

# 陕西古琉璃 SRXRF 研究及多元统计分析\*

程琳<sup>1;1)</sup> 冯松林<sup>1</sup> 徐清<sup>1</sup> 黄宇营<sup>1</sup> 何伟<sup>1</sup> 吕智荣<sup>2</sup>

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (陕西省考古研究所 西安 710000)

**摘要** 用同步辐射 X 射线荧光(SRXRF)对陕西西岳庙宋、元、明、清早期、清晚期 4 个地层出土的古琉璃胎和釉中主、微量元素进行了分析,用 SPSS 统计软件对实验数据进行了多元统计分析. 分析结果表明,从宋到清早期琉璃胎料很稳定,清晚期琉璃胎料与宋到清早期之间存在明显的区别,明代一件料器片胎的化学成分与同期其它样品差别很大,与清晚期样品的成分接近,这与中子活化分析结果是一致的;琉璃釉色主要由 Fe, Cu 和 Co 三元素的含量决定.

**关键词** 古琉璃 着色元素 SRXRF 多元统计分析

## 1 前言

远在 2000 年前的汉代,先民们就创造了低温铅质绿釉陶器,后来低温铅釉陶器用于建筑上,人们称它为琉璃. 隋、唐、宋、辽代都有这类建筑用琉璃的生产和使用,到明清时期特别流行琉璃建筑构件,用于建造宫殿和佛寺等. 琉璃制品胎的素烧温度在 1030—1260℃ 之间,与唐三彩烧成工艺接近,是先将素胎烧后再施釉,然后进行釉烧<sup>[1]</sup>. 分析不同年代和产地古琉璃的化学成分,对研究古琉璃的发展史、古代文化交流、文物的修复等都具有重要意义. 陕西西岳庙距今已有两千多年的历史,陕西省考古研究所自 1996 年到 2001 年对相关建筑遗址进行了大规模的考古发掘,出土的琉璃比较丰富,时代跨度大,上始宋代,下到明清,是目前国内考古发掘中唯一有年代顺序的古琉璃遗址<sup>[2]</sup>. 同步辐射 X 射线荧光(SRXRF)是一种重要的元素成分分析方法,它利用同步辐射 X 射线光源的强度高、准直性好、能谱广且连续可调以及偏振性等优点,使得元素分析的灵敏度大大提高. 同时该方法又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宽等特点,是一种比较理想的科学分析手段<sup>[3]</sup>.

## 2 实验

### 2.1 实验设备和条件

北京 BEPC 储存环中电子能量为 2.2 GeV,束流强度为 85—90 mA,光源点至束线终端距离 43 m,束线终端距样品 400 mm,入射光斑尺寸为 100 μm × 10 μm,样品与入射光束间的夹角成 45°,Si(Li)探测器在电子轨道平面内与样品成 45°,即与入射束成 90°以降低散射背景. Si(Li)探测器的能量分辨率为 165 eV(在 5.9 eV 处),Be 窗的厚度为 0.0084 mm,探头灵敏面积为 30 mm<sup>2</sup>,样品距探测器窗口 20 mm,测量活时间为 200 s,计数死时间小于 15%. 采用由计算机控制的三维扫描装置做扫描分析,样品相对于光斑上下移动,光斑位移的速度为 1 μm/s,测量标样和样品中 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb 的 K 系线峰值强度,每个样品的扫描区域为 0.2 mm<sup>2</sup>,每个元素的峰值强度是扫描区域内的平均值.

### 2.2 古陶琉璃胎分析标样的选择

由于厚靶标样制备的复杂性,目前在地质样品的同步辐射 X 射线荧光分析中,用岩石和土壤国家

\* 国家自然科学基金(10075060, 10135050),中国科学院知识创新工程(KJ9X-N04)和北京同步辐射装置经费资助

1) E-mail: chenglin@mail.ihep.ac.cn

一级标准物质为校准样品进行定量分析已经取得良好的结果<sup>[4-5]</sup>. 古琉璃胎是由古代土壤烧制而成, 仪器中子活化分析 (INAA) 结果表明其主量和微量元素含量与土壤和岩石国家一级标准物质非常接近, 因此选用岩石和土壤国家标准 GSR-1, GSR-2 和 GSS-8 研磨 1h 后压制成厚 1mm, 直径 1.2cm 的样片, 作为系列校准样品, 用扫描的方式测量 4 次, 取每个元素 X 射线荧光强度的平均值作为已知含量的标准强度值, 进行定量分析. 为了验证方法的可行性, 测量了土壤国家一级标准物质 GSS-6, 其测量值与标准值的比较见表 1, 表明元素的测量值与标

准值是接近的.

### 2.3 样品的前处理和测量

选取 2000 年由陕西省考古所发掘出土的宋、元时期绿色琉璃龙纹瓦当, 明、清时期绿色和黄色龙纹瓦当, 龙和凤纹滴水等碎片, 样品的特征见表 2. 用碳化硅砂轮切去琉璃胎表面受污染的部分并磨平, 在超声波清洗器中分别用自来水和去离子水洗 3—5 遍, 烘干后用于 SRXRF 无损分析. 为了进行琉璃中着色元素的探讨, 增加分析了陕西立地坡明代地层出土的蓝色琉璃釉中元素.

表 1 GSS-6 测量值与标准值的比较

	K <sub>2</sub> O%	CaO%	Ti	Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
测量值	1.53	0.16	4736	1821	9.90	239	38	28	223	31
标准值	1.70 ± 0.08	0.22 ± 0.04	4390 ± 180	1450 ± 127	8.09 ± 0.19	237 ± 12	39 ± 6	19 ± 3	220 ± 22	27 ± 4

表 2 陕西古琉璃样品特征表

产地	地层	编号	釉色	产地	地层	编号	釉色	产地	地层	编号	釉色
西岳庙	宋	S1	深绿	西岳庙	明	M2	蓝叶绿	西岳庙	清晚期	LQ5	黄色
西岳庙	宋	S2	深绿	西岳庙	明	M3	蓝	西岳庙	清晚期	LQ6	黄褐色
西岳庙	宋	S3	深绿	西岳庙	清早期	EQ1	草绿	西岳庙	清晚期	LQ7	黄色
西岳庙	宋	S4	深绿	西岳庙	清早期	EQ2	草绿	西岳庙	清晚期	LQ8	草绿
西岳庙	元	Y1	草绿	西岳庙	清晚期	LQ1	草绿	立地坡	明	P1	浅蓝
西岳庙	元	Y2	绿	西岳庙	清晚期	LQ2	浅黄	立地坡	明	P2	蓝绿
西岳庙	元	Y3	深绿	西岳庙	清晚期	LQ3	浅黄	立地坡	明	P3	深蓝
西岳庙	明	M1	草绿	西岳庙	清晚期	LQ4	黄色	立地坡	明	P4	深蓝

实验测得古琉璃胎中 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nb 元素 K 峰的荧光强度值, 由于釉中铅含量高达 35%—60%<sup>[6]</sup>, 谱图中原子序数大于 Zn 的 K 峰被 Pb 的 L 系列峰所淹没, 在大气中只能测量釉中 K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Ba 等元素的相对含量值, 限于文章的篇幅, 实验数据没有列出.

### 3 实验数据的多元统计分析

在古陶瓷年代和产地研究中, 微量元素更能准确地反映年代和产地的特征. 在琉璃胎的数据处理中, 由于 SRXRF 分析得到的微量元素数目比较少, 选择多种主微量元素 K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nb 的含量值为变量, 进行聚类分析, 为避免数据间的相互影响, 各变量对  $Z_{score}$  标准化, 样品间的远近关系用欧几里德距离来表示, 用 Ward 最小方差来分类, 聚类分析结果见图 1. 为了验证分析结果的

可靠性, 用中子活化分析得到的微量元素 La, Sm, U, Ce, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, Sc, Cr, Co, Rb 的含量值为变量, 选择相同的聚类参数进行聚类分析, 聚类分析结果见图 2.

由于很难找到与琉璃釉基体接近的标样, 釉的数据处理中采用 K, Ti, Mn, Co, Fe, Cu 等元素的 K 峰面积与 Ca 的 K 峰面积之比值作为元素的相对含量, 用半定量分析来探讨琉璃中元素含量与其颜色的关系. 琉璃釉的颜色变化多样, 其颜色主要受多种元素以及当时烧制气氛的综合影响, 只能寻找出决定颜色的主要因素, 也就是探讨颜色的主色与主要着色元素之间的关系. 以每个元素的相对含量值为变量, 采用与胎相同的聚类参数进行聚类分析, 以不同变量之间的组合参与聚类分析, 当以 Fe/Ca, Cu/Ca 和 Co/Ca 的组合参与聚类分析时, 可以按釉色分为三类, 实现以最少的变量得到最佳的聚类结果, 聚类分析结果见图 3, Fe/Ca, Cu/Ca 和 Co/Ca 与釉色的关系见图 4.

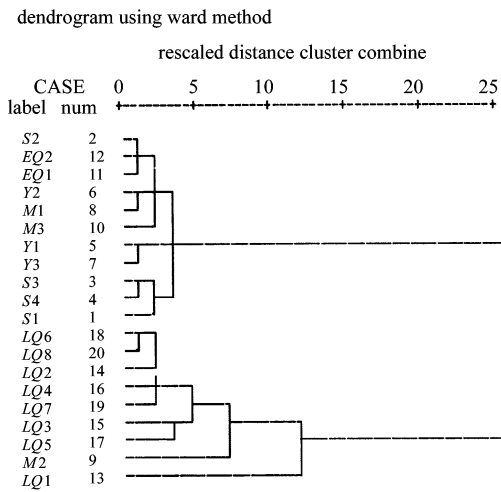


图1 SRXRF 分析的主微量元素含量值为变量的聚类图

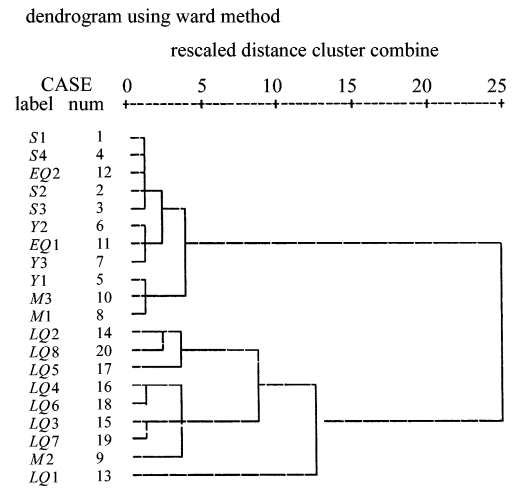


图2 INAA 分析的微量元素含量值为变量的聚类图

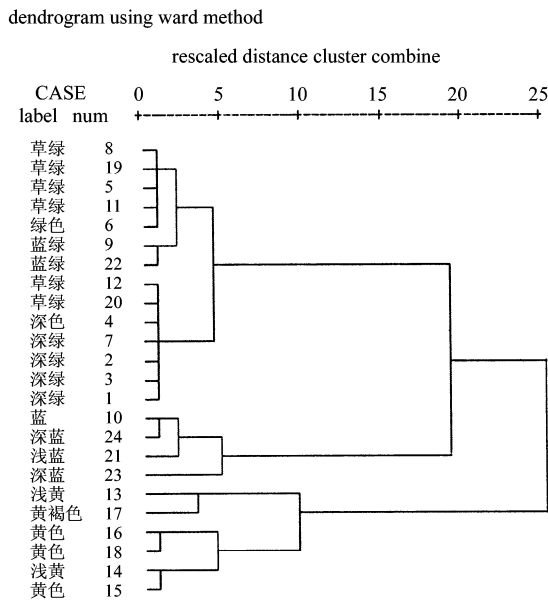


图3 Fe/Ca, Cu/Ca 和 Co/Ca 相对含量值为变量的聚类图

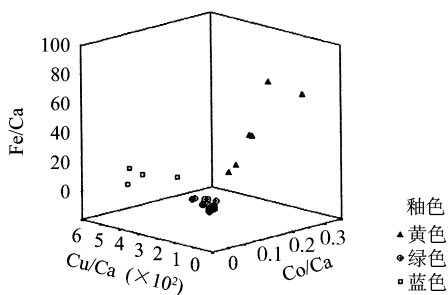


图4 Fe/Ca, Cu/Ca 和 Co/Ca 与釉色的关系图

## 4 结果与讨论

### 4.1 古琉璃胎料的年代变化

琉璃胎料的聚类图,图 1 和图 2 表明 SRXRF 和 INAA 分析结果是一致的,5 个文化期的样品分为两大类,宋、元、明和清早期样品间化学组成的关系较为密切,聚为一大类,清晚期样品的关系相对较远而聚为另一大类. 聚类图 1 和图 2 表明宋到清早期、西岳庙古琉璃制胎原料变化不显著,在聚类分析图中表现为不同年代的样品聚为一大类. 明代一件料器片的胎料成分与清晚期琉璃的化学成分接近,表明所用原料相似.

### 4.2 古琉璃着色元素的探讨

一般认为琉璃的釉可以看作以  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-(K}_2\text{O)}$  系统为成分的釉,釉是以 Fe, Cu, Co, Mn 等过渡金属元素为着色剂加入  $\text{PbO-SiO}_2$  制成的<sup>[1]</sup>. 在我们的分析数据中部分釉中 Ti 和 V 的含量低于探测极限, Mn 在釉中相对含量比胎中低,用 Fe/Ca, Cu/Ca 和 Co/Ca 相对值为变量进行聚类分析,琉璃釉可以按照草绿、深绿和黄色分为三类(图 3),其它微量元素 Mn, Cr, Ni 等虽然对釉色有一定的影响,但是不影响釉色的聚类分析结果即不影响釉色的主色调. 因此琉璃的釉色可以认为是由 Fe, Cu 和 Co 三元素的含量共同决定其主色调. 从图 4 可以看出,主色调为黄色的琉璃,其 Fe/Ca 大于 20, Co/Ca

大于 0.5, 但是 Cu/Ca 的值变化很小; 绿色琉璃中 Fe/Ca 小于 10, Cu/Ca 小于 150, Co/Ca 小于 0.5; 在蓝色琉璃中, Cu/Ca 值大于 200, Fe/Ca 低于 20, Co/Ca 低于 0.5, 其中 P4 号琉璃中 Co 含量低于探测极限. 图 4 表明黄、绿和蓝色分布在图中的不同区域, 由此可见, 各种黄色主要由 Fe 和 Co 的含量决定

的, 各种蓝色主要由 Cu 的含量决定的, 而多样的绿色则是由 Fe、Cu 和 Co 三元素的含量所共同决定的. 金属元素在琉璃中可能是离子着色, 金属离子的价电子在 3d 或者 4f 轨道中发生跃迁, 对可见光的选择吸收导致各种色调, 同时铅釉玻璃质的折光率高, 因此琉璃的光泽十分强, 釉面显得特别绚丽而光亮.

## 参考文献 (References)

- 1 李国栋, 郭演仪. 中国名瓷工艺基础, 上海: 上海科学技术出版社, 1988, 120—128
- 2 吕智荣. 陕西西岳庙考古发掘报告, 待发表
- 3 李德金, 蒋忠义, 沙因等. 考古, 1999, 11: 86—89
- 4 安庆骧, 詹秀春, 巢志瑜等. 岩矿测试, 1992, 11(3): 252—255
- 5 安庆骧, 詹秀春, 巢志瑜等. 岩矿测试, 1991, 10(2): 84—88
- 6 张子正, 车玉荣, 李英福等. 中国古陶瓷研究, 北京: 科学出版社, 1987, 117

## Colored Glaze from Shanxi Province Studied by SRXRF and Multivariable Statistical Analysis\*

CHENG Lin<sup>1,1)</sup> FENG Song-Lin<sup>1</sup> XU Qing<sup>1</sup> HUANG Yu-Ying<sup>1</sup> HE Wei<sup>1</sup> LÜ Zhi-Rong<sup>2</sup>

1 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

2 (Shanxi Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Xi'an 710000, China)

**Abstract** The major and trace elements in the bodies and glazes of ancient colored glazes were determined by Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence (SRXRF). The ancient colored glazes were unearthed from the stratum of Song, Yuan, Ming, Early Qing and Late Qing dynasty in Shanxi province. Multivariable statistical analysis of the experimental data were carried out by SPSS software. The result indicate the chemical compositions in the bodies are stable in samples from Song to Early Qing dynasty, but have distinctly difference from that of Late Qing dynasty. Those results are consistent with the conclusion by INAA method. The primary colored elements are Fe, Cu and Co for these samples. The colors variety of glazes are due to the change of those three elements concentrations.

**Key words** ancient colored glaze, colored elements, SRXRF, multivariable statistical analysis

\* Supported by NSFC (10075060, 10135050), Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences (KJCX-N04) and BSRF

1) E-mail: chenglin@mail.ihep.ac.cn