

各地出土越窑青瓷胎釉微量元素的研究

吴 隽 李家治 郭景坤

徐 锴 陈宝林

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(上海市计量测试技术研究院, 上海 200000)

摘要 采用中子活化技术, 测试了浙江慈溪(上林湖)、上虞、绍兴等窑址和杭州皇城遗址出土的越窑青瓷的胎、釉微量元素组成。选择适当的多元统计方法, 对样品进行分析、归类, 揭示了以前主、次量元素分析未能发现的规律性, 说明越窑青瓷各产地原料来源的差异, 并由此建立了其各产地的判别函数, 明确了杭州皇城出土的越窑青瓷是上林湖烧造, 充分体现了微量元素组成在古陶瓷研究中同主、次量元素作用的互补性, 尤其在古陶瓷断源中的独特作用。

关键词 中子活化分析 越窑青瓷 微量元素 统计分析

古陶瓷的断源、断代一直是古陶瓷研究工作的一个重要组成部分。除了目测, 从古陶瓷的器型、纹饰等考古和艺术的角度确定不同时代、窑口产品的差异, 古陶瓷胎、釉主、次量化学组成的研究有力地推动了古陶瓷鉴定工作的发展。但我们在古陶瓷的实际鉴定工作中也发现, 由于不同地区的同一类型陶瓷原料往往具有类似的常量化学组成, 而且有的古陶瓷的胎、釉配方采用二元配方, 使其主、次量化学组成特点除了受两种原料本身特点的影响外, 还要受配方中两种原料配比的影响, 使得主、次量化学组成的应用受到了一定的限制。而微量元素分布则不仅具有明显的区域性, 而且由于这些元素大部分对陶瓷器的外观形态和瓷质优劣没有影响, 因而微量元素在陶瓷器中的组成, 古代陶工既无必要也无能力控制, 对古陶瓷的断源、断代极为有利。

青瓷是中国乃至世界上最先发明的瓷器, 距今已有 1 800 余年, 其中影响最大的是我国南方浙江慈溪上林湖、上虞、绍兴等地烧造的越窑青瓷^[1]。由于同属一个瓷窑体系, 其胎、釉的外观及主、次量化学组成接近, 给断源带来一定困难^[1]。本工作通过对浙江慈溪上林湖、上虞、绍兴等窑址以及杭州皇城遗址出土的青瓷碎片的胎、釉微量元素的研究, 发现了新的信息和规律, 为越窑青瓷产地的判别提供了明确依据, 使越窑青瓷的研究得到进一步深入。

1 样品的测试

在微量元素的测试分析手段中, 中子活化分析(NAA)不但灵敏度高, 适合多种类、含量低且差别大的元素分析, 对样品需要量也少, 尤其可克服样品的不均匀性, 符合古陶瓷样品的特点。

1998-06-25 收稿, 1998-10-27 收修改稿

1) 罗宏杰. 中国古陶瓷物理化学基础及其多元统计分析的应用的研究. 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文. 1991

1.1 样品的制备

用乙醇对样品进行清洗后烘干, 把样品的胎、釉分离, 然后用玛瑙研钵研磨, 过 200 目筛。

1.2 样品的辐照和测量

称量 100 mg 样品, 用聚乙烯薄膜热封后放入上海市计量测试技术研究院的微型反应堆的内孔道中, 实验用的参考物质是美国国家标准局的煤飞灰标准参考物质 1633A 及我国土壤标准参考物质 GSS-4, 编号为 GBW07404。照射 21 h, $\Phi = 5 \times 10^{11}$ 个中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 出堆冷却 3 d 后第 1 次测量 600 s, 再过 7~9 d 做第 2 次测量 1 800 s, 谱分析采用 PACB/NAA 分析程序, 仪器死时间小于 10%。

2 多元统计分析

由于陶瓷不同的种类、产区以及制瓷技术和艺术的发展等等, 我国古陶瓷的化学组成非常复杂, 尤其是微量元素组成应用于古陶瓷研究, 若以每一种元素对应一元坐标轴, 任一个陶瓷的胎或釉的元素组成则对应于多维空间中的一个点, 难以用直观的图形方式来描述或比较其组成的异同和变化。多元统计分析则是处理多因素、多指标特征问题的实用统计方法。其内容十分广泛, 而古陶瓷研究中常用的则是聚类分析, 对应分析和判别分析等。

2.1 对应分析

对应分析是用最少的几个综合因子 F_1 , F_2 , F_3 等(通过相应程序计算得到的由不同加权因子的各变量所组成), 去提取研究对象的绝大部分信息。它不仅可反映样品点间的关系, 即邻近样品点具有相似的性质而属同一类, 而且可反映出变量(元素)和样品间的关系, 即同类型的样品点将被邻近的变量所表征。

对 26 个浙江慈溪上林湖、上虞、绍兴等窑址青瓷胎的微量元素组成进行对应分析。为改进以往二维因子载荷图信息量不足的问题, 分析中采用三维因子载荷图, 选入了 F_1 , F_2 , F_3

前 3 个因子, 提高了因子方差的累计贡献, 达到了 90%, 更明确地反映出各组成点的分布特征, 见图 1。

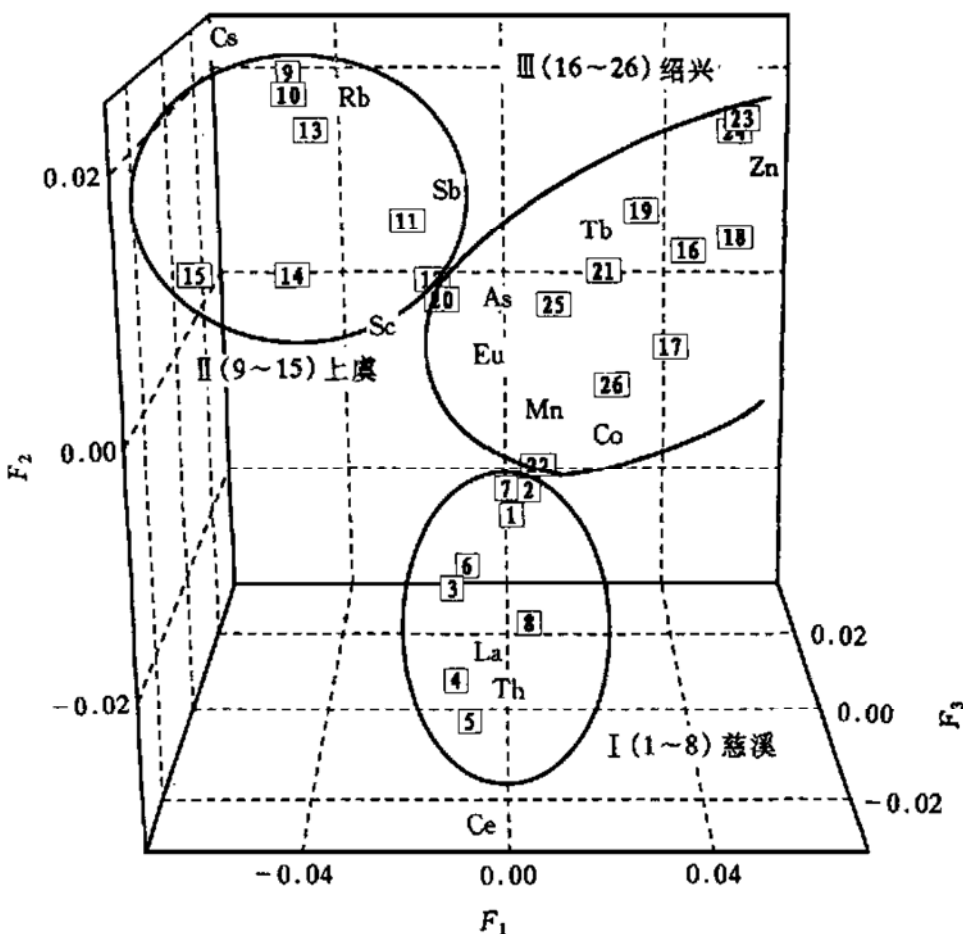


图1 各地越窑青瓷胎 F_1 , F_2 , F_3 因子载荷图

2.2 判别分析

判别分析是通过建立一个衡量未知样品和已知类别接近程度的描述指标, 即判别函数. 指定一种判别规则籍以判定未知样品的归属. 由于作为变量的微量元素种类多, 但是影响有大有小. 如不加选择地一概采用来建立判别函数, 不仅计算量大, 还由于变量之间的相关性, 可能使求解逆矩阵的计算精度下降, 建立的判别函数不稳定. 所以采用了具有筛选能力的逐步判别法^[2]. 判别准则为 Baves 判别函数.

当引入和删除变量的 F 统计值为 $F_1 = F_2 = 2$ 时, 浙江慈溪上林湖(S_1)、上虞(S_2)、绍兴(S_3)3 窑址青瓷胎微量元素组成的判别函数如下:

$$S_1 = -1135 - 23.5\text{As} + 2.92\text{La} - 7.334\text{Cs} + 262.72\text{Eu} + 0.91\text{Mn} + 9.94\text{Rb} - 108\text{Sb} - 11.65\text{Sc} - 171\text{Tb} + 15.9\text{Th}, \quad (1)$$

$$S_2 = -937 - 19.94\text{As} + 1.01\text{La} - 3.63\text{Cs} + 270\text{Eu} + 0.9\text{Mn} + 9.5\text{Rb} - 72.3\text{Sb} - 16.22\text{Sc} - 158\text{Tb} + 12.16\text{Th}, \quad (2)$$

$$S_3 = -618.6 - 16.22\text{As} + 2.46\text{La} - 5.05\text{Cs} + 173\text{Eu} + 0.683\text{Mn} + 7.05\text{Rb} - 73.38\text{Sb} - 5.1\text{Sc} - 115.41\text{Tb} + 10.61\text{Th}. \quad (3)$$

当引入和删除变量的 F 统计值为 $F_1 = F_2 = 2.2$ 时, 浙江慈溪上林湖(S_1)、上虞(S_2)、绍兴(S_3)3 窑址青瓷釉微量元素组成的判别函数如下:

$$S_1 = -130.55 - 1.05\text{Cs} + 13.91\text{Hf} + 0.55\text{Rb} + 12.28\text{Sc} + 0.21\text{Zn}, \quad (4)$$

$$S_2 = -156.54 + 3.71\text{Cs} + 29.6\text{Hf} + 0.16\text{Rb} + 2.24\text{Sc} + 0.28\text{Zn}, \quad (5)$$

$$S_3 = -139.44 - 1.36\text{Cs} + 14.31\text{Hf} + 0.1\text{Rb} + 17.88\text{Sc} + 0.07\text{Zn}. \quad (6)$$

对某一待判样品, 将其胎中的 As, La, Cs, Eu, Mn, Rb, Sb, Sc, Tb 及 Th 含量代入(1)~(3)式, 或将其釉中的 Cs, Hf, Rb, Sc 和 Zn 的含量代入(4)~(6)式. 胎或釉都可得到 S_1 , S_2 , S_3 3 个值, 则此样品属于最高 S_x 值所对应的那一类(S_1 ——慈溪上林湖, S_2 ——上虞, S_3 ——绍兴). 判别函数建立过程中, 所选变量的有效性检验采用 Bartlette 的 χ^2 分布近似式. 其胎、釉最终的 Wilks 统计量 V 的计算结果分别是 0.001 435, 0.01 868. 由 $\chi^2 = -[(N-1) - 0.5(L+M)] \times \ln v$ (其中 N 为样品总数, L 为所选变量数, M 为组数) 可得其胎、釉的 χ^2 值为 121, 39.8, 其自由度为 $L \times (M-1)$, 即 20, 10. $\chi_{0.005}^2(20) = 40$, $\chi_{0.005}^2(10) = 25$, 无论胎、釉, 均有 $\chi^2 > \chi_{0.005}^2(L \times (M-1))$, 说明上述变量构成的判别函数显著. 表 1 为样品胎、釉微量元素组成的回代判别分析结果. 胎的正确判别率均达到 100%. 釉除绍兴为 87.5% 外, 也都达到 100%.

表 1 回代判别分析结果

	1 类(慈溪)		2 类(上虞)		3 类(绍兴)	
	胎	釉	胎	釉	胎	釉
样品数	8	4	7	3	11	8
正确判别样品数	8	4	7	3	11	7
正确判别率	100%	100%	100%	100%	100%	87.5%

2.3 聚类分析

聚类分析的职能是建立一种分类方法. 它是将一批样品按照它们在性质上的亲疏程度 (距离) 进行分类.

对 15 个浙江上虞、慈溪(上林湖)、绍兴等窑址出土的青瓷碎片釉的微量元素组成施行系统聚类分析, 其系统聚类谱系如图 2 所示.

3 讨论

3.1 不同产地越窑青瓷胎的微量元素组成的规律性

越窑青瓷的出现同南方盛产的瓷石密切相关, 以瓷石为原料的一元胎配方, 形成了南方早期的石英-云母系瓷的特色. 据以往的研究表明^[3], 越窑青瓷各产地样品胎的主、次量的化学组成间的差异还不足以明确划分其界限, 但从图 1 可以看到, 其胎的微量元素组成有明显差异, 可按产地分为 3 类, 第 1 类(I) 包括慈溪(上林湖) 的样品, 第 2 类(II) 为上虞, 第 3 类(III) 的产地是绍兴. 其中第 1 类的样品点接近变量点 Th, Ce, La 而远离变量点 Cs, Zn 等, 按对应分析法则, 即表明上林湖样品瓷胎中含有较高的 Th, Ce, La 和较低的 Cs, Zn 等. 同理, 可以看出上虞青瓷 Cs, Rb, Sb 含量较高而 Th, Ce, Co 等较低, 绍兴青瓷则 Zn, Co, As, Tb 高而 Cs, Ce, Th 低. 表 2 列出了各窑址部分特征元素含量的均值和方差, 这种规律性在以瓷石为一元胎配方的情况下, 说明原料来源不同, 这和古代陶工所用主要原料就地取材的情况是一致的.

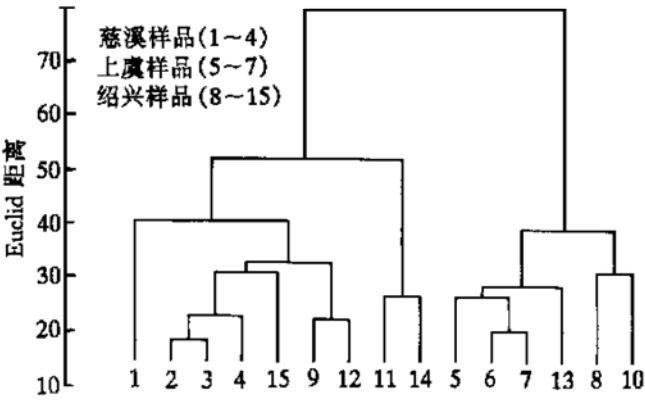


图 2 聚类分析结果

表 2 各产地瓷胎特征元素的均值和方差

	慈溪(上林湖)		上虞		绍兴	
	均值	方差	均值	方差	均值	方差
Ce	134	32	107	286	109	46
Co	5.69	0.33	4.13	0.82	6.48	1.85
Cs	10.14	1.01	22.21	57	10.29	3.96
As	2.07	1.36	2.46	0.51	2.67	1.03
Rb	143	11.87	156	184	120.7	142
Th	25.4	4.27	19.39	8.67	18.64	8.42
Sb	0.786	0.006	1.82	0.226	1.27	0.059
Tb	1.17	0.06	1.33	0.066	1.89	0.21
La	73.45	9.5	66.44	23.5	64.27	17.89
Eu	1.65	0.013	1.74	0.095	1.99	0.055
Mn	313	406	287	896	348	694
Sc	10.2	0.421	12.7	1.14	12.3	1.6
Zn	70.95	53.43	53.19	75	94.77	265

3.2 不同产地越窑青瓷釉的微量元素组成特点

不同于胎,一般认为,越窑瓷釉均为石灰石或草木灰加风化较浅的瓷石配制,微量元素组成的影响因素增多.由聚类谱系图(见图 2),以 Euclid 距离为 45 进行分割,可将样品分为 3 类,第 1 类为所有的上林湖青瓷和部分绍兴青瓷,第 2 类为绍兴青瓷,第 3 类为所有的上虞青瓷和部分绍兴青瓷.在第 1 和第 3 类中,上林湖和上虞样品又有别于绍兴青瓷,各自处于一个亚类,组成分布集中.而绍兴样品组成的离散性较大,各窑址部分特征元素含量的均值和方差见表 3.在配方相同的情况下,上林湖和上虞样品釉的微量元素组成的特征性,类似胎,也说明了原料来源不同.绍兴样品釉组成的分散,则表明绍兴曾采用了不同产地的原料,这是由于釉用原料少,加之上海湖、上虞和绍兴三地邻近,绍兴使用上海湖、上虞两地的釉用原料如瓷石、石灰石或草木灰等,也是可能的,因而出现部分接近上海湖,而部分同上海虞样品相似的现象.

表 3 各产地瓷釉特征元素的均值和方差

	慈溪(上林湖)		上虞		绍兴	
	均值	方差	均值	方差	均值	方差
Cs	4.61	2.71	12.49	12.03	6.5	1.19
Hf	5.97	0.24	7.93	0.023	6.27	0.38
Rb	74.39	5.43	92.8	9.98	65.25	56
Sc	8.48	0.21	9.5	0.07	10.81	0.5
Zn	121.5	208	36.77	52	76	1 262

3.3 越窑青瓷产地的判别

根据各产地越窑青瓷胎微量元素组成的规律性,为尽可能明确归属,所建立的胎产地判别函数如(1)~(3)式所示,代入样品胎中特定元素的含量则可明确断源.把杭州皇城遗址出土的一批类似于陕西扶风法门寺的秘色瓷片的胎(其编号为 HY1-7,共 7 个样品,见表 4)微量元素组成代入上述胎判别函数,计算结果是各样品的 S_1 值均大于 S_2 和 S_3 ,如表 5 所示.表明这批贡于宫廷使用的青瓷都是上海湖烧造,从而进一步证明了唐代徐寅在《贡余秘色瓷茶盏》诗中所说的“陶成先得贡吾君”是符合历史事实的.

表 4 杭州皇城出土瓷胎样品的特征元素含量

	HY1	HY2	HY3	HY4	HY5	HY6	HY7
As	1.38	3.25	3.29	2.31	2.7	2.81	2.33
La	73.04	63	56.58	70.58	61.91	92.21	71.64
Cs	11.31	14	10.33	10.14	11.63	12.51	14.07
Eu	1.7	1.74	1.48	1.93	1.61	2.82	1.8
Mn	311.8	310	338.4	346.7	329.1	320.7	367
Rb	151.1	151.5	147.3	145.1	170.9	158.8	153.9
Sb	0.81	0.85	0.7	0.84	0.87	1.07	0.95
Sc	10.6	11.19	10.83	10.71	10.61	13.7	11.66
Tb	1.26	1.02	1.25	1.24	1.42	2.13	1.38
Th	22.92	24.47	23	24.14	23	22.18	22.39

表 5 瓷胎判别函数的计算结果

编号	S_1	S_2	S_3	判别结果
HY1	1133	1093	1038	上林湖
HY2	1096	1078	1010	上林湖
HY3	988	978	933	上林湖
HY4	1164	1127	1056	上林湖
HY5	1223	1205	1101	上林湖
HY6	1301	1248	1166	上林湖
HY7	1142	1122	1049	上林湖

4 结论

(1) 虽然各地越窑青瓷具有相同的胎、釉配方,主、次量元素组成接近,但其微量元素组成的规律性进一步反映出虽是同类原料,但原料来源有别。而且,除了由于釉用原料用量少,发现绍兴的部分釉用原料产地不同外,慈溪(上林湖)、上虞所用胎、釉原料来源都比较稳定,说明几个越窑产地所用原料十分丰富,可供长期大量生产。

(2) 依据各产地越窑青瓷胎、釉微量元素组成,可对越窑青瓷明确归类。尤其是瓷胎判别函数,准确率高,可完全满足越窑青瓷的断源需要,这充分说明不仅对不同窑系,而且同一窑系内的各产地间,也能按其特征微量元素含量进行归类、判别,可见微量元素在古陶瓷断源中的独特作用。

(3) 杭州皇城遗址出土的一批质高色美的越窑青瓷片,依据其胎微量元素组成分布,由判别函数表明都是上林湖烧造。说明慈溪(上林湖)在当时青瓷生产中的重要地位,同时也验证了古人对上林湖所产秘色瓷的赞誉。这是首次用科学技术方法对所出土秘色瓷产地的直接验证。

参 考 文 献

1 中国硅酸盐学会主编. 中国陶瓷史. 北京: 文物出版社, 1997. 137

2 罗积玉, 邢 瑛. 经济统计方法及预测. 北京: 清华大学出版社, 1987. 248

3 邓泽群, 李家治, 张志刚, 等. 绍兴越窑青釉瓷的科学技术研究. 见: '95 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集. B-19. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1995. 172