

PIXE 分析浙江德清火烧山窑址出土原始瓷

张 斌¹ 承焕生¹ 郑建明²

1 (复旦大学现代物理研究所 上海 200433)

2 (浙江省文物考古研究所 杭州 310014)

摘要 浙江是原始瓷的重要产地,德清火烧山窑址是目前已知的唯一一处西周晚期至春秋晚期的原始瓷窑址,也是目前已发掘最早的纯烧原始瓷的窑址,对于探索中国早期青瓷的烧造技术具有极其重要的意义。选取早期(西周晚期到春秋初期)样品 18 个,中后期(春秋中期后段)样品 15 个,晚期(春秋晚期后段)样品 17 个,进行质子激发 X 射线荧光(Proton Induced X-ray Emission, PIXE)分析。因子分析用来研究这些不同时期烧造的原始瓷原料来源和相互关系。结果表明,晚期产品所用胎料、釉料与早期产品不同,与中后期产品相同。

关键词 质子激发 X 射线荧光(Proton Induced X-ray Emission, PIXE), 因子分析, 原始瓷

中图分类号 TL99, K876.3

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.050201

中国是瓷器的发明国。瓷器经历了由低级到高级的发展过程,其中原始瓷^[1]是由陶到瓷的一个过渡性产物,被称为中国陶瓷工艺发展史上的第二个里程碑。浙江是原始瓷的重要产地,位于浙江省北部杭嘉湖平原西部的湖州市德清县,发掘了多个烧造原始瓷的窑址,有火烧山窑址、亭子桥窑址、长山窑址、冯家山窑址、瓢山窑址、南山窑址等。其中火烧山窑址(图 1)^[2]是目前已知的唯一一处西周晚期至春秋晚期的原始瓷窑址,也是目前已发掘最早的纯烧原始瓷的窑址,对于探索中国早期青瓷的烧造技术具有极其重要的意义。火烧山窑址出土原始瓷品种丰富、数量极大,包括卣、鼎、簋等仿青铜礼器产品,对于探索当时社会的手工业生产状况、交通运输情况、社会分工以及江南地区吴越文明的发展、国家的形成等具有极其重要的价值。

原始瓷携带的考古学信息,如瓷器的起源、瓷器的烧造工艺与技术等,是人们关注的焦点。获得这些信息之前,原始瓷的化学组分的测量是首当其冲的,是科学研究原始瓷的基础。原始瓷是一种珍贵的考古学材料,任何一种方法的使用都不能对原始瓷样品造成宏观上的破坏,这就要求用无损分析测试技术来研究原始瓷样品。化学组分测量的方法很多,相比之下,质子激发 X 射线荧光(Proton Induced X-ray Emission, PIXE)^[3-5]是一种分析考古学样品非常有效的技术,具有快速、无损、灵敏度高(可达 10^{-6})、多元素同时探测等优点,是原始瓷研究的非常理想的分析测试手段。在复旦大学,

PIXE 技术已经用来系统研究中国古代的陶器^[6]、瓷器^[7]和玻璃^[8],取得了一系列非常重要的研究成果。本文用 PIXE 结合因子分析,着重探讨浙江省德清县火烧山窑址出土的不同时期烧造的原始瓷样品原料来源和相互关系,给出一些有价值的研究结果。

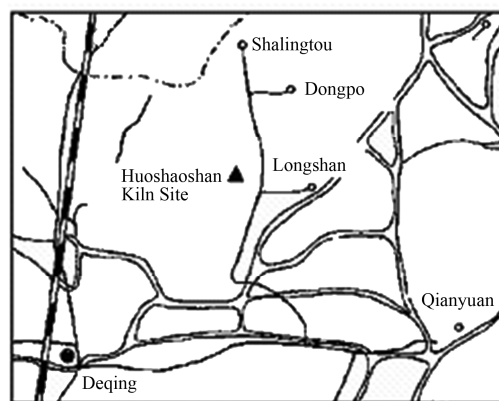


图 1 窑址位置示意图

Fig.1 Schematic diagram of kiln site location.

1 样品与实验方法

浙江文物考古研究所提供火烧山窑址出土的不同时期原始瓷样品 50 个,其中西周晚期到春秋初期样品 18 个,春秋中期后段样品 15 个,春秋晚期后段样品 17 个。

PIXE 实验是在复旦大学现代物理研究所 NEC 9SDH-2 3 MV 串列加速器上进行的。采用外束 PIXE

国家文物局指南针计划专项项目“运用现代科学技术对原始瓷起源及先秦原始瓷制作技术发展综合研究”资助

第一作者: 张斌, 男, 1971 年出生, 2004 年于复旦大学获博士学位, 副研究员, 研究方向: 离子束分析

收稿日期: 2014-02-12, 修回日期: 2014-03-10

技术测定原始瓷样品的化学组分。初始能量为 3.0 MeV 的质子束经过 7.5 μm 的 Kapton 膜进入空气, 继续穿越 10 mm 的空气层而到达待测样品。质子束到达样品的实际能量为 2.8 MeV。样品在入射质子束轰击下激发的 X 射线通过 15 mm 的氦气流进入 Si(Li) 探测器, Si(Li) 探测器是英国 SGX Sortech (MA) 有限公司生产的, 它对 5.9 keV 的 X 射线的能量分辨率为 150 eV。质子束的束斑直径为 1 mm, 束流为 0.05 nA。由测得的 X 射线能谱, 采用 GUPIX-96^[9] 程序计算, 即可算得样品的化学组分。同时, 在相同的实验条件下, 测量标准样品 GSD-6 (化学组成已知的地质部地球化学标准参考样研究组提供的水系沉积物标准参考样), 用以校正各参数。

2 实验结果与分析

图 2 是原始瓷样品 DHIIT303②:11 的胎和釉的 PIXE 能谱图。谱图中 Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ti、Cr、Mn 和 Fe 的 X 射线峰清晰可见。通过使用 Gupix-96 程序解谱, 能得到样品的化学组分。样品中胎、釉的化学组分 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 SO_3 、Cl、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO 和 Fe_2O_3 的含量分别列于表 1 和表 2 中。从表 1 和表 2 可见, 样品中胎的 CaO 含量(0.14%–0.46%)较釉的 CaO 含量(9.03%–21.24%)要低得多, CaO 在釉中作为助熔剂, 釉中较高的 CaO 含量, 表明这些原始瓷样品属于高温钙釉系列。表 1 原始瓷的瓷胎数

据中, 早期(西周晚期到春秋初期)样品, 除 DHT504⑤:3-B 的 CaO 含量(0.42%)较高外, 其余的样品的 CaO 含量(0.14%–0.30%)较低; 而中后期(春秋中后期)和晚期(春秋晚期后段)样品, 除 DHT504⑤:14-B 的 CaO 含量(0.28%)较低外, 其余的样品的 CaO 含量(0.30%–0.46%)较高。表 2 原始瓷的釉数据中, 早期样品, 除 DHT504⑤:5-G 的 Fe_2O_3 含量(2.51%)和 DHT504⑤:7-G 的 Fe_2O_3 含量(3.03%)较低外, 其余的样品的 Fe_2O_3 含量(3.21%–5.37%)较高; 而中后期和晚期样品的 Fe_2O_3 含量(1.87%–3.18%)较低。釉中作为着色剂的 Fe_2O_3 , 中后期和晚期样品的 Fe_2O_3 含量较早期样品的有所减少, 表明中后期所用釉料与晚期相同, 而与早期不同。

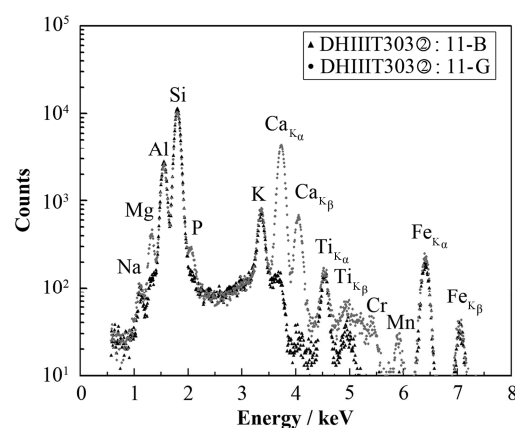


图 2 原始瓷样品 DHIIT303②:11 的 PIXE 能谱
Fig.2 PIXE spectra of the proto-porcelain DHIIT303②:11.

表 1 浙江德清火烧山窑址出土原始瓷胎的化学组分(wt%)
Table 1 Chemical composition of body of proto-porcelain unearthed from Huoshaoshan kiln site in Deqing County, Zhejiang Province (wt%).

年代 Age	编号 No.	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl
西周晚期到春秋初期	DHT504⑤:1-B	0.62	0.60	18.29	74.89	0.52	0.04	0
From the late Western	DHT504⑤:2-B	0.33	0.72	20.94	72.36	0.29	0.05	0.04
Zhou Dynasty to the	DHT504⑤:3-B	0.43	0.55	17.54	75.18	0.16	0.06	0.04
early Spring and Autumn	DHT504⑤:4-B	0.19	0.73	20.95	70.92	0.17	0	0
Period	DHT504⑤:5-B	0.44	0.34	14.82	79.11	0.33	0.14	0.04
	DHT504⑤:6-B	0.32	0.69	18.46	74.40	0.27	0.09	0.06
	DHT504⑤:7-B	0.73	0.45	15.97	77.89	0.41	0.07	0.03
	DHT504⑤:8-B	0.26	0.43	20.02	73.63	0.14	0.03	0.01
	DHT504⑤:9-B	0.37	0.61	19.16	73.92	0.32	0.09	0
	DHT504⑤:10-B	0.37	0.58	18.07	75.38	0.14	0.09	0.03
	DHT504⑤:11-B	0.43	0.67	18.86	73.53	0.21	0.05	0.03
	DHT504⑤:13-B	0.29	0.60	19.82	73.57	0.37	0.07	0
	DHT504⑤:15-B	0.56	0.62	20.60	72.63	0	0.02	0.05
	DHT504⑤:16-B	0.26	0.55	16.66	77.27	0.48	0	0
	DHT504⑤:17-B	0.48	0.49	15.45	78.48	0.14	0	0
	DHT504⑤:18-B	0.30	0.51	15.44	78.87	0.14	0	0
	DHT504⑤:19-B	0.45	0.53	15.65	78.12	0.39	0.09	0
	DHT504⑤:20-B	0.47	0.57	17.8	75.33	0.34	0.02	0

(续表 1)

年代 Age	编号 No.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
春秋中期后段 The last period of the middle Spring and Autumn Period	DH II T303⑥:2-B	0.62	0.42	15.42	77.39	0.15	0.03	0.03
	DH II T303⑥:3-B	0.59	0.49	15.94	77.12	0.12	0.02	0
	DH II T303⑥:4-B	0.61	0.58	18.01	74.80	0.14	0	0
	DH II T303⑥:5-B	0.56	0.42	16.37	76.66	0.05	0.03	0
	DH II T303⑥:6-B	0.70	0.50	15.41	77.56	0.09	0.06	0.04
	DH II T303⑥:7-B	0.55	0.54	17.17	75.18	0.12	0	0
	DH II T303⑥:8-B	0.57	0.51	16.72	76.01	0.15	0	0.01
	DH II T303⑥:10-B	0.62	0.58	16.13	76.78	0.12	0.01	0.02
	DH II T303⑥:12-B	0.67	0.41	16.59	76.39	0.15	0.06	0.03
	DH II T303⑥:14-B	0.74	0.42	17.10	75.72	0.15	0.03	0
	DH II T303⑥:15-B	0.72	0.42	16.07	76.58	0.05	0	0
	DH II T303⑥:16-B	0.63	0.46	17.33	75.20	0.26	0.03	0
	DH II T303⑥:17-B	0.56	0.49	17.14	75.61	0.10	0	0.01
	DH II T303⑥:18-B	0.64	0.59	17.04	76.07	0.08	0	0
	DH II T303⑥:19-B	0.71	0.53	16.53	76.25	0.05	0.03	0.01
春秋晚期后段 The last period of the late Spring and Autumn Period	DH III T303②:1-B	0.90	0.46	16.66	75.90	0.04	0.07	0
	DH III T303②:2-B	0.77	0.40	15.37	77.08	0.22	0	0
	DH III T303②:4-B	0.76	0.40	16.79	75.66	0.14	0	0
	DH III T303②:5-B	0.79	0.35	16.15	75.94	0.05	0	0.01
	DH III T303②:6-B	0.79	0.49	16.32	75.79	0.06	0	0.02
	DH III T303②:8-B	0.87	0.39	15.84	76.74	0.24	0.12	0.01
	DH III T303②:9-B	0.70	0.44	16.77	75.66	0.25	0	0.01
	DH III T303②:10-B	0.77	0.54	16.32	75.61	0.22	0.05	0.02
	DH III T303②:11-B	0.91	0.41	17.03	75.08	0.28	0.08	0
	DH III T303②:12-B	0.87	0.39	17.04	75.53	0.08	0	0
	DH III T303②:13-B	0.80	0.40	17.63	74.85	0.22	0	0.01
	DH III T303②:14-B	0.86	0.45	15.28	76.76	0.17	0.03	0.03
	DH III T303②:15-B	0.73	0.47	15.61	77.08	0.09	0	0.05
	DH III T303②:16-B	0.69	0.49	15.85	76.31	0.22	0.06	0
	DH III T303②:17-B	1.00	0.41	16.44	75.23	0	0.06	0.10
	DH III T303②:18-B	0.79	0.49	16.02	76.31	0.06	0.03	0.06
	DH III T303②:19-B	0.70	0.46	15.4	76.93	0.24	0	0

(续表 1)

年代 Age	编号 No.	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
西周晚期到春秋初期 From the late Western Zhou Dynasty to the early Spring and Autumn Period	DHT504⑤:1-B	1.65	0.14	0.82	0	0	2.43
	DHT504⑤:2-B	2.40	0.28	0.84	0	0.02	1.73
	DHT504⑤:3-B	2.05	0.42	0.89	0.02	0.02	2.65
	DHT504⑤:4-B	2.93	0.29	1.02	0.02	0	2.78
	DHT504⑤:5-B	2.00	0.24	1.03	0.02	0.01	1.47
	DHT504⑤:6-B	2.48	0.30	0.92	0.01	0.01	1.98
	DHT504⑤:7-B	1.14	0.25	0.91	0.01	0.04	2.10
	DHT504⑤:8-B	1.54	0.19	1.22	0	0.02	2.50
	DHT504⑤:9-B	1.88	0.16	1.03	0.04	0.02	2.40
	DHT504⑤:10-B	2.27	0.29	0.85	0.01	0.01	1.92
	DHT504⑤:11-B	1.76	0.30	0.92	0.03	0.02	3.18
	DHT504⑤:13-B	2.07	0.24	0.84	0.01	0.02	2.10
	DHT504⑤:15-B	2.66	0.29	0.64	0	0.02	1.91
	DHT504⑤:16-B	2.00	0.23	0.95	0.02	0.01	1.57
	DHT504⑤:17-B	2.18	0.24	1.00	0	0.01	1.53
	DHT504⑤:18-B	1.73	0.17	0.93	0.01	0.01	1.90
	DHT504⑤:19-B	2.09	0.24	0.93	0.03	0.01	1.48
	DHT504⑤:20-B	1.82	0.16	0.97	0	0.01	2.51

(续表 1)

年代 Age	编号 No.	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
春秋中期后段 The last period of the middle Spring and Autumn Period	DH II T303⑥:2-B	2.68	0.34	0.91	0.02	0	1.99
	DH II T303⑥:3-B	2.07	0.38	0.91	0.01	0.03	2.30
	DH II T303⑥:4-B	2.34	0.39	0.88	0	0.02	2.23
	DH II T303⑥:5-B	2.47	0.37	0.85	0.02	0.03	2.16
	DH II T303⑥:6-B	2.29	0.33	0.95	0	0.02	2.06
	DH II T303⑥:7-B	2.06	0.38	0.86	0.01	0.02	3.09
	DH II T303⑥:8-B	2.42	0.39	0.83	0	0.04	2.34
	DH II T303⑥:10-B	2.23	0.42	0.91	0.01	0.04	2.15
	DH II T303⑥:12-B	2.59	0.33	0.83	0	0.03	1.93
	DH II T303⑥:14-B	2.57	0.28	0.86	0	0.01	2.12
	DH II T303⑥:15-B	2.79	0.30	0.92	0	0.02	2.12
	DH II T303⑥:16-B	2.67	0.34	0.88	0	0.01	2.19
	DH II T303⑥:17-B	2.4	0.42	0.92	0	0.03	2.32
	DH II T303⑥:18-B	2.21	0.36	0.80	0	0.02	2.19
	DH II T303⑥:19-B	2.25	0.34	0.99	0.02	0.01	2.28
春秋晚期后段 The last period of the late Spring and Autumn Period	DH III T303②:1-B	2.78	0.36	0.85	0.01	0.04	1.92
	DH III T303②:2-B	2.71	0.39	1.03	0	0.04	2.00
	DH III T303②:4-B	2.70	0.35	1.04	0.02	0.04	2.10
	DH III T303②:5-B	3.15	0.35	1.00	0	0.02	2.20
	DH III T303②:6-B	2.78	0.36	0.96	0.01	0.02	2.39
	DH III T303②:8-B	2.61	0.36	0.90	0	0.03	1.87
	DH III T303②:9-B	2.82	0.37	0.98	0	0.04	1.98
	DH III T303②:10-B	2.95	0.46	0.95	0.01	0.01	2.10
	DH III T303②:11-B	2.79	0.39	0.96	0	0.03	2.05
	DH III T303②:12-B	2.75	0.36	0.93	0	0.03	2.01
	DH III T303②:13-B	2.62	0.42	0.91	0	0.03	2.12
	DH III T303②:14-B	2.87	0.34	0.95	0	0.03	2.24
	DH III T303②:15-B	2.35	0.40	1.03	0	0.03	2.14
	DH III T303②:16-B	2.84	0.34	1.04	0	0.02	2.15
	DH III T303②:17-B	3.29	0.38	0.99	0.02	0.03	2.05
	DH III T303②:18-B	2.86	0.44	0.91	0	0.02	2.01
	DH III T303②:19-B	2.54	0.39	0.98	0	0.04	2.32

表 2 浙江德清火烧山窑址出土原始瓷釉的化学组分(wt%)
Table 2 Chemical composition of glaze of proto-porcelain unearthed from Huoshaoshan kiln site
in Deqing County, Zhejiang Province (wt%).

年代 Age	编号 No.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
西周晚期到春秋初期 From the late Western Zhou Dynasty to the early Spring and Autumn Period	DHT504⑤:1-B	0.36	2.22	16.16	58.95	1.10	0	0.04
	DHT504⑤:2-B	0.47	1.69	15.66	59.51	1.02	0	0.01
	DHT504⑤:3-B	0.62	2.25	14.56	57.40	1.39	0.02	0.04
	DHT504⑤:4-B	0.32	1.63	14.25	57.73	0.56	0.02	0.02
	DHT504⑤:5-B	0.61	1.48	12.64	59.80	1.81	0	0.02
	DHT504⑤:6-B	0.56	1.46	17.10	58.35	0.59	0	0
	DHT504⑤:7-B	1.07	2.19	14.00	61.38	1.28	0.02	0.05
	DHT504⑤:8-B	0.39	2.00	12.02	55.71	1.18	0	0
	DHT504⑤:9-B	0.53	1.65	13.51	58.79	1.00	0.04	0.01
	DHT504⑤:10-B	0.26	1.66	12.97	56.83	0.63	0.02	0
	DHT504⑤:11-B	0.73	2.68	17.39	58.37	0.80	0.02	0
	DHT504⑤:13-B	0.47	1.93	17.21	59.17	0.60	0	0
	DHT504⑤:15-B	0.82	2.00	15.92	57.13	0.87	0	0.01
	DHT504⑤:16-B	0.82	2.72	13.92	57.80	1.05	0	0.04
	DHT504⑤:17-B	0.60	2.47	14.66	61.32	1.28	0.05	0
	DHT504⑤:18-B	0.61	2.41	13.99	57.95	1.60	0	0
	DHT504⑤:19-B	0.47	1.85	13.95	62.17	0.92	0	0
	DHT504⑤:20-B	0.75	2.30	16.33	59.25	0.97	0	0

(续表 2)

年代 Age	编号 No.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
春秋中期后段 The last period of the middle Spring and Autumn Period	DH II T303⑥:2-B	0.75	2.49	11.69	60.07	1.13	0	0
	DH II T303⑥:3-B	0.59	2.19	12.84	59.4	1.08	0.09	0
	DH II T303⑥:4-B	0.88	2.35	13.80	65.31	0.96	0	0.01
	DH II T303⑥:5-B	0.44	2.08	13.79	60.99	0.78	0.06	0.01
	DH II T303⑥:6-B	0.63	2.25	13.14	58.20	2.03	0.06	0.01
	DH II T303⑥:7-B	0.69	3.03	14.04	58.96	1.81	0.12	0.01
	DH II T303⑥:8-B	0.91	2.23	12.76	61.11	1.26	0.02	0.02
	DH II T303⑥:10-B	0.70	2.02	12.61	63.03	1.06	0.14	0.01
	DH II T303⑥:12-B	0.78	1.93	14.18	60.55	0.98	0.11	0
	DH II T303⑥:14-B	0.46	1.46	13.07	68.05	0.71	0.02	0.02
	DH II T303⑥:15-B	0.81	2.37	12.39	57.39	1.47	0.09	0
	DH II T303⑥:16-B	0.68	1.87	14.58	59.51	1.66	0.06	0
	DH II T303⑥:17-B	0.79	3.04	13.86	56.60	1.59	0	0.01
	DH II T303⑥:18-B	1.00	2.89	12.78	57.02	1.68	0.07	0.02
	DH II T303⑥:19-B	0.48	1.26	12.33	68.20	0.79	0.08	0.02
春秋晚期后段 The last period of the late Spring and Autumn Period	DH III T303②:1-B	0.74	1.71	12.85	63.40	0.73	0	0.02
	DH III T303②:2-B	0.92	1.66	13.33	64.81	0.67	0.11	0
	DH III T303②:4-B	0.80	1.95	14.57	61.44	1.34	0	0
	DH III T303②:5-B	1.11	1.50	14.52	62.95	1.10	0	0.01
	DH III T303②:6-B	0.85	1.67	12.69	63.97	0.81	0.02	0
	DH III T303②:8-B	0.66	1.85	12.91	60.93	1.40	0	0.02
	DH III T303②:9-B	0.86	1.73	15.37	63.52	0.58	0	0
	DH III T303②:10-B	0.85	2.33	13.77	61.15	1.07	0	0
	DH III T303②:11-B	0.95	2.62	13.92	58.50	1.22	0	0.02
	DH III T303②:12-B	1.09	2.07	15.76	63.85	0.98	0	0
	DH III T303②:13-B	0.80	1.56	15.82	63.13	0.58	0.03	0
	DH III T303②:14-B	0.96	2.02	11.23	58.70	1.33	0.07	0.01
	DH III T303②:15-B	0.85	1.85	13.39	63.75	1.00	0.03	0
	DH III T303②:16-B	0.90	2.56	10.95	56.65	1.56	0.02	0
	DH III T303②:17-B	0.82	1.55	15.13	63.60	0.71	0.02	0.03
	DH III T303②:18-B	0.89	1.55	13.16	67.40	0.86	0.03	0.02
	DH III T303②:19-B	0.92	2.19	13.47	61.85	1.40	0.05	0.04

(续表 2)

年代 Age	编号 No.	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
西周晚期到春秋初期 From the late Western Zhou Dynasty to the early Spring and Autumn Period	DHT504⑤:1-B	1.44	13.63	0.75	0.06	0.07	5.23
	DHT504⑤:2-B	2.63	14.36	0.61	0.17	0.04	3.84
	DHT504⑤:3-B	2.65	15.76	0.75	0.10	0.25	4.21
	DHT504⑤:4-B	3.97	15.37	0.80	0.06	0.19	5.09
	DHT504⑤:5-B	3.18	16.88	0.89	0.12	0.07	2.51
	DHT504⑤:6-B	2.49	15.09	0.70	0.09	0.06	3.50
	DHT504⑤:7-B	2.54	13.46	0.72	0.20	0.05	3.03
	DHT504⑤:8-B	2.97	20.22	0.74	0.15	0.19	4.44
	DHT504⑤:9-B	2.47	15.52	0.96	0.03	0.12	5.37
	DHT504⑤:10-B	3.15	18.66	0.89	0.05	0.31	4.57
	DHT504⑤:11-B	3.60	10.90	0.83	0.05	0.12	4.52
	DHT504⑤:13-B	2.71	13.63	0.76	0.05	0.11	3.36
	DHT504⑤:15-B	3.25	15.55	0.61	0.08	0.03	3.73
	DHT504⑤:16-B	2.27	16.83	0.69	0.25	0.11	3.49
	DHT504⑤:17-B	1.68	13.08	0.75	0.18	0.14	3.77
	DHT504⑤:18-B	2.67	16.58	0.78	0.15	0.05	3.21
	DHT504⑤:19-B	2.23	12.49	1.01	0.05	0.15	4.73
	DHT504⑤:20-B	2.95	12.12	0.83	0.04	0.11	4.35

(续表 2)

年代 Age	编号 No.	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
春秋中期后段 The last period of the middle Spring and Autumn Period	DH II T303⑥:2-B	2.21	18.04	0.88	0.07	0.37	2.30
	DH II T303⑥:3-B	2.44	17.49	0.84	0	0.14	2.90
	DH II T303⑥:4-B	2.71	10.58	0.78	0	0.21	2.43
	DH II T303⑥:5-B	1.62	16.72	0.79	0.04	0.13	2.56
	DH II T303⑥:6-B	2.67	18.00	0.78	0.04	0.07	2.13
	DH II T303⑥:7-B	1.92	15.04	0.84	0.02	0.66	2.87
	DH II T303⑥:8-B	3.08	14.75	0.81	0.03	0.43	2.59
	DH II T303⑥:10-B	2.17	13.94	1.09	0	0.25	2.99
	DH II T303⑥:12-B	2.44	15.17	0.88	0.05	0.15	2.78
	DH II T303⑥:14-B	2.51	10.18	0.85	0.01	0.22	2.44
	DH II T303⑥:15-B	2.59	19.58	0.8	0.03	0.30	2.18
	DH II T303⑥:16-B	2.03	16.23	0.78	0.01	0.18	2.41
	DH II T303⑥:17-B	2.59	17.78	0.83	0.02	0.33	2.54
	DH II T303⑥:18-B	2.17	19.14	0.72	0.04	0.60	1.87
	DH II T303⑥:19-B	1.63	10.89	0.85	0.05	0.24	3.18
春秋晚期后段 The last period of the late Spring and Autumn Period	DH III T303②:1-B	2.35	13.85	0.85	0.02	0.88	2.60
	DH III T303②:2-B	2.46	12.76	0.95	0.04	0.23	2.05
	DH III T303②:4-B	2.20	14.35	0.82	0.06	0.19	2.27
	DH III T303②:5-B	3.32	11.72	0.95	0.04	0.25	2.52
	DH III T303②:6-B	2.36	14.06	0.90	0.05	0.22	2.37
	DH III T303②:8-B	2.19	15.74	1.04	0	0.21	3.04
	DH III T303②:9-B	2.22	12.04	0.87	0.05	0.14	2.62
	DH III T303②:10-B	2.03	15.25	0.88	0	0.27	2.39
	DH III T303②:11-B	2.29	17.24	0.87	0.04	0.17	2.15
	DH III T303②:12-B	2.50	10.36	0.90	0.06	0.09	2.35
	DH III T303②:13-B	2.33	11.69	0.91	0.03	0.14	2.98
	DH III T303②:14-B	2.35	19.72	0.80	0.08	0.48	2.25
	DH III T303②:15-B	2.50	12.35	1.02	0.05	0.25	2.96
	DH III T303②:16-B	2.10	21.24	0.82	0.06	0.58	2.55
	DH III T303②:17-B	2.96	11.40	1.00	0.07	0.25	2.46
	DH III T303②:18-B	2.95	9.03	0.96	0.05	0.4	2.70
	DH III T303②:19-B	2.65	13.25	0.89	0	0.21	3.08

因子分析^[10]可有效探讨火烧山窑址出土原始瓷样品间的相互关系。图 3 是火烧山窑址不同时期原始瓷胎的化学组成的因子分析结果。□代表西周晚期到春秋初期样品, ○代表春秋中期后段样品, △代表春秋晚期后段样品。图 3 中, 因子 F1 和 F2 的表达式如下:

$$\begin{aligned}
 F1 = & 0.847\text{Na}_2\text{O} - 0.777\text{MgO} - 0.737\text{Al}_2\text{O}_3 \\
 & + 0.529\text{SiO}_2 - 0.517\text{P}_2\text{O}_5 - 0.231\text{SO}_3 \\
 & + 0.104\text{Cl} + 0.597\text{K}_2\text{O} + 0.698\text{CaO} \\
 & + 0.091\text{TiO}_2 - 0.408\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.585\text{MnO} \\
 & - 0.252\text{Fe}_2\text{O}_3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F2 = & 0.111\text{Na}_2\text{O} + 0.361\text{MgO} + 0.557\text{Al}_2\text{O}_3 \\
 & - 0.753\text{SiO}_2 - 0.520\text{P}_2\text{O}_5 - 0.432\text{SO}_3 + 0.139\text{Cl} \\
 & + 0.435\text{K}_2\text{O} + 0.468\text{CaO} - 0.311\text{TiO}_2 - 0.240\text{Cr}_2\text{O}_3 \\
 & + 0.165\text{MnO} + 0.555\text{Fe}_2\text{O}_3
 \end{aligned}$$

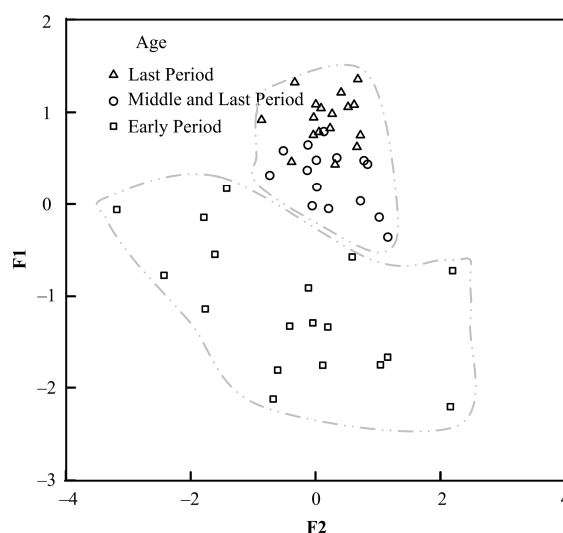


图 3 浙江德清火烧山窑址出土不同时期原始瓷胎的化学组成的因子分析

Fig.3 Factor analysis based on the chemical composition of body of proto-porcelain at the different period unearthed from Huoshaoshan kiln site in Deqing County, Zhejiang Province.

由图 3, 基于胎, 三个不同时期的样品可以分成两组, 早期(西周晚期到春秋初期)样品自成一组, 而中后期(春秋中期后段)样品和晚期(春秋晚期后段)样品混为一组。从胎的化学组分来看, 早期样品较分散, 而中后期样品和晚期样品相对较集中。

图 4 是火烧山窑址不同时期原始瓷釉的化学组成的因子分析结果。同样, □代表西周晚期到春秋初期样品, ○代表春秋中期后段样品, △代表春秋晚期后段样品。图 4 中, 因子 F1 和 F2 的表达式如下:

$$\begin{aligned} F1 = & 0.232\text{Na}_2\text{O} + 0.707\text{MgO} - 0.562\text{Al}_2\text{O}_3 \\ & - 0.572\text{SiO}_2 + 0.796\text{P}_2\text{O}_5 + 0.297\text{SO}_3 + 0.041\text{Cl} \\ & - 0.260\text{K}_2\text{O} + 0.806\text{CaO} - 0.254\text{TiO}_2 + 0.051\text{Cr}_2\text{O}_3 \\ & + 0.468\text{MnO} - 0.370\text{Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F2 = & 0.457\text{Na}_2\text{O} - 0.201\text{MgO} - 0.449\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.703\text{SiO}_2 \\ & - 0.040\text{P}_2\text{O}_5 + 0.451\text{SO}_3 - 0.127\text{Cl} - 0.277\text{K}_2\text{O} \\ & - 0.306\text{CaO} + 0.696\text{TiO}_2 - 0.634\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.494\text{MnO} \\ & - 0.654\text{Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

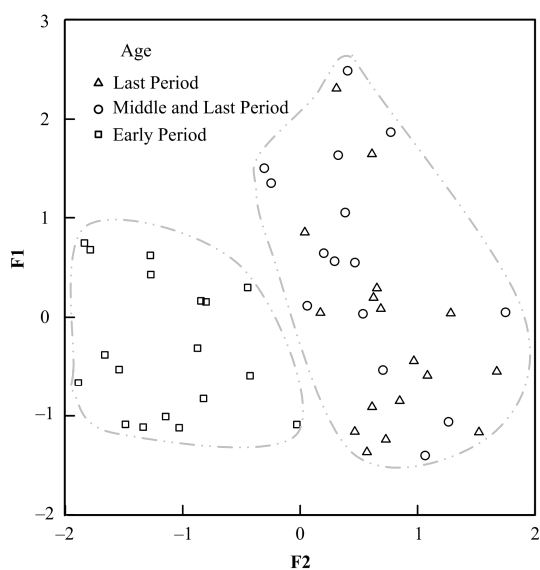


图 4 浙江德清火烧山窑址出土不同时期原始瓷釉的化学组成的因子分析

Fig.4 Factor analysis based on the chemical composition of glaze of proto-porcelain at the different period unearthed from Huoshaoshan kiln site in Deqing County, Zhejiang Province.

由图 4, 基于釉, 三个不同时期的样品也可分成两组, 早期样品同样自成一组, 而中后期样品和晚期样品也混为一组。从釉的化学组分来看, 早期样品较集中, 而中后期样品和晚期样品相对较分散。胎和釉的因子分析表明: 晚期产品所用胎料、釉料与早期产品不同, 而与中后期产品相同, 这或许是晚期承袭(或移植)了中后期的制作工艺的原因。

3 结语

用 PIXE 分析了浙江德清火烧山窑址出土不同时期的原始瓷样品, 基于化学组分的因子分析表明, 晚期产品所用胎料、釉料与早期产品不同, 而与中后期产品相同。

参考文献

- 1 李家治. 中国科学技术史-陶瓷卷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 3-13, 86-92, 114
LI Jiazhi. A history of science and technology in China-ceramic volume[M]. Beijing: Science Press, 1998: 3-13, 86-92, 114
- 2 浙江省文物考古研究所, 故宫博物院, 德清县博物馆. 德清火烧山-原始瓷窑址发掘报告[M]. 北京: 文物出版社, 2008
Institute of Cultural Relics and Archaeology of Zhejiang Province, the Palace Museum, Deqing County Museum. Huoshaoshan at Deqing County-a excavation report on the proto-porcelain kiln site[M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 2008
- 3 Zhang B, Yao S D, Wang K, *et al.* PIXE analysis of the Mn-doped content in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ film grown by LP-MOVPE[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, **269**(1): 9-13
- 4 Zhang B, Shi L Q, Chen C C, *et al.* PIXE analysis of Fe content in Fe-implanted GaN film[J]. Nuclear Instruments and Methods B, 2006, **252**: 225-229
- 5 Zhang B, Li Y H, Li Q H, *et al.* Non-destructive analysis of early glass unearthed in south China by external-beam PIXE[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004, **261**(2): 387-392
- 6 Zhang B, Pan B H, Zhang Z Q, *et al.* PIXE study on ancient pottery from Chinese Sanxia area[J]. Nuclear Instruments and Methods B, 2004, **219-220**: 26-29
- 7 Zhang B, Cheng H S, Zhao W J, *et al.* PIXE analysis of Chinese Ru celadon made in the 11-12th centuries[J]. X-Ray Spectrum, 2006, **35**: 27-32
- 8 Zhang B, Cheng H S, Ma B, *et al.* PIXE and ICP-AES analysis of early glass unearthed from Xinjiang (China)[J]. Nuclear Instruments and Methods B, 2005, **240**: 559-564
- 9 Campbell J L, Hopman T L, Maxwell J A, *et al.* The Guelph PIXE software package III: alternative proton database[J]. Nuclear Instruments and Methods B, 2000, **170**: 193
- 10 罗宏杰. 中国古陶瓷与多元统计分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 9

LUO Hongjie. Chinese ancient ceramics and multivariate
statistical analysis[M]. Beijing: Chinese Light Industry

Publishing Company, 1997: 9

PIXE analysis of proto-porcelain excavated from the Huoshaoshan kiln site in Deqing County, Zhejiang Province

ZHANG Bin¹ CHENG Huansheng¹ ZHENG Jianming²

1(Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

2(Institute of Cultural Relics and Archaeology of Zhejiang Province, Hangzhou 310014, China)

Abstract Background: Zhejiang Province is an important producing area of proto-porcelain. Huoshaoshan kiln site in Deqing County is the only kiln known currently for firing proto-porcelain from the late Western Zhou Dynasty to the late Spring and Autumn Period. Also it is the earliest kiln site unearthed for only firing proto-porcelain so far. It is of great significance for the exploration of Chinese early celadon firing technology. **Purpose:** The aim is to disclose the elemental characteristics of these proto-porcelains and study the sources of the raw materials and relationship between these proto-porcelains. **Methods:** We selected 18 samples made at the early period (from the late Western Zhou Dynasty to the early Spring and Autumn Period), 15 samples made at the middle and last period (the last period of the middle Spring and Autumn Period), and 17 samples made at the last period (the last period of the late Spring and Autumn Period). Proton Induced X-ray Emission (PIXE) was used to analyze these samples and measure the chemical compositions of these proto-porcelains. The factor analysis is used to study the sources of the raw materials and relationship between these proto-porcelains made in the different periods. **Results:** The results show that for the raw materials of body and glaze, the proto-porcelains at the last period are different from those at the early period, while the same as those at the middle and last period. **Conclusion:** PIXE combining with factor analysis can be used to study effectively the sources of the raw materials and relationship between these proto-porcelains.

Key words Proton Induced X-ray Emission (PIXE), Factor analysis, Proto-porcelain

CLC TL99, K876.3