

越窑青瓷釉层元素组成的 SRXRF 无损分析 及其在考古学中的应用*

范东宇^{1,1)} 冯松林¹ 徐清¹ 雷勇¹ 冯向前¹ 程琳¹
黄宇营² 何伟² 权奎山³ 沈岳明⁴

1(中国科学院高能物理研究所核分析室 北京 100039)

2(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

3(北京大学考古文博学院 北京 100871)

4(浙江省文物考古所 杭州 310000)

摘要 利用同步辐射 X 荧光(SRXRF)无损分析研究了越窑青瓷的釉面元素组成,探讨了越窑古瓷无损分析的可行性及实验方法。对寺龙口越窑 6 个文化期的古青瓷样品进行了无损分析,选用晚唐时期荷花芯越窑的古青瓷样品作对比分析。实验数据经统计分析后表明,寺龙口越窑古青瓷具有较明显的年代特征和产地特征,不同文化期烧制的青瓷样品具有一定的相关性。

关键词 SRXRF 越窑青瓷 统计分析

1 前言

越窑是中国古代最著名的青瓷窑场,从东汉晚期青瓷的正式烧成,到南宋传统越瓷的最后衰落,越窑有着将近一千年的辉煌烧造历史。它在中国早期制瓷业发展中有着独一无二的重要地位,对许多窑场都产生过深远的影响,越瓷也成为后来各种青瓷的鼻祖。1998 年至 1999 年,浙江文物考古研究所、北京大学考古文博学院和浙江省慈溪市文物管理委员会对寺龙口窑址进行了两期发掘,发掘面积 1045m²,出土各类瓷器、窑具 5 万件,揭露龙窑遗迹 1 处,作坊遗迹 2 处,匣钵墙遗迹 4 处,其中南宋龙窑窑炉、作坊遗迹系越窑遗址中首次发现,这是建国以来对越窑中心窑场的第二次大规模揭露,再现了越窑从唐末五代到两宋时期发展演变的历史轨迹,被评为 1998 年全国十大考古新发现之一^[1]。本文分析的寺龙口窑址样品由北京大学考古文博学院和浙江文物考古所提供,历经晚唐、五代、北宋早期、北宋中期、北宋晚期和南宋早期六个文化期。另外,还选用了距寺龙口窑址约 5 公里的晚唐时期的荷花芯

越窑的样品做对照实验。

2 实验方法

选出瓷釉表面平整的瓷片,将瓷片用石英砂轮切割成 1cm × 3cm 的条状样品,仔细磨去裸露在外界环境中受到污染的瓷胎部分,并将瓷胎断面磨平。置于去离子水中用超声波清洗 3 次,取出后烘干。

本实验是在中国科学院高能所同步辐射 X 荧光站进行的。储存环束流能量 2.2GeV,流强为 65—115mA,光孔为 10μm × 50μm。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°,Si(Li)探测器探测 X 射线能谱,用 AXIL 软件解谱。为减小基体误差,用与古瓷样品相似的 GBW07103 和 GBW07406 作为参考物质,其中 Si, Al, K, Ca, Fe 等主量元素的含量和形态与分析的样品相似。将所有样品测得的元素峰面积记数用电离记数和测量时间归一,得到标准参考物和古瓷样品的峰面积记数,从而根据参考物的元素含量值计算出样品各元素的含量。用于 SRXRF 实验的样品为

* 中国科学院知识创新工程(KJ9X-N04),国家自然科学基金(10075060),LNAT(K-80)和北京同步辐射装置经费资助

1) E-mail: vandy@ihep.ac.cn, vandy@bupt.edu.cn

具有代表性的不同产地和文化期的 75 片青瓷。

3 结果与讨论

3.1 青瓷釉面元素分析

SRXRF 具有许多优点,尤其是可对古器物进行微区分析,利用这一优点可以分析元素在胎和釉层中的分布,还可以研究瓷釉表面的元素分布情况.为观察样品表面元素均匀性和解决古瓷无损定量分析等方面问题,分析了其中一片北宋早期精品的青瓷碗釉面.实验选取的这片青瓷碗瓷片样品比较平整,釉面无明显缺陷,在显微镜下观察并测量出釉层的厚度约 $350\mu\text{m}$.分析样品时采用等间距分析测量,纵横每隔 $1000\mu\text{m}$ 为一个测量点,共分析 12×6

个点,即用 72 个测量点代表 $1.2\text{cm} \times 0.6\text{cm}$ 范围内的青瓷样品釉层元素分布情况.如图 1 所示.此釉面元素分布图为三维图,底部横坐标为分析测量距离,纵坐标为元素含量.其中 Ca, K, Fe 等元素在釉面上的分布较为一致,均匀性较高, Sr, Y 和 Zr 等元素的均匀性稍差.另外图中未列出的 Mn, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Pb 和 Rb 等元素均匀性较好,经计算,上述元素采样点含量的相对标准偏差 $< 10\%$.

通过对寺龙口北宋早期精品青瓷釉面的分析,发现除少数元素 Sr, Y 和 Zr 等的均匀性稍差以外,其它元素的均匀性比较好,这表明在将来的古陶瓷完整器物无损分析中采用大于 $10\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 的光孔可以达到较好的重复性,或采用扩大实际光斑范围使测量的重复性进一步提高,如在测量时不断移动样品以增大测量范围,本实验对其它瓷釉的分析

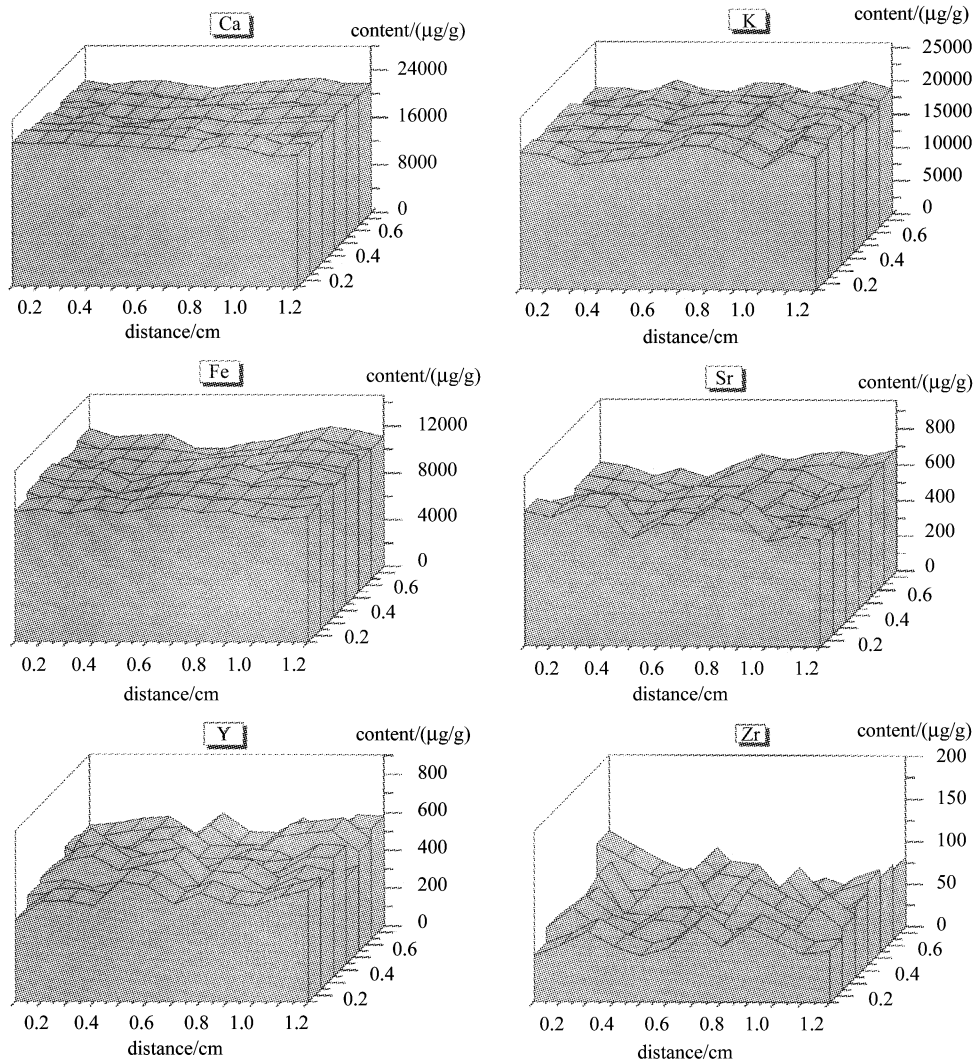


图 1 Ca, K, Fe, Sr, Y 和 Zr 元素的釉面分布图

就是在测量时移动样品,使照射面积增加约为 $50\mu\text{m} \times 10000\mu\text{m}$. 由于用光时间有限,仅分析了这一片青瓷样品的表面元素分布,对于表面分析还有待于更多的研究.

3.2 元素组成的统计分析

每个样品中的各个元素含量是固定的,所有元素含量值对该样品所属类别都具有一定的贡献,并且样品之间的元素含量存在相关性,分析它们的规律十分复杂,所得出的每一个规律将会损失其它未纳入的信息量,正是由于各样品的元素含量之间具有相关性,可以将存在于各分析数据中的信息用较少的综合指标提取出来,这样得到的综合指标代表的信息不会重叠,它包含的信息量损失相对较小,再对这些综合指标进行分析,将会大大简化大量数据处理的过程,这种数理统计分析方法称为主因子分析^[2]. 主因子的数学模型如下式所示:

$$E_i = \sum_j F_j \times C_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n.$$

式中 E 为回归值, F 为因子, C 为因子模式值, i 为元素种类数, j 为因子数目.

本文未将 Sr, Y 和 Zr 这些均匀性较差的元素值应用到主因子分析中来. 将得到的主因子分析的结果再进行聚类分析, 聚类模式为类平均法,

$$D_{pq}^2 = \frac{1}{n_p n_q} \sum_{x_i \in G_p, x_j \in G_q} d_{ij}^2,$$

测量距离为欧几里德距离,

$$d_{ij} = \left[\sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2 \right]^{1/2},$$

经过平移变换和标准差变换进行标准化,

$$X'_{ik}/S_k \quad (X'_{ik} = X_{ik} - \bar{X}_k),$$

$$(i = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, m - 1),$$

$$\bar{X}_k = \left(\sum_{i=1}^n X_{ik} \right) / n, \quad S_k = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{ik} - \bar{X}_k)^2 / n},$$

$$XT''_{ik} = \frac{XT'_{ik} - \min_{1 \leq i \leq n} \{XT'_{ik}\}}{\max_{1 \leq i \leq n} \{XT'_{ik}\} - \min_{1 \leq i \leq n} \{XT'_{ik}\}},$$

$$(k = 1, 2, \dots, m - 1; i = 1, 2, \dots, n).$$

得到的聚类分析图,如图 2 所示. 限于篇幅,在此仅列出聚类效果较好的 37 个样品的动态聚类分析图,其中,图中北早精代表北宋早期精品,荷花芯代表晚唐时期荷花芯窑址样品. 大约 50% 的样品被划分到以其烧制文化期为单位的类别中,依次为五代、北宋中期、北宋早期、北宋早期精品、南宋早期、北宋晚期、晚唐、荷花芯和晚唐. 越窑青瓷显示出比

较明显的年代特点和产地特点. 总体归类数目较少的主要原因是由于越窑青瓷釉层普遍较薄,最薄的釉层只有约 $100\mu\text{m}$,入射光极有可能进入胎层而使胎中元素受到激发,尽管釉面比较均匀,但部分瓷片分析的釉层元素含量很有可能具有一些胎中元素的贡献,最后导致总体归类数目降低. 另外,釉和胎中含有大小不等的气泡也可能造成分析误差. 在今后进行釉面无损分析时需继续摸索实验条件,使分析结果尽量符合釉层元素组成的真值.

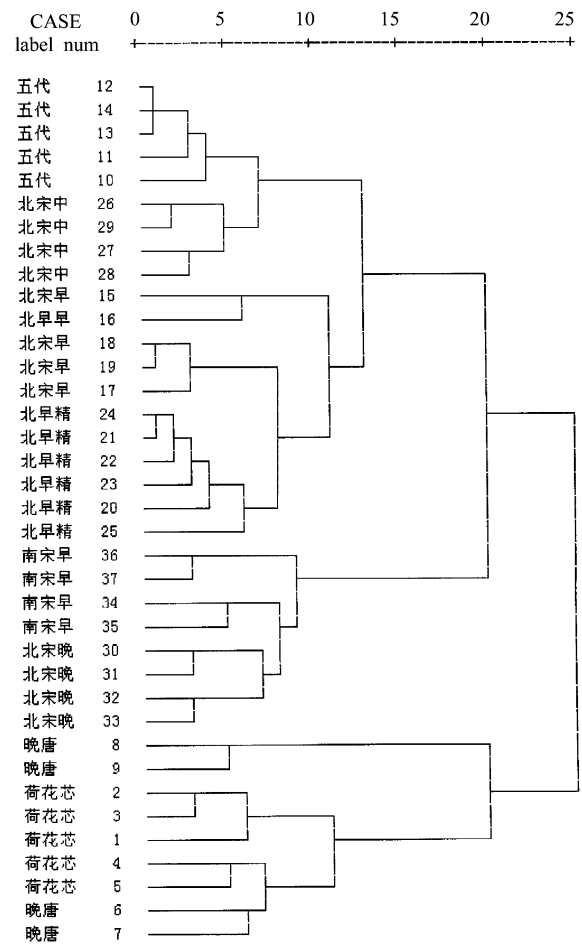


图 2 越窑青瓷无损分析数据的聚类分析图

从聚类分析结果可以进一步说明寺龙口青瓷的一些特征. 寺龙口与荷花芯两个窑址的晚唐时期样品的空间距离相对接近,说明在晚唐时期两个窑址所用原料相对于寺龙口其它文化期的关系较远,不仅显示出产地特征,而且年代特征也有所体现;北宋早期的普通样品和精品为同一时期烧制,由于制胎原料和工艺略有不同,所以两种样品被分为两类,但总体可以聚为一类;北宋晚期和南宋早期的样品具有相似性,可以归结为一类,这可以说明,南宋早期

的青瓷生产是北宋晚期的历史延续.

4 结论

通过对寺龙口越窑青瓷釉层元素组成的分析,发现少数元素均匀性稍差以外,大多数元素的均匀性比较好,说明古完器无损分析采用大于 $10\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 的光孔可以达到较好的重复性,或采用扩大实际光斑范围提高分析的重复性. 75 片寺龙口和

荷花芯越窑青瓷样品的 SRXRF 无损分析统计结果表明,越窑青瓷具有比较明显的年代特征和产地特征. 不同生产文化期的青瓷样品具有一定的相关性,如北宋晚期的古瓷生产技术在南宋早期延续,北宋早期的古瓷与同期的精品具有不同但又有相对一致性等特点. 同时表明,利用元素组成的统计分析亦可研究不同年代古瓷的生产特点,这为今后科技考古的古瓷无损分析鉴定和研究提供了新的手段.

参考文献 (References)

- LIU Yi. Zhejiang Institute of Cultural and Relics Publication. Hangzhou: Hangzhou Publisher, 2002. 13—27 (in Chinese)
(刘毅. 浙江省文物考古研究所学刊. 杭州: 杭州出版社, 2002. 13—27)
- WANG Shi-An. Mathematical Statistics. Beijing: University of Science and Technology Publisher, 1995. 122—141 (in Chinese)
(王式安. 数理统计. 北京: 北京理工大学出版社, 1995. 122—141)
- Owen JV. Journal of Archaeological Science, 1997, **24**:301—310
- Olwen Williams-Thorpe. Journal of Archaeological Science, 1999, **26**:215—237
- 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)
- 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)

Non-destructive Analysis of Glaze Elemental Constitue of Zhejiang Yue Kiln Celadon*

FAN Dong-Yu^{1;1)} FENG Song-Lin¹ XU Qing¹ LEI Yong¹ FENG Xiang-Qian¹ CHENG Lin¹
HUANG Yu-Ying² HE Wei² QUAN Kui-Shan³ SHEN Yue-Ming⁴
1(Lnat, Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100080, China)
2(BSRF, Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100080, China)
3(Department of Archaeology, Peking University, Beijing 100871, China)
4(Zhejiang Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Hangzhou 310000, China)

Abstract The ancient celadon that made in the period from Late Tang Dynasty to Southern Song Dynasty (900—1200A. D.) were excavated in Yue kiln, Zhejiang province of China. This paper studied elemental constitute of Yue kiln glaze by synchrotron radiation X-ray fluorescence (SRXRF) with non-destructive analysis. The feasibility of non-destructive analysis method was also discussed. We analyzed ancient celadon samples of 6 cultural periods that produced from Yue kiln of Si Long Kou, the celadon of He Hua Xin kiln where is about 5 km to Si Long Kou kiln were used to contrast the provenance performance. The statistical analysis of elemental abundances indicated that most of celadon samples belong to their corresponding production age, which evidently reflects the Yue kiln characteristics. There was age correlation among the ancient celadon of special cultural period.

Key words SRXRF, Yue kiln celadon, mathematical statistics

* Supported by Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences (KJCX-N04), National Natural Science Foundation of China (10075060), LNAT (K-80) and BSRF

1)E-mail:vandy@ihep.ac.cn, vandy@bupt.edu.cn