

SRXRF 在浙江越窑古瓷元素谱 分析中的应用研究*

范东宇¹ 冯松林¹ 徐清¹ 张颖¹ 冯向前¹ 雷勇¹ 程琳¹

沙因¹ 柴之芳¹ 黄宇营¹ 何伟¹ 权奎山² 沈岳明³

1(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2(北京大学考古系 北京 100871)

3(浙江文物考古研究所 杭州 310000)

摘要 用同步辐射 X 荧光(SRXRF)分析了浙江越窑晚唐至南宋早期古瓷中的元素谱,对实验数据进行了聚类统计分析,研究了多个元素在越窑古瓷中的分布.结果表明:越窑古瓷样品釉中 Ca, Mn 等元素含量相对胎中的高,而 K, Ti, Fe 等低于胎中的含量;大部分古瓷样品具有明显的年代特征,不同窑址和各文化期烧制的古瓷具有产地特征.

关键词 同步辐射 X 荧光 越窑古瓷 聚类分析

1 引言

同步辐射 X 荧光(SRXRF)是一种重要的元素成分分析法,高能电子加速器产生的同步辐射 X 射线的光源强度高、准直性好、能谱广且连续可调,元素分析的灵敏度高.该方法还具有不破坏分析样品,可同时进行多元素分析以及分析的浓度范围广等优点,因此特别适合珍贵古陶瓷完器的分析研究^[1-4].

越窑是中国青瓷的发源地,上林湖越窑遗址最具有代表性,上林湖窑址烧制始于东汉晚期,唐和五代时期达到鼎盛,延至南宋早期,前后经历了 1000 多年^[5].为研究越窑古瓷元素谱的产地和年代特征,本文用 SRXRF 分析了从寺龙口越窑出土的不同文化期的古瓷样品,同时还选取距寺龙口约 5 公里的荷花芯越窑遗址的晚唐时期古瓷样品做了产地特征的对比分析.

* 中国科学院知识创新(KJ CX-N04),国家自然科学基金(10075060),LNAT(K-80)和BSRF重点课题资助

2 实验

将古瓷碎片切成 SRXRF 无损分析的条状样品, 将切开断面磨平和磨光, 用 60°C 去离子水和超声波清洗. 考虑到基体效应引入的误差, 采用与古瓷样品组成接近的国家岩石标准参考物质 GBW-07103 进行定量, 其中 Si, Al, Fe, K, Ca 等主量元素的含量与分析的样品相似.

实验是在中国科学院高能所同步辐射 X 荧光站完成的. 储存环束流能量 2.2GeV, 流强为 65—115mA, 光孔为 20 μ m \times 100 μ m, 加 100 μ m 的 Al 吸收片. 古瓷样品固定在四维调节样品台上, 样品测量面与入射同步光和探测器的夹角各为 45°, 探测器与入射光成 90°, 用 Si(Li) 探测器探测 X 射线能谱, 用 AXIL 软件解谱. 样品中各元素的峰面积计数对电离记数和测量时间归一后, 根据标准参考物质的分析数据给出古瓷样品中各元素的含量.

3 实验结果与讨论

3.1 古瓷元素分布

实验结果表明, 越窑古瓷釉中 Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Zr 相对比胎中的含量高, 而 K, Ti, V, Fe, Rb 则低于胎中的含量. 实验分析了越窑古瓷断面自釉层至胎层的元素分布. 图 1 为越窑寺龙口窑址五代时期碗瓷片样品的元素分布图, 本文用胎釉层间元素含量变化比较大的 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb 元素作图, 如图所示, 胎釉过度层元素分布变化非常明显,

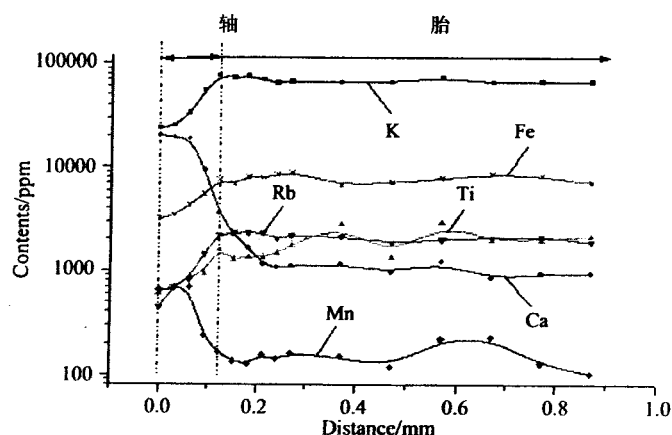


图 1 越窑寺龙口窑址五代时期碗瓷片样品的元素分布图

除 Mn 外, 其它元素在胎内部几乎呈均匀分布. Ca 和 Mn 化合物在釉中的含量比胎中的高, 自釉层进入胎后 Ca 有继续下降趋势, 距瓷片釉表面约 0.24mm 处变化趋向平缓 (见图 1 中 Ca 的曲线拐点横坐标为 0.24), 可以推测该古瓷样品釉中含 Ca 化合物 CaCO_3 等

在烧制过程中变为熔融状态,较 Mn 化合物渗入胎中的距离要深. 如元素分布图中 K, Fe, Ti, Rb 含量分布曲线所示,胎釉结合处至釉表面的元素含量呈下降趋势,这表明釉层中元素向胎中渗透伴随着胎中元素向釉中渗透.

3.2 聚类分析

古瓷元素谱由几十个元素构成,繁多复杂,难以发现各样品之间的明显区别及演变的规律性. 聚类分析是近些年在考古领域广泛应用的一种统计方法,它建立于一个十分直观的基本假设,即“物以类聚”,认为性质相近的样本在模式空间中所处的位置相近,它们在空间形成簇. 聚类分析方法具有明显的优点,它不需要数学模型,擅长处理复杂事物和多源数据等,这些优点适合研究的对象十分广泛,使聚类分析在考古领域也得以应用^[9].

设域 $U = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ 为被分类的对象集合, X 为古瓷样品,每个对象又由 m 个指标表示其性状,即某个古瓷样品的元素值. $U = \{X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{im}\} (i=1, 2, \dots, n)$, 其中 X_{im} 为第 i 个样本的第 m 个变量,即第 i 个古瓷样品的第 m 个元素值. 于是得到原始数据矩阵. 若以每个变量(元素)作为空间的一个轴,则每个古瓷样品的元素值都可以看作是 m 维空间的一个点,当样品的 m 项指标确定后,即 X 射线荧光分析古瓷样品的元素数量确定后,古瓷样品中的某一元素值在 m 维空间中的位置也就随之确定了.

标定矩阵应用欧几米德距离法, $r_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^m (X_{ik} - X_{jk})^2}$, 以该相关因子 r_{ij} 为元素构成模糊相关矩阵 $R = (r_{ij})$. 根据聚类要求,被聚类的矩阵必须是等价模糊矩阵,采用平方法计算传递闭包 $T(R)$, $R \rightarrow R^2 \rightarrow R^4 \rightarrow \dots \rightarrow R^{2^k} \rightarrow \dots$ 经过有限次迭代后得到 k , 使 $R^{2^k} = R^{2^{k+1}}$, 则 $T(R) = R^{2^k}$, 确定阈值 λ (置信水平)对 $T(R)$ 进行截处理, λ 取不同的值得出不同的结果,即可建立动态聚类分析图.

越窑古瓷胎中的元素谱的聚类分析图如图 2 所示. 其中 1, 2 和 3 号为荷花芯晚唐古

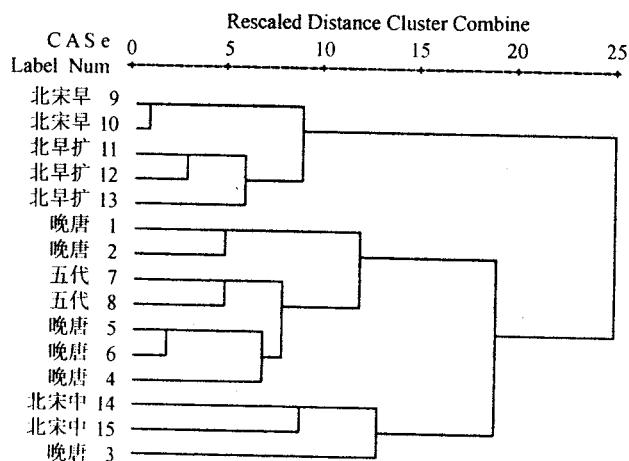


图 2 越窑古瓷胎样品聚类分析图

瓷样品, 北早扩为北宋早期古瓷精品. 从聚类分析结果可以看出, 当标定距离为 13 时, 这 15 个样品可分为三大类.

第一类: 北宋早期. 这个时期的样品均被归在一类, 并且北宋早期精品与同期样品在图中有明显区别.

第二类: 晚唐五代. 由于烧制年代比较接近, 晚唐与五代的样品被归为一大类. 但这类中的 7 个样品又有着明显的年代特征和产地特征, 当标定距离为 8 时, 该类又可以分为 3 类, 分别为 唐代晚期(荷花心)、五代和唐代晚期.

第三类: 北宋中期. 3 号为荷花芯晚唐地层的匣钵, 它的外观比较粗糙, 胎中有沙粒和较大的气孔, 这些特点与北宋中期古瓷样品相似.

当标定距离为 8 时, 15 个样品被分为 7 类, 分别为: 1. 北宋早期, 2. 北宋早期精品, 3. 唐代晚期(荷花芯), 4. 五代, 5. 唐代晚期, 6. 北宋中期, 7. 唐代晚期匣钵. 从分析结果可以看出, 越窑古瓷胎样品经过聚类分析, 不同窑址的各文化期烧制的古瓷被清楚地区分出来, 给出了古瓷元素谱的年代特征和产地特征.

越窑古瓷釉中元素谱的聚类统计分析结果没有非常明显的年代特征, 有些古瓷釉的文化期相互穿插在一起. 越窑古瓷釉层薄厚不均, 厚度约在 0.1—0.3mm 范围内, 由于同步光能量较强, 穿透釉层进入瓷胎, 釉层元素分析数据含有胎中元素的贡献, 造成分析误差.

4 结论

釉胎断面元素分布实验证明, 瓷器在烧制过程中胎和釉中的元素是相互渗透的, 个别元素如 Ca 渗透入胎中比较深. 对越窑寺龙口和荷花芯窑址古瓷胎中的 SRXRF 分析数据进行聚类分析的结果表明: 荷花芯晚唐古瓷样品与寺龙口晚唐五代样品的元素谱具有产地特征, 北宋早期古瓷精品与同期样品可聚为一大类但自成小类, 不同窑址的各文化期烧制的古瓷元素谱可以分为不同类, 具有明显的年代特征和产地特征.

参考文献(References)

- 1 GAO Zheng-Yao, HUANG Zhong-Xiang. Nuclear Tech., 1997, 20(9):561—567 (in Chinese)
(高正耀, 黄忠祥. 核技术, 1997, 20(9):561—567)
- 2 LI De-Jin, SHA Yin. Archaeology, 1999, 11:86—89 (in Chinese)
(李德金, 沙因. 考古, 1999, 11:86—89)
- 3 Victor Owen J. Journal of Archaeological Science, 1997, 24:301—310
- 4 Olwen Williams-Thorpe. Journal of Archaeological Science, 1999, 26:215—237
- 5 FENG Xian-Ming, AN Zhi-Min. Chinese Ceramic History. Beijing:Cultural Relic Publisher, 1997. 191—197(in Chinese)
(冯先铭, 安志敏. 中国陶瓷史. 北京:文物出版社, 1997. 191—197)
- 6 LI Jin-Zong. Mode Recognition Theory. Beijing:High Education Publisher, 1995(in Chinese)
(李金宗. 模式识别导论. 北京:高等教育出版社, 1995)

Study of Elements in Yue Kiln Ancient Porcelain by SRXRF*

FAN Dong-Yu¹ FENG Song-Lin¹ XU Qing¹ ZHANG Ying¹ FENG Xiang-Qian¹
LEI Yong¹ CHENG Lin¹ SHA Yin¹ CHAI Zhi-Fang¹ HUANG Yu-Ying¹
HE Wei¹ QUAN Kui-Shan² SHEN Yue-Ming³

1 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

2 (Department of Archaeology, Peking University, Beijing 100871, China)

3 (Zhejiang Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology Hangzhou 310000, China)

Abstract Elemental contents of ancient porcelain were analyzed by SRXRF. The ancient porcelain manufactured from late Tang Dynasty to early Song Dynasty were excavated at Zhejiang Yue Kiln. Data of elemental contents were analyzed with clustering analysis. We also studied distribution of several elements in the porcelain. Results show that contents of Ca, Mn in glaze are higher than those in body, contrary to distribution mode of K, Ti and Fe. Most of the ancient porcelain samples bore temporal and territorial characteristics.

Key words SRXRF, Yue Kiln porcelain, clustering analysis

* Supported by the Intellectual Creative Engineering of Chinese Academy of Sciences (KJCX-N04), National Natural Science Foundation of China (10075060), LNAT(K-80) and BSRF