : 1053-1058.
- [ 19 ] Comodi P, Bernardi M, Bentivoglio A, et al. The production and technology of glazed ceramics from the middle ages, found in the Saepinum territory ( Italy ) : a multimethodic approach. *Archaeometry*, 2004, 46 ( 3 ) : 405-419.
- [ 20 ] Martineau R, Walter-Simonnet A V, Grobety B, et al. Clay resources and technical choices for Neolithic pottery ( Chalais, Jura, France ) : chemical, mineralogical and grain-size analyses. *Archaeometry*, 2007, 49 ( 1 ) : 23-52.
- [ 21 ] 丁银忠, 段鸿莺, 康葆强, 等, 南京报恩寺塔琉璃构件胎体原料来源的科技研究. *中国陶瓷*, 2011, 1.
- [ 22 ] 康葆强. 定窑遗址考古出土制釉原料的探析. 未发表.