

秦陵兵马俑矿料来源及烧结方式的初步研究

单 洁 周娟作 王昌燧 邱 平

(中国科学技术大学科技史与科技考古系 合肥 230026)

张仲立 朱君孝 张颖岚

(秦陵兵马俑博物馆 临潼 710600)

摘要 岩相分析结果表明,兵马俑是夹砂陶。对这类陶器的产地分析,需做特殊处理,以去除陶胎中与粘土原料无关的沙粒。利用 ICP-AES (电感耦合等离子体发射光谱法) 技术测定兵马俑陶片中纯粘土部分的化学成分,并进行统计分析,其结果支持兵马俑原料取自骊山地区的看法。四块兵马俑残片的烧成温度数据高低相差 260℃,不排除个别俑在开放状态下烧制的可能。

关键词 秦陵兵马俑, 岩相分析, 产地分析, ICP-AES, 聚类分析, 烧成温度

中图分类号 K876.3

秦始皇陵兵马俑,造型生动,气势磅礴,有世界“第八大奇迹”之誉。自 1974 年正式发掘以来,引起中外学者的浓厚兴趣,26 年来,研究论文蜂出并作,但其中绝大多数属社会科学范畴,从自然科学角度,探索兵马俑矿料来源和烧制方式和的工作较少^[1]。曾有学者根据兵马俑的制作规模和当时的运输条件,推断兵马俑的取土及烧制应在骊山地区,这一观点即“骊山说”。但是,至今未能从考古发掘和理化分析找到令人信服的证据^[2]。至于兵马俑是在陶窑内烧成,还是就地挖坑烧制,目前,学术界仅有关于兵马俑烧成温度的报导^[3],尚未有研究烧制方式的明确思路。鉴于此,本文拟采用微量一痕量元素测试和聚类分析,探索兵马俑的矿料来源;分析兵马俑同一个体、不同部位陶片的烧成温度,根据烧成温度的差异程度,来推断烧制方式。

1 样品来源

陶样取自秦陵兵马俑二号坑,来自 4 个俑体,共 9 块,由兵马俑博物馆提供。4 个俑中, BX1、MX3 位于坑西北角, BX2、BX5 位于坑东北角。样品 BX11、12、13 取自兵俑 BX1 的肩、腰、袍下摆, MX31、32、33 取自马俑 MX3 的头部、背部和臀部; BX21、22 取自兵俑 BX2 肩部及袍下摆, BX5 取自兵俑 5 的腿部。与一号坑相比,二号坑遭受的焚烧程度甚轻,且所取样品均远离焚烧点,可忽略二次

焚烧的影响。

兵马俑的制作年代虽无史料记载,但最迟不应晚于公元前 209 年^[4],即秦陵停工的时间。设想在 2200 多年前,数以千计真人真马尺寸的陶质艺术品,长途运输的可能性和必要性确实不大,相比之下,“就地选土”更合乎情理。鉴于此,本文从骊山脚下斜口镇老沟山坡的不同层位上采得土样 3 组,共 6 个。为便于比较,又从兵马俑二号坑取土样 1 组,共 2 个。全部样品清单见表 1。

2 测试分析

2.1 岩相和物相分析

陶器的原料粘土是由某些岩石的风化产物,如云母、石英、长石、高岭、多水高岭、方解石以及铁质和有机物等组成。陶器的烧制过程涉及极其复杂的物理、化学变化,包括脱水、分解、熔融、化合、氧化、还原、二次氧化、析晶、晶形转变、液相分离、烧结等^[5]。但有研究表明,当烧成温度不超过 1000℃时,粘土原料中大部分的高熔点矿物仍将被保留,可以被用作追溯陶器粘土矿来源的“指纹”^[6]。鉴于此,本文利用岩相鉴定和 XRD 技术对兵马俑样品及对比土样的物相进行了研究。

选取兵马俑样品,沿其剖面切成片状,利用日本尼康公司生产的 SMZ-1500 型双目显微镜观察样品剖面。将片状样品的一面磨平后与载玻片粘接,

磨成可供岩相观察的薄片,利用日本 Olympus 公司生产的 BH-2 型岩相显微镜观察,陶样和对比土样的显微照片见图 1。

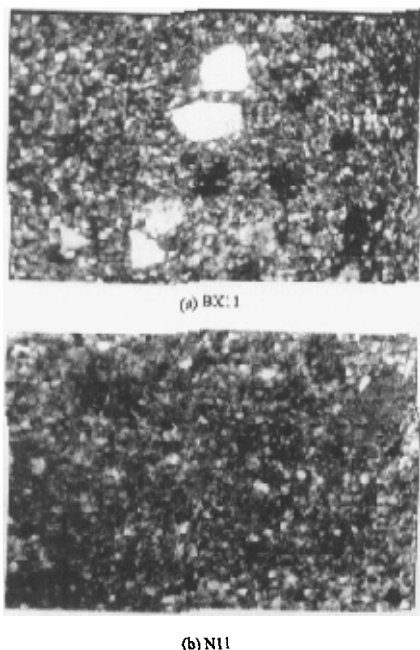


图 1 BX11、土样 N11 的岩相照片(10×)

Fig.1 Petrographic pictures of pottery and soil samples (10×)

2.2 成分分析

陶器的主要原料是粘土矿。根据地球化学理论,粘土携带其产地的特征信息,如化学成分、同位素比值和矿物结构等。这些特征取决于成土母质和成土地质条件,因而具有地域特异性^[7]。有研究表明,粘土原料的这些产地特征,基本不受制陶工艺、埋藏和风化等因素的影响^[8]。因此,可以从陶器的“指纹信息”追溯出制陶粘土的来源,进而推断陶器产地。本文利用 ICP-AES (电感耦合等离子体发射光谱法) 方法,测试了兵马俑陶片 and 对比土样的 46 种化学元素成分。

样品中 9 个陶样品的处理方法为:将陶样去除表面污染层,用水清洗后放入无水酒精中进行超声波清洗;晾干后用玛瑙研钵小心粉碎,控制力度,以免样品内砂粒破碎;将研磨过的样品用孔径为 0.074mm 的铜筛筛选,收集过筛的无沙粒土样部分,封装后进行 ICP 测试。8 个粘土样品直接研细,过

筛,封装。测试工作由湖北省地质实验研究所完成,测试仪器为:法国 JY 公司 JY38S 型 ICP (稀土元素)、日本理学 3038EX-荧光光谱仪 (常量元素、部分微量元素)、北京海光公司原子荧光光谱仪 (部分微量元素)。以美国俄亥俄红土质量监测样品,与表 1 中样品进行同时测定,显示测试数据的准确度较好,测试数据见表 1。

2.3 烧成温度分析

陶器在烧成过程中存在膨胀-收缩膨胀的过程,通常可以用加热胀缩曲线来描述。重新加热陶器,温度低于原烧成温度 T_f 前,陶器遵循受热膨胀规律;一旦超过 T_f ,除按热胀冷缩规律继续膨胀外,陶器内的气孔开始收缩,使陶器本身也相应收缩。这两种作用的综合结果,使样品的重烧膨胀曲线出现折点。折点对应的温度就是其原始烧成温度^[9],这一方法的原理可用图 3 所示的膨胀-收缩曲线来阐明。

一般认为,烧成温度是影响陶瓷显微结构发育的主要因素^[10]。对兵马俑进行烧成温度的分析,不仅有望探明兵马俑的烧成方式,而且可以全面了解兵马俑的物理性质,为文物保护提供科学依据。

目前,国内已有学者对兵马俑烧成温度进行过研究,报道的测试结果为 950—1050℃^[11]或 950—1030℃之间^[12]。不过,上述测试的样品均取自一号坑。一号坑曾遭严重焚烧,其焚烧温度有可能会超过原始烧成温度。为此,我们首先选择二号坑远离焚烧点的样品进行分析,应能得到兵马俑的原始烧成温度,在此基础上,再考虑一号坑和三号坑兵马俑样品的烧成温度,有可能对兵马俑的烧成温度和一号坑的焚烧程度作出科学的结论。

烧成温度的分析步骤如下:将兵马俑样品在超声波中清洗之后晾干;选取合适部位,切割成长方柱,再经砂纸打磨,修整成 40mm×4mm×4mm 的长方柱,表面要求平整。由于兵马俑样品十分珍贵,本次所取样品中,只有 4 片能满足上述尺寸要求。因此,本文所介绍的关于兵马俑烧成温度的研究是初步的,进一步的工作有待新仪器的购置或新样品的选取。烧成温度的测定工作由中国科学院上海硅酸盐研究所完成,测试仪器为德国 Netzsch 公司生产的 402E 高温型电子膨胀仪。测试条件为:重烧在空气下进行,升温速率为 5℃/min,量程除 B25 为 250μm 外,其他为 500μm;走纸速率为 120mm/h。测试结果见表 1 (T_f :℃, La—Zr: μg/g, Al_2O_3 — TiO_2 : %).

表1 兵马俑陶土样品 ICP—AES 测试数据

Table 1 Analytical outcome of samples

Code	T_f	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu	Y	As	Ba
BX11	770	43.96	90.54	10.18	36.72	6.85	1.50	6.11	0.94	5.19	1.04	0.48	3.10	0.49	31.06	12.60	840.00
BX12	730	45.32	89.98	10.29	36.44	6.72	1.49	6.13	0.91	5.29	1.05	0.47	3.07	0.46	30.72	20.40	854.00
BX13	—	43.48	85.58	8.67	32.06	6.16	1.35	5.57	0.87	4.59	0.93	0.44	2.70	0.43	28.52	26.10	767.00
BX21	990	47.24	90.42	10.28	36.72	6.93	1.52	6.33	0.97	5.37	1.10	0.46	3.08	0.46	30.54	11.20	821.00
BX22	—	50.42	96.70	10.43	38.86	7.17	1.56	6.45	1.01	5.67	1.12	0.49	3.25	0.50	32.46	12.40	799.00
BX5	710	38.26	81.54	8.87	30.72	5.98	1.31	5.08	0.82	4.24	0.93	0.41	2.56	0.43	25.98	17.50	966.00
MX31	—	57.57	105.70	10.14	36.82	6.36	1.47	5.57	0.75	4.45	0.88	0.39	2.57	0.38	26.43	21.90	782.00
MX32	—	49.90	93.42	9.66	34.12	6.37	1.44	5.66	0.84	4.66	0.94	0.45	2.71	0.44	28.87	18.20	788.00
MX33	—	44.54	85.16	9.80	35.04	6.38	1.41	5.78	0.95	5.12	1.03	0.45	2.95	0.46	27.86	14.30	826.00
N6-1	—	36.44	72.68	8.74	29.62	5.61	1.23	5.35	0.91	4.78	0.95	0.44	2.81	0.44	27.02	14.00	553.00
N6-2	—	36.06	73.66	8.39	30.42	5.78	1.28	5.71	0.97	4.93	1.00	0.47	2.94	0.48	28.06	14.90	574.00
N11-1	—	39.32	76.04	8.47	32.04	5.89	1.29	5.73	0.91	5.22	1.06	0.47	3.06	0.47	28.38	17.30	647.00
N11-2	—	38.44	73.38	8.76	31.94	5.68	1.32	5.77	0.93	5.15	1.04	0.48	3.08	0.47	27.64	15.90	650.00
N12-1	—	27.06	56.06	6.89	23.38	4.52	1.01	4.24	0.72	3.71	0.79	0.35	2.23	0.36	20.74	9.90	481.00
N12-2	—	26.54	55.36	7.06	21.82	5.51	1.04	4.13	0.70	3.38	0.82	0.34	2.13	0.34	20.68	13.20	491.00
N13-1	—	31.94	68.62	8.08	28.92	5.58	1.22	5.40	0.89	4.64	1.01	0.46	2.90	0.46	27.72	11.80	559.00
N13-2	—	34.00	69.22	8.30	29.90	5.58	1.19	5.17	0.83	4.54	0.97	0.41	2.79	0.43	26.98	13.00	562.00

Code	T_f	Er	Co	Cr	Cs	Cu	Hf	Li	Mn	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr
BX11	770	2.98	19.60	288.00	21.70	244.00	5.60	51.40	855	16.00	98.60	235.0	159.00	7.90	14.20	213.00
BX12	730	3.09	18.70	96.00	18.70	524.00	5.90	49.90	779	15.90	59.90	57.0	144.00	1.80	14.40	224.00
BX13	—	2.68	14.70	94.40	21.20	149.00	6.00	54.80	852	16.40	25.00	49.7	161.00	2.60	14.90	247.00
BX21	990	3.15	20.70	187.00	23.40	97.70	6.00	52.30	912	15.00	91.20	81.0	156.00	2.10	16.50	197.00
BX22	—	3.21	19.20	110.00	23.10	83.00	5.50	51.80	899	15.10	48.70	282.0	154.00	1.60	15.30	196.00
BX5	710	2.67	18.20	104.00	20.00	286.00	5.30	49.00	791	14.70	63.90	786.0	144.00	2.80	14.20	201.00
MX31	—	2.44	15.30	105.00	26.20	70.70	6.40	41.40	930	18.00	25.40	183.0	168.00	15.10	16.20	235.00
MX32	—	2.72	15.90	100.40	26.20	93.20	6.40	49.10	930	17.10	31.20	267.0	168.00	3.80	16.40	245.00
MX33	—	2.76	21.30	80.00	25.10	406.00	5.40	45.00	869	—	241.00	246.0	159.00	3.60	14.90	194.00
N6-1	—	2.67	16.30	68.00	9.60	37.10	6.20	43.30	662	13.00	39.30	17.0	107.00	1.10	12.10	201.00
N6-2	—	2.74	16.30	73.00	8.90	36.70	7.10	43.90	680	13.90	45.40	10.0	107.00	1.00	12.10	204.00
N11-1	—	2.89	17.80	90.00	11.60	38.20	7.30	47.80	901	16.00	49.60	16.0	125.00	1.30	13.50	165.00
N11-2	—	2.81	18.30	86.00	10.90	37.10	7.80	48.60	883	16.30	47.70	16.0	119.00	1.10	13.80	164.00
N12-1	—	2.03	13.80	37.00	8.30	27.30	6.00	36.70	515	12.90	36.70	15.0	82.00	0.80	10.50	238.00
N12-2	—	2.03	14.20	38.00	8.30	27.80	5.80	36.90	532	12.90	46.30	16.0	85.00	0.90	10.50	241.00
N13-1	—	2.71	16.30	79.00	8.90	33.50	7.40	42.60	630	15.20	76.20	18.0	100.00	0.90	11.90	171.00
N13-2	—	2.72	16.00	73.00	8.60	31.50	8.00	42.30	632	15.60	43.90	18.0	97.00	1.00	12.30	174.00

Code	T_f	Ta	U	Th	V	Zn	Zr	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
BX11	770	1.50	2.28	12.80	118	144.00	184	15.80	2.37	6.65	3.29	2.34	1.56	0.18	64.56	0.74
BX12	730	1.20	2.50	12.90	115	114.00	202	15.65	2.29	6.55	3.22	2.24	1.39	0.21	63.44	0.75
BX13	—	1.20	2.20	13.20	107	107.00	167	15.65	2.33	6.73	3.19	2.33	1.47	0.19	64.84	0.77
BX21	990	0.90	1.94	12.30	120	126.00	191	16.16	2.18	6.73	3.29	2.43	1.57	0.16	65.31	0.74
BX22	—	1.20	2.02	12.90	117	119.00	176	14.92	2.11	6.29	3.03	2.34	1.34	0.17	60.69	0.72
BX5	710	0.70	2.48	12.20	112	119.00	174	15.78	2.13	6.84	3.18	2.28	1.55	0.17	64.51	0.76
MX31	—	1.60	2.00	13.20	107	111.00	179	15.97	2.46	6.67	3.19	2.35	1.47	0.18	65.11	0.78
MX32	—	1.40	2.50	13.20	114	113.00	167	16.23	2.21	6.82	3.18	2.40	1.47	0.18	65.09	0.76
MX33	—	—	2.37	13.00	116	164.00	180	14.68	1.88	6.20	3.00	2.19	1.38	0.15	59.20	0.69
N6-1	—	0.80	2.28	10.30	91	86.00	217	12.49	6.90	5.13	2.52	2.32	1.68	0.20	59.94	0.68
N6-2	—	1.60	2.52	10.30	97	90.00	229	12.50	6.75	5.00	2.49	2.27	1.71	0.20	58.86	0.66
N11-1	—	0.80	2.52	11.60	109	86.00	240	13.73	2.77	5.60	2.71	2.29	1.49	0.13	62.35	0.75
N11-2	—	1.30	2.82	11.90	107	86.00	264	13.81	2.85	5.59	2.69	2.28	1.53	0.13	62.29	0.74
N12-1	—	1.00	2.48	8.70	82	68.00	203	10.83	11.91	4.17	2.09	2.28	1.61	0.14	54.03	0.58
N12-2	—	0.80	2.37	8.60	83	70.00	196	10.85	12.17	4.17	2.06	2.24	1.61	0.14	53.58	0.58
N13-1	—	1.30	2.68	9.90	92	81.00	263	12.18	6.18	4.72	2.34	2.00	1.67	0.17	60.58	0.68
N13-2	—	0.90	2.64	10.90	90	81.00	271	12.09	6.17	4.69	2.33	2.05	1.74	0.18	60.60	0.71

3 分析与讨论

3.1 岩相和物相分析

显微镜观察发现, 兵马俑残片的剖面呈不同深浅的灰色, 基质为粘土, 粘土中有斑状结构, 斑晶主要为石英、长石等, 可见少量云母。经岩相显微镜观察, 单矿物大多无色透明、无解理、边界圆润、反射率较高、断口显油脂光泽, 为石英和长石, 见图 1(a)。喇曼光谱和 X-衍射分析亦指出, 样品的物相组成为石英、微斜长石、斜长石云母和粘土等^[13]。以样品 BX11 为例, 矿物组成为粘土约 75%, 石英、

长石各约 10%, 岩屑约 5%, 含重矿物少量。

骊山地区土样经肉眼和双目显微镜观察, 未见异常矿物。岩相显微镜照片显示, 骊山土样的主要成分为粘土, 除少量云母外, 未见较大石英、长石颗粒, 见图 1(b)。

我们进一步用喇曼光谱和 X 射线衍射方法分析样品的物相组成, 喇曼和衍射分析分别在 SPEX1403 激光喇曼光谱仪和日本理学电机公司生产的 D/max-r A 型转靶 X 射线衍射仪上进行, 所得结果进一步支持了岩相观察的结果一致。本文仅列出陶样 BX11 的 XRD 谱图 (图 2)。

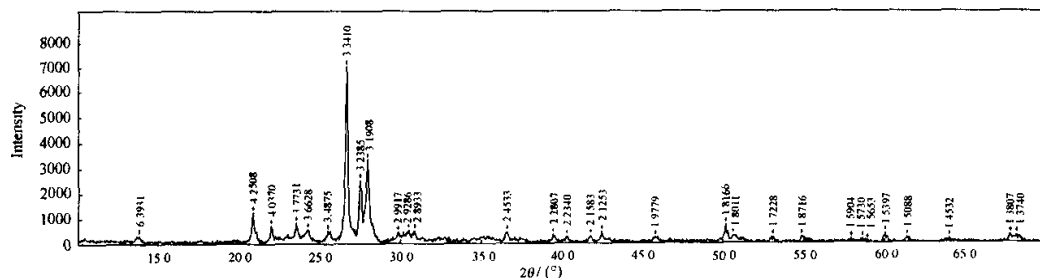


图 2 陶样 BX11 的 XRD 谱线图

Fig.2 XRD spectrum of BX11

骊山地区的地质资料指出, 骊山岩性属印支燕山期侵入岩, 为黑云母花岗岩体。临潼属第三系地层, 岩质为紫红色砂质泥岩、泥岩及砂岩、砂砾岩、粉砂岩等。其中的泥岩可作为陶器原料^[14]。这个县的斜口镇老沟现在就有砖窑和陶窑的取土地。

综合以上分析, 有以下结果:

(1) 兵马俑为夹砂陶, 掺砂意在改善陶器的耐冷热骤变性能^[15]。由于兵马俑在制作过程中加入了成分、来源和比例皆不易确定的砂粒, 在进行成分

分析时, 须对样品做必要处理, 将掺合料与陶器的粘土原料分开, 保证测试数据能可靠地反映陶片的产地信息。

(2) 若去除掺入砂粒的影响, 兵马俑样品与骊山斜口镇老沟的粘土样品具有基本一致的岩相和物相组成, 这一结果对“骊山说”有利。

3.2 聚类分析

聚类分析是用矩阵的方法来建立模型, 借此发现数据间相关规律的一种统计方法^[16]。目前在考古学中常用来分析样品间的关系远近。将样品的 46 种元素含量表示它们的特征, 可根据样品成分的差异程度来判定它们之间的相互关系和同源程度。利用 SPSS 软件(Statistical Program for Solution Service)对样品的成分数据进行统计分析, 可得样品的系统聚类谱系图 (图 4)。分析此聚类图。不难发现: 本次研究所取的 4 组 9 个陶样中, 除 BX5 外, 均与骊山土样具有较为明显的同源性。BX5 与其他陶样、土样的同源性不明显, 暗示其原料可能取自骊山地区的不同取土地或其他地区。

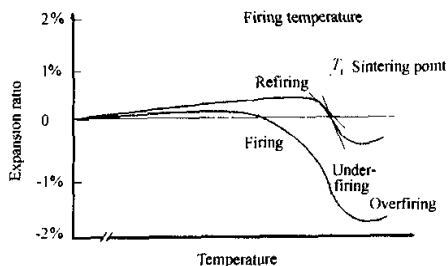


图 3 热膨胀法测定陶器烧成温度原理示意图

Fig.3 The principle plot of measuring firing temperature of pottery by heat expansion

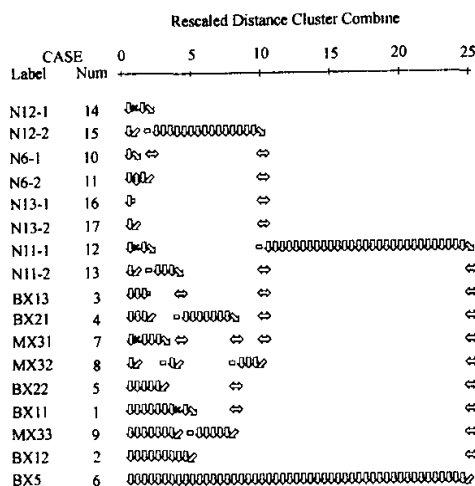


图 4 兵马俑陶土样品的动态聚类结果

Fig.4 Hierarchical cluster pattern of samples

3.3 稀土元素分布模式 (REE Distribution Pattern)

制陶的粘土矿因地域及地质状况不同,其稀土元素的含量将有所不同。陶器在烧结过程中,基本不与外界交换稀土元素。这样,可从陶器的稀土元素含量的分析中,探索其产地和矿料来源^[17,18]。

图 5 是兵马俑陶片 (Bmy)、骊山粘土土样 (N11)、舞阳贾湖土样 (WJ) 稀土元素分布 (RDP) 图。图中横坐标是元素名称, 纵坐标是样品元素含量的平均值与球粒陨石相应数据之比的常用对数值 ($\lg R$)^[19]。球粒陨石含量值采用文献[19]中所列 Wakita 报道的 12 个球粒陨石组合样数据。为进行对比, 我们从中国科学技术大学的古陶瓷成分数据库中选择了河南舞阳贾湖遗址的 12 个古土壤样品数据, 样品编号为 WJ。

由图 5 不难看出, 兵马俑陶片 Bmy 与骊山土样 N11 的 RDP 趋势基本重合, 表明这两者间存在密切

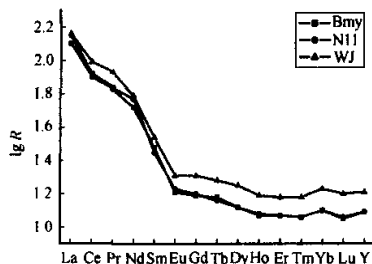


图 5 兵马俑、骊山粘土和舞阳贾湖土样的 RDP 模式图

Fig.5 REE distribution pattern of Terra-cotta and some soil samples

的矿料来源同源性关系。但是, 舞阳贾湖土样 WJ 的 RDP 与上述两条曲线的 Y 轴数据存在较大的差异, 表明舞阳贾湖的土样与兵马俑以及骊山粘土的矿料来源关系较远。可见, RDP 分析结果与聚类分析结果一致, 有利于“骊山说”。

3.4 烧成温度分析

本次实验样品受俑坑焚烧的影响甚小，所测烧成温度应为其原始烧成温度，从测试结果不难看出：

(1) 二号坑兵马俑的烧成温度较低。除一个样品达到 990℃ 外, 其余 3 个样品均低于 800℃。这一现象暗示二号坑个别兵马俑的烧成温度较低, 其烧结程度较差, 陶质相对疏松, 易受损坏。这一结果提醒我们, 对兵马俑的保护绝不能掉以轻心。

(2) 二号坑陶俑的烧成温度变化达到 260℃, 明显大于已报道的一号坑陶俑变化范围 (100℃左右)。因数据较少, 且烧成温度为 990℃ 的样品与其他样品不属于同一个体, 故本文只能对导致这一结果的原因作两点推测: ①这部分陶俑可能是开放烧制的, 烧制过程中温度场分布不均匀, 导致陶俑烧成温度不同。倘若下一步的分析发现同一个体的烧成温度变化范围也很大, 则这一推测将被证明是正确的; ②陶俑的来源、烧制工艺不同。在当时制作数千件真人真马大小的陶俑, 应设置多处烧制场地。据考证, 制作兵马俑作坊, 有中央官署的, 也有民间的^[20], 其管理、技术水平参差不齐, 产品烧成温度出现较大差别是可能的。事实上, 即便是同一个烧制场地, 不同批次的产品烧成温度也会不同。

就本项目的研究目的而言,证实第一种推测正确与否对兵马俑的保护至关重要。根据测量数据,个别二号坑陶俑的烧成温度较低,表明其结构较为疏松,易受损坏。倘若又证明兵马俑烧制于开放环境,即同一个体的不同部位具有差异甚大的烧成温度,这样的俑不同部位具有明显不同的密度和热膨胀系数,出土后受环境温湿度的反复交替作用,对这一珍贵文物的保护不利。

4 结论

总结上述的分析与讨论, 可得结论如下:

(1)兵马俑的陶土应取自骊山地区,有可能离骊山地区斜口镇老沟不远。

(2)二号坑兵马俑的烧成温度较低,因此有必要重新分析一号坑兵马俑的烧成温度。除注意分析方法的可靠性外,还需排除二次焚烧的影响。

(3) 二号坑兵马俑烧成温度的变化范围较大, 可能是开放式烧制, 同时不排除在生产不同批次产

品时存在火候上的差异。进一步分析同一个体兵马俑的不同部位的烧成温度可望给出明确的结论。

(4) 个别兵马俑的陶质结构较为疏松, 对其保护不能掉以轻心。

致谢 中国科学院上海硅酸盐研究所李家治教授、秦始皇帝陵兵马俑博物馆袁仲一教授对本文提出了建设性意见, 上海硅酸盐研究所的邓泽群先生帮助分析了样品的烧成温度, 在此致以诚挚的感谢。

参考文献

- 1 张文立. 25 年秦俑研究评述. 秦俑秦文化研究. 西安: 陕西人民出版社, 2000
ZHANG Wenli. A review of Terra-cotta studies during past 25 years. Studies on Terra-cotta and Culutral of Qin Dynasty. Xi'an: Peoples Press of Shannxi, 2000
- 2 陕西省考古研究所, 等. 秦始皇陵兵马俑坑一号坑发掘报告, 1974—1984(上). 北京: 文物出版社, 1988. 193
Institute of Archaeology of Shaanxi Province, *et al.* Excavation dissertation of No.1 pit of Terra-cotta of Qinshihuang mausoleum: 1974—1984, (Sec.1). Beijing: Press of Cultural Relics, 1988. 193
- 3 秦广雍, 李士, 潘贤家, 等. 科学通报, 1989, 34(7): 502—505
QIN Guangyong, LI Shi, PAN Xianjia, *et al.* Science Bulletin, 1989, 34(7): 502—505
- 4 袁仲一. 秦始皇帝陵兵马俑(代序). 秦始皇帝陵兵马俑辞典. 上海: 文汇出版社, 1994. 5
YUANG Zhongyi. On the Terra-cotta from Qinshihuang mausoleum: an substitute of preliminary remark, Dictionary of Terra-cotta from Qinshihuang mausoleum. Shanghai: Press of Wenhui, 1994. 5
- 5 张福康. 中国古陶瓷的科学. 上海: 上海人民美术出版社, 2000. 4
ZHANG Fukang. The Science of Ancient Ceramics of China. Shanghai: Shanghai People's Art Press, 2000. 4
- 6 Deer W A. Rock-Forming Minerals. London: Longmans, 1962. 6—20
- 7 Peacock D P S. The scientific analysis of ancient ceramics: A review, World Archaeology, 1970, 1:375—389
- 8 Olin J S, Harbottle G, Sayre E V. Elemental compositions of Spanish and Spanish-colonial majolica ceramics in the identification of provenance, in Archaeological Chemistry II, Advances in Chemistry Series 171, Washington D.C.: American Chemical Society, 1978. 200—229
- 9 周仁, 李家治. 硅酸盐, 1960, 4(2):49
ZHOU Ren, LI Jiazhi. Silicate, 1960, 4(2):49
- 10 田雨霖. 硅酸盐学报, 1992, 11(2):58—62
TIAN Yulin. Journal of Silicate, 1992, 11(2):58—62
- 11 陕西省考古研究所等, 秦始皇陵兵马俑坑一号坑发掘报告, 1974—1984(上). 北京: 文物出版社, 1988, 328
Institute of Archaeology of Shanxi Province *et al.* Excavation dissertation of No.1 pit of Terra-cotta of Qinshihuang mausoleum: 1974—1984, (Sec.1). Beijing: Press of Cultural Relics, 1988, 328
- 12 秦广雍, 李士, 潘贤家, 等. 科学通报, 1989, 34(7): 502—505
Qin Guangyong, Li shi, Pan Xianjia, *et al.* Science Bulletin, 1989, 34(7):502—505
- 13 中国科学院贵阳地球化学研究所. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1978
Guiyang Geochemistry Institute of Academia Sinica. XRD Identification manual for powdery mineral. Beijing: Press of Science, 1978
- 14 陕西省地质矿产局. 陕西省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1989. 142
Bureau of Mineral Geology of Shannxi Province, District Record of Shannxi Province, Beijing: Press of Geology, 1989. 142
- 15 李家治. 中国古代陶瓷科学技术成就. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 23
LI Jiazhi. Achievement of science and technology in pottery of ancient China. Shanghai: Press of Science and Technology of Shanghai, 1985. 23
- 16 罗宏杰. 中国古陶瓷与多元统计分析. 北京: 中国轻工业出版社, 1997. 157
LUO Hongjie. Multivariate Statistical Analysis in studies of ceramic in ancient china. Press of China Light Industry, 1997. 174
- 17 Hanson G N. Ann Rev Earth Planet Sci, 1980, 8(4): 371—406
- 18 Meneies M S, Seyfried W J, Blanchard D. Nature, 1979, 282(5737): 398—399
- 19 陈道公, 支霞臣, 杨海涛. 地球化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1994. 208
CHEN Daogong, ZHI Xiachen, YANG Haitao. Geochemistry. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 1994. 208
- 20 袁仲一. 秦始皇帝陵兵马俑(代序), 秦始皇帝陵兵马俑辞典. 上海: 文汇出版社, 1994, 119
YUANG Zhongyi, Dictionary of Terra-cotta from Qinshihuang mausoleum. Shanghai: Press of Wenhui, 1994. 119

Preliminary study of provenance and firing style of terra-cotta from Qinshihuang Mausoleum

SHAN Jie ZHOU Juanzuo WANG Changsui QIU Ping

(Department of History of Science and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZHANG Zhongli ZHU Junxiao ZHANG Yinglan

(Terra-cotta Museum of Qinshihuang Mausoleum, Lintong, 710600)

Abstract Petrographic analyses of the shards of terra-cotta from Qinshihuang Mausoleum showed that the terra-cotta was made of sand-tempered pottery. Pure clay samples should be obtained from pottery body using a special method to remove the tempered sand. Both pure clay and soil samples from the area of Mountain Li were analyzed by ICP-AES, and then the composition data were handled with cluster analysis. Its result supported the conjecture that the material of terra-cotta was from Mountain Li area. The firing temperature of 4 shards of terra-cotta suggested that not every terra-cotta was made in the kiln, some individual might be made in the open air.

Key words Terra-cotta from Qinshihuang Mausoleum, Petrographic analysis, Provenance, ICP-AES, Cluster analysis, Firing temperature

CLC K876.3