

用 PIXE 方法分析汝州张公巷窑与清凉寺窑青瓷胎的原料来源

赵维娟^① 李国霞^① 谢建忠^① 郭敏^① 鲁晓珂^① 高正耀^① 承焕生^②
张斌^② 孙新民^③ 郭木森^③ 靳雯清^④

(^① 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052; ^② 复旦大学近代物理研究所, 上海 200433; ^③ 河南省文物考古研究所, 郑州 450004;
^④ 河南省高科塑化实业有限责任公司, 郑州 450000. E-mail: zwj@zzu.edu.cn)

摘要 将宝丰清凉寺窑汝官窑、汝民窑和汝州张公巷窑青瓷胎样品进行质子激发 X 射线荧光分析 (PIXE), 测定每个样品的 7 种主量元素的化学组分, 将这些测量数据进行模糊聚类分析, 得到动态模糊聚类分析图, 以确定它们的分类和起源关系。结果表明, 清凉寺窑汝瓷胎的原料产地集中, 张公巷窑青瓷胎的原料产地稍微分散些, 清凉寺窑汝瓷胎和张公巷窑青瓷胎的原料产地不同。在清凉寺窑, 汝官窑和汝民窑所使用的胎料是基本相同的。

关键词 张公巷窑 清凉寺窑 质子激发 X 射线荧光分析 原料来源 模糊聚类分析

汝瓷兴盛于北宋, 在我国陶瓷史上有“汝窑为魁”之称。由于汝瓷在历史上烧造的时间很短, 在世界上其传世品很少。自 1987 年在河南宝丰清凉寺发现汝窑遗址以来, 到 2000 年, 河南省文物考古研究所先后 6 次对宝丰清凉寺汝窑遗址进行挖掘, 发现了汝官窑遗址中心烧造区。到目前为止, 尽管考古学界关于汝窑的性质还有不同的看法, 但汝官窑遗址在宝丰清凉寺已属定论^[1,2]。关于北宋官窑, 一直是一个悬而未决的问题。南宋人顾文荐在《负暄杂录》中说: “宣政间, 京师自置窑烧造, 名曰官窑”。明初曹昭在《格古要论》中记载: 汴京官窑“色好者与汝窑相类”。2000 年, 在河南省汝州张公巷发现一窑址, 经河南省文物考古研究所初步发掘, 发现张公巷窑不仅有与清凉寺相类似的标本, 而且也有非常重要的有异于一般汝官窑的标本。张公巷窑出土的瓷胎胎骨细密坚硬, 以浅白胎为主, 灰白胎次之, 而汝官瓷胎骨略厚而坚, 质灰或灰中泛褐, 俗称“香灰色”。这一事实立刻引起古陶瓷专家们的高度重视, 张公巷窑发掘者郭木森著文认为: “汝州张公巷极有可能就是北宋官窑所在地”^[2]。不管张公巷窑是不是北宋官窑, 研究它与清凉寺汝官窑的渊源关系, 搞清它们的来龙去脉, 具有重要的考古学意义。

质子激发 X 射线荧光分析技术是一种高灵敏度, 非破坏性, 多元素定量测定的分析方法。PIXE 技术已广泛应用于古陶瓷、古玻璃、生物医学和材料等样品的成分分析^[3,4]。本工作用 PIXE 方法测量宝丰清凉寺

窑与汝州张公巷窑青瓷胎样品中主量元素的化学组分, 将 PIXE 数据进行模糊聚类分析^[5,6], 从而研究它们之间的分类关系, 得到一些有价值的信息, 这些信息可为研究两窑瓷胎的原料产地、真伪鉴别、提高仿古陶瓷的质量提供可借鉴的科学依据。

1 样品的选取

所选取的陶瓷残片取自宝丰清凉寺和汝州张公巷窑, 其中张公巷窑样品 23 个, 宝丰清凉寺窑汝官窑样品 34 个, 清凉寺民窑样品 6 个, 样品的代号、名称、窑址、胎色、胎质示于表 1。

2 PIXE 实验方法及实验结果

PIXE 实验是在复旦大学现代物理研究所串列加速器 NEC9SDH-2 上进行的, NEC9SDH-2 串列加速器提供能量为 3.0 MeV 的准直质子束, 经过 7.5 μm 的 Kapton 膜而进入空气, 继续穿越 10 mm 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 射线用 ORTEC Si(Li) 探测器测量, 测量系统对 5.9 keV 的 X 射线的能量分辨率(FWHM)为 165 KeV, 由测得的 X 射线能谱, 采用 GUPIX-96 程序计算, 即可算得样品的化学组分 ($Z > 11$)。在测量样品中的微量元素时 ($Z > 23$), 在 Si(Li) 探测器前置一厚度为 0.125 mm 的铝膜, 以吸收掉样品中大量的低能 X 射线, 提高探测重元素的灵敏度。质子束束斑直径为 1 mm, 束流为 0.05 nA。在测量微量元素时, 为了提高 X 射线产额, 束流将增加到 0.5 nA。

表 1 清凉寺窑与汝州张公巷窑青瓷胎样品

代号	名称	窑址	胎色	胎质
R39B, R40B, R41B, R42B, R43B, R44B	汝官瓷胎	清凉寺	香灰色	较密坚硬
R47B, R260B, R271B, R275B, R288B, R291B	汝官瓷胎	清凉寺	香灰色	较密坚硬
R295B, R330B, R331B, R332B, R333B, R334B	汝官瓷胎	清凉寺	香灰色	较密坚硬
R335B, R336B, R337B, R338B, R339B, R356B	汝官瓷胎	清凉寺	香灰色	较密坚硬
R379B, R380B, R381B, R382B, R384B, R385B	汝官瓷胎	清凉寺	香灰色	较密坚硬
R386B, R387B, R388B, R389B	汝官瓷胎	清凉寺	香灰色	较密坚硬
R685B, R687B, R688B, R690B, R692B, R693B	汝民瓷胎	清凉寺	香灰色	较疏松
R600B, R601B, R602B, R604B, R605B, R606B	青瓷胎	张公巷	灰白色	细密坚硬
R607B, R608B, R609B, R611B, R615B, R616B	青瓷胎	张公巷	灰白色	细密坚硬
R617B, R638B, R659B, R666B, R678B, R679B	青瓷胎	张公巷	灰白色	细密坚硬
R682B, R683B	青瓷胎	张公巷	灰白色	细密坚硬
R631B, R636B, R656B	青瓷胎	张公巷	白色	细密坚硬

实验中采用化学组成已知的 GSD 标准参考样品, 以验证计算程序中有关参数的正确性. PIXE 分析技术的测量精度与其它元素射线强峰的干扰, 探测器、束流状况、测量方法等因素有关, 没有绝对统一的数值. 排除特殊因素的作用, PIXE 分析方法的误差一般为 3%~5%. 实验数据列于表 2.

3 模糊聚类分析结果

3.1 分析方法

每个样品可由所含元素或化学组分的含量表示其产地特征, 用模糊聚类分析^[6]方法对古陶瓷和仿古陶瓷样品内的元素含量进行聚类分析, 可以使不同时期、不同釉色、不同工艺的瓷器得以分类, 由此可以清晰的了解古陶瓷的原料来源和分类. 模糊聚类分析在国民经济、社会学和自然科学中已得到广泛应用, 在这些应用研究中往往遇到大量复杂的数学计算, 使人望而生畏. 为此, 我们设计了古陶瓷数据动态模糊聚类分析系统^[7]. 模糊聚类分析的具体步骤如下:

(1) 建立原始数据矩阵. 设论域 $U = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ 为 n 个待分类的对象, 每个对象有 m 个指标表示其性状 $x_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\} (i = 1, 2, \dots, n)$, 由此可得到原始矩阵.

(2) 数据标准化. 对上述数据进行两种变化, 以清除量纲的影响, 将数据压缩到[0,1]上. 1) 平移、标准差变换

$$x'_{ik} = \frac{x_{ik} - \overline{x_k}}{S_k} \quad (i = 1, 2, \dots, n; \quad k = 1, 2, \dots, m), \quad (1)$$

其中

$$\overline{x_k} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ik}, \quad S_k = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ik} - \overline{x_k})^2}.$$

2) 平移、极差变换

$$x''_{ik} = \frac{x'_{ik} - \min_{1 \leq i \leq n} \{x'_{ik}\}}{\max_{1 \leq i \leq n} \{x'_{ik}\} - \min_{1 \leq i \leq n} \{x'_{ik}\}} \quad (k = 1, 2, \dots, m). \quad (2)$$

(3) 采用夹角余弦法建立模糊相似矩阵.

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m x_{ik} \cdot x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m x_{ik}^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^m x_{jk}^2}} \quad (3)$$

(4) 建立传递闭包. 采用平方法计算传递闭包, $R \rightarrow R^2 \rightarrow R^4 \rightarrow \dots \rightarrow R^{2^k} \rightarrow \dots$ 经过有限次运算后存在 K , 使 $R^{2^k} = R^{2^{k+1}}$, 于是 $R^* = t(R) = R^{2^k}$, λ 值由小到大, 可以求出截矩阵 R_λ (λ 称置信水平或域值), 当 λ 取不同值时得出不同的分类结果, 由此建立动态聚类图.

(5) 确定最佳阈值. 确定最佳阈值 λ 可以用两种方法: (1) 根据实际需要和经验确定阈值 λ ; (2) 用 F 统计量确定阈值 λ ^[7].

3.2 分析结果

宝丰清凉寺窑与汝州张公巷窑青瓷胎样品的动态模糊聚类分析图示于图 1. 根据动态模糊聚类分析图, 当置信水平 $\lambda = 0.957$ 时, 样品大致可分为 5 类.

第 1 类: 从 R379B 到 R382B, 共 39 个样品. 在这一类中, 包含了绝大多数清凉寺汝官瓷胎样品, R685B, R687B, R688B, R690B, R692B, R693B 是清凉寺的汝民瓷胎样品, 这 6 个样品也分在第 1 类, 这说明汝官瓷和汝民瓷的胎料是极为相近的, 它们均是采用当地的原料进行烧造. R382B 与其它样品的关系稍远, 当 $\lambda = 0.957$ 时, 它与其它样品聚为同类, 这说明汝官瓷和汝民瓷的胎料产地非常集中.

第 2 类: R43B 是汝官瓷胎样品, 它和多数汝官瓷

表2 清凉寺窑与汝州张公巷窑青瓷胎的主量化学组成(质量分数)

代号	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	K ₂ O%	CaO%	TiO ₂ %	MnO%	Fe ₂ O ₃ %
R39B	27.91	64.98	1.68	1.06	1.08	0.02	1.77
R40B	27.56	65.74	1.77	0.52	1.15	0.02	1.73
R41B	26.21	66.06	2.18	0.73	1.08	0.02	2.24
R42B	28.03	65.25	1.73	0.38	1.28	0.02	1.81
R43B	30.16	62.26	1.52	1.47	1.05	0.04	2.00
R44B	26.86	65.77	1.90	0.42	1.13	0.02	2.39
R47B	30.11	61.84	2.17	1.35	1.13	0.01	1.88
R260B	30.56	62.21	1.77	0.86	1.13	0.01	1.94
R271B	26.77	66.26	1.82	0.44	1.27	0.00	1.94
R275B	26.66	66.31	1.86	0.60	1.23	0.01	1.84
R288B	27.38	64.91	2.07	1.01	1.09	0.02	2.03
R291B	27.63	65.39	1.77	0.42	1.33	0.02	1.95
R295B	31.16	61.72	1.51	1.07	1.07	0.01	1.96
R330B	31.75	60.94	1.77	0.84	1.10	0.00	2.10
R331B	30.17	63.25	1.58	0.42	1.16	0.02	1.91
R332B	30.70	62.47	1.63	0.51	1.22	0.02	1.97
R333B	31.78	61.54	1.55	0.56	1.08	0.00	1.99
R334B	30.53	62.34	1.70	0.87	1.08	0.02	1.95
R335B	27.59	65.30	1.83	0.63	1.20	0.01	1.94
R336B	30.91	62.13	1.54	0.75	1.13	0.01	2.03
R337B	28.79	64.42	1.75	0.44	1.22	0.02	1.87
R338B	28.97	63.96	1.84	0.45	1.12	0.02	2.15
R339B	30.10	62.74	1.44	1.08	1.19	0.02	1.93
R356B	26.90	65.83	1.88	0.47	1.11	0.01	2.30
R379B	27.54	65.38	1.85	0.65	1.12	0.02	1.94
R380B	28.99	64.52	1.67	0.44	1.13	0.01	1.75
R381B	30.99	62.44	1.45	0.50	1.15	0.01	1.96
R382B	26.98	64.83	1.91	1.80	1.18	0.03	1.78
R384B	27.17	65.94	1.78	0.68	1.09	0.01	1.83
R385B	29.79	62.68	1.48	1.23	1.16	0.02	2.14
R386B	29.86	62.48	1.77	1.29	1.16	0.01	1.94
R387B	30.75	61.97	1.74	0.76	1.20	0.02	2.06
R388B	31.36	62.11	1.51	0.52	1.11	0.01	1.90
R389B	31.17	62.29	1.55	0.45	1.10	0.01	1.94
R685B	27.75	65.26	1.42	1.10	1.11	0.02	1.85
R687B	27.82	65.50	1.54	0.51	1.09	0.00	2.04
R688B	30.16	63.75	1.37	0.23	1.14	0.02	1.83
R690B	27.01	66.18	1.70	0.56	1.12	0.02	1.91
R692B	27.70	65.82	1.55	0.36	1.21	0.00	1.86
R693B	28.59	65.06	1.46	0.37	1.20	0.00	1.81
R600B	32.43	60.96	1.60	0.95	1.21	0.01	1.33
R601B	33.46	60.69	1.34	0.51	1.20	0.00	1.30
R602B	32.96	59.41	1.99	1.80	1.17	0.02	1.16
R604B	33.19	60.67	1.62	0.55	1.16	0.01	1.31
R605B	33.37	60.70	1.27	0.45	1.20	0.00	1.51
R606B	34.11	59.60	1.71	0.60	1.21	0.00	1.28
R607B	30.86	61.25	2.05	2.04	1.01	0.02	1.29
R608B	34.91	59.34	1.40	0.45	1.25	0.00	1.16
R609B	30.38	61.29	2.17	2.18	1.04	0.02	1.43
R611B	35.31	59.11	1.31	0.42	1.20	0.00	1.16
R615B	33.13	60.48	1.65	0.71	1.20	0.00	1.34
R616B	33.21	60.81	1.45	0.55	1.18	0.00	1.31
R617B	33.84	60.12	1.26	0.64	1.14	0.00	1.48
R631B	34.93	58.99	1.36	.52	1.33	0.00	1.38
R636B	33.89	60.11	1.21	0.69	1.15	0.02	1.43
R638B	31.76	61.86	1.64	0.58	1.17	0.00	1.49
R656B	34.14	59.53	1.33	1.06	1.10	0.02	1.33
R659B	33.56	60.10	1.70	0.67	1.11	0.02	1.35
R666B	33.45	60.48	1.09	0.79	1.05	0.00	1.65
R678B	34.03	60.27	1.27	0.59	1.22	0.02	1.10
R679B	31.52	62.37	1.58	0.70	1.10	0.02	1.22
R682B	34.17	60.02	1.31	0.39	1.24	0.02	1.34
R683B	32.07	61.96	1.38	0.57	1.07	0.02	1.46

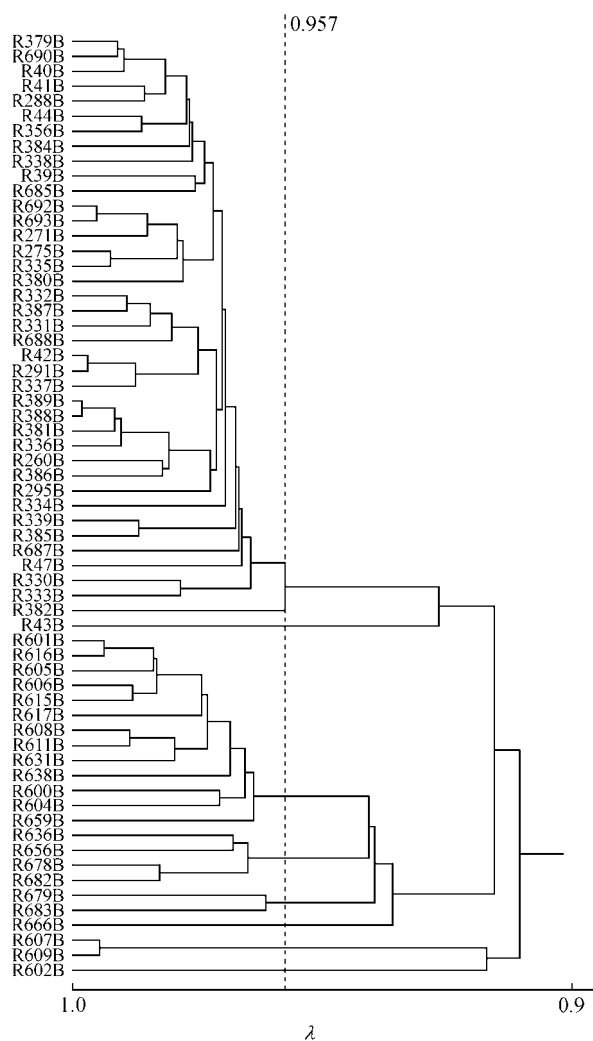


图 1 张公巷窑与清凉寺窑青瓷胎的动态模糊聚类分析图

胎样品关系较远. 当 $\lambda=0.927$ 时, 它与第 1 类样品聚为同类.

第 3 类: 从 R601B 到 R666B, 共 20 个样品. 在这一类中, 包含了大多数张公巷窑样品. 可以分为 4 组: 第 1 组包含 13 个样品, 从 R601B 到 R659B, 当 $\lambda=0.964$ 时它们聚为同类, 说明这 13 个样品的原料产地更为接近一些. 第 2 组从 R636B 到 R682B, 共 4 个样品, 它们的胎料产地更为接近, 当 $\lambda=0.965$ 时它们聚为同类. 第 3 组包含两个样品 R679B 到 R683B. 当 $\lambda=0.939$ 时, 这三组样品聚为同类. 第 4 组 R666B 与多数张公巷窑青瓷胎样品关系稍远. 当 $\lambda=0.936$ 时, 这四组才归为一类, 说明张公巷窑青瓷胎料的产地范围稍微分散些.

第 4 类: R607B、R609B 这两个样品分为同类.

第 5 类: R602B 张公巷窑青瓷胎样品, 它和多数张公巷窑青瓷胎样品关系较远, 当 $\lambda=0.917$ 时, 它和第 4 类样品聚为同类.

由青瓷胎样品的分类情况可知, 多数汝官瓷胎样品和汝民瓷的胎料是相同的, 且原料产地集中. 大多数张公巷窑样品有相同的原料产地, 但原料产地相对分散. 张公巷窑样品的胎料产地有别于汝官瓷和民汝瓷的胎料, 但它们的关系不是很远, 当 $\lambda=0.916$ 时, 第 1 类、第 2 类和第 3 类聚为同类.

4 结论

清凉寺窑汝官瓷和汝民瓷所使用的胎料基本相同.

由于 Fe 是重要的着色元素, 张公巷窑青瓷胎色呈灰白色或白色, 而清凉寺窑汝瓷胎呈香灰色的主要原因是清凉寺窑汝官瓷和汝民瓷胎里的 Fe_2O_3 含量明显高于张公巷窑青瓷胎里的 Fe_2O_3 含量.

从分类情况看, 尽管清凉寺窑汝瓷胎和张公巷窑青瓷胎的原料产地各有相对的独立性, 但是它们的关系还是比较近的, 当 $\lambda=0.910$ 时, 所有样品聚为同类, 说明宝丰县和汝州市两个地区的矿藏储存条件基本相同.

致谢 本文为国家自然科学基金(批准号: 10205013, 10175053)、郑州大学青年基金(200201)、河南省教育厅基金(2003140024)和郑州大学“十五”“211”重点学科建设项目——中国古代文明与考古学支持.

参 考 文 献

- 1 孙新民. 关于宋窑研究的几个问题. 中国古陶瓷研究会编. 中国古陶瓷研究. 北京: 紫禁城出版社, 2001.1~6
 - 2 郭木森. 浅谈汝窑、官窑和汝州张公巷窑. 中国古陶瓷研究会编. 中国古陶瓷研究. 北京: 紫禁城出版社, 2001.7~13
 - 3 李青会, 张斌, 承焕生, 等. 质子激发 X 荧光技术在中国古玻璃成分分析中的应用. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 950~954
 - 4 要华, 承焕生. 质子激发 X 荧光技术鉴别清代仿明成化青花瓷. 核技术, 2000, 23(6): 418~422
 - 5 赵维娟, 胥爱军, 李融武, 等. 用模糊聚类分析研究秦陵一和二号坑兵马俑的原料产地. 科学通报, 2002, 47(11): 878~880.
- [摘要] [PDF]
- 6 谌 红. 模糊数学在国民经济中的应用. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994. 97~148.
 - 7 李国霞, 赵维娟, 高正耀, 等. 通用智能化模糊聚类分析系统的设计与实现. 微电子学与计算机, 2000, 2: 1~3

(2004-04-06 收稿, 2004-08-11 收修改稿)