

# 龙泉窑古陶瓷年代断定的 中子活化分析和 Bayes 判别

谢国喜<sup>1,2</sup>, 冯松林<sup>1</sup>, 冯向前<sup>1</sup>, 朱继浩<sup>1</sup>, 闫灵通<sup>1</sup>, 李 丽<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:**为实现龙泉窑古陶瓷年代的准确判定,利用中子活化分析(NAA)方法准确测定了南宋-元(AD 1127—1368)和明代(AD 1368—1644)龙泉窑古瓷胎中 La、Sm、U、Ce 等 18 种元素的含量。为提高实验数据的可靠性,利用马氏距离准则排除实验数据的异常值,并对实验数据进行了正态分布检验。在一定的假设前提下,应用 Bayes 判别法用预处理的实验数据对样品进行年代判别。结果表明:明代 69 个古陶瓷样品全部正确归类,南宋-元时期 96 个古陶瓷样品仅有 3 个未能正确归类,全部样品归类的正确率为 98.2%,说明 NAA 技术和 Bayes 判别法可望在古陶瓷的年代断定研究中发挥重要作用。

**关键词:**年代断定;古陶瓷;中子活化分析;Bayes 判别法

**中图分类号:**O434.19;O657.34

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-6931(2009)06-0561-05

## Dating Ancient Chinese Celadon Porcelain by Neutron Activation Analysis and Bayesian Classification

XIE Guo-xi<sup>1,2</sup>, FENG Song-lin<sup>1</sup>, FENG Xiang-qian<sup>1</sup>, ZHU Ji-hao<sup>1</sup>,  
YAN Ling-tong<sup>1</sup>, LI Li<sup>1</sup>

(1. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*  
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Dating ancient Chinese porcelain is one of the most important and difficult problems in porcelain archaeological field. Eighteen elements in bodies of ancient celadon porcelains fired in Southern Song to Yuan period (AD 1127-1368) and Ming dynasty (AD 1368-1644), including La, Sm, U, Ce, etc., were determined by neutron activation analysis (NAA). After the outliers of experimental data were excluded and multivariate normal distribution was tested, and Bayesian classification was used for dating of 165 ancient celadon porcelain samples. The results show that 98.2% of total ancient celadon porcelain samples are classified correctly. It means that NAA and Bayesian classification are very useful for dating ancient porcelain.

收稿日期:2008-02-28;修回日期:2008-03-24

基金项目:中国科学院知识创新工程资助项目(KJJCX3.SYW.N12);国家自然科学基金资助项目(50432010,10675143);北京市自然科学基金资助项目(1082009);中国科学院高能物理研究所青年创新基金资助项目(542007IHEPZZBS546100)

作者简介:谢国喜(1981—),男,广西宾阳人,博士研究生,粒子物理与原子核物理专业

**Key words:** dating; ancient Chinese porcelain; neutron activation analysis; Bayesian classification

年代和产地的断定是古陶瓷研究领域的重点和难点。传统的研究方法主要根据古陶瓷的造型、装饰、底足风格和款识铭文等外观特征,并与馆藏标准器物或考古发掘资料相比较,从而确定其烧造年代和窑口<sup>[1]</sup>。这种研究方法 with 考古学家的学识、经验以及馆藏标准器是否齐全有很大关系,不同考古学家对同一古陶瓷的鉴定有时会得出不同的结果。近年来,随着文物市场的活跃和古陶瓷价值的不断攀升,仿古陶瓷充斥市场,许多已达到以假乱真的地步,增加了传统研究方法对古陶瓷进行准确鉴定的难度,这也是自然科学介入古陶瓷研究领域的原因之一。古陶瓷中胎釉的元素组成由烧制原料和生产工艺决定,它们反映了陶瓷的年代和产地特征,利用它们对古陶瓷的年代和产地进行科学判定具有科学性<sup>[2]</sup>。然而,由于某些产自同一地方、不同年代的古陶瓷,如龙泉窑古瓷,其原料来源和制作工艺在不同年代都有所传承和发展,它们的胎釉元素组成差别并不十分明显,难以从元素组成的角度直观地将不同年代古瓷区分开,需在精确测定古陶瓷中元素组成的基础上,对实验数据进行深入的发掘和研究,建立不同年代古陶瓷元素组成的标准分类器,才能实现古陶瓷年代的准确判定。

中子活化分析是一利用核反应进行元素含量测定的核分析技术,可测元素多达数十种,具有准确度高、精密度好、无试剂空白、基体效应小等优点,分析灵敏度可达  $10^{-2} \sim 10^{-4} \mu\text{g/g}$ ,所需样品仅为 30 mg 左右,在国内外被广泛用于传统陶瓷的研究<sup>[3]</sup>。Bayes 判别法是统计模式识别中的一个基本方法,在各类总体的概率分布已知及决策分类的类别数一定的条件下,Bayes 判别法是各种分类方法中最好的一种<sup>[4]</sup>,可用于建立不同年代古陶瓷元素组成的标准分类器,实现古陶瓷的年代判定。

## 1 中子活化分析实验及结果

实验样品选自浙江省考古研究所提供的南宋-元龙泉窑古瓷残片 96 件,选取北京文物研究所提供的明代龙泉窑古瓷残片 69 件,利用中

子活化分析方法测定古瓷胎中 La、U、Ce、Th、Sc、Cr、Fe、Ba 等 18 种元素的含量。实验中选用与待测基体相接近的国家岩石有证标准物质 GBW07103 作为质量控制标准,选取中国科学院高能物理研究所自制的混合标准作为定量分析标准。质量控制标准的实验结果表明,测定值与标准值在不确定度范围内一致(表 1)。

表 1 质量控制标准 GBW07103 的 NAA 测定值与标准值比较

Table 1 Contents of elements in certified reference material GBW07103 by NAA

元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	标准值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
La	48±2	54±4
Sm	8.8±0.2	9.7±0.8
U	18.4±0.7	18.8±1.4
Ce	105±3	108±7
Eu	0.84±0.08	0.85±0.07
Tb	1.55±0.12	1.65±0.09
Yb	7.9±0.2	7.4±0.5
Lu	1.10±0.05	1.15±0.09
Hf	6.5±0.3	6.3±0.8
Ta	6.8±0.2	7.2±0.7
Th	51±1	54±3
Sc	5.8±0.1	6.1±0.4
Cr	4.1±2.2	3.6±0.1
Fe	14 900±300	14 900±400
Co	2.9±0.2	3.4±0.7
Rb	450±9	470±20
Cs	34.0±0.4	38.4±1.2
Ba	410±40	340±30

## 2 数据预处理

将样品分为两类,第  $\omega_1$  类为南宋-元时期龙泉窑古瓷,第  $\omega_2$  类为明代时期古瓷。为提高实验分析数据的质量,根据多元统计分析中马氏距离原理分别对两类样品中的异常值(偏离样品分布较远的样品点)进行检查<sup>[5]</sup>。根据马氏距离的定义,第  $\omega_i$  类的第  $j$  号样品到第  $\omega_i$  类中心的马氏距离为:  $D_i(x_j^i) = (x_j^i - \mu_i)^T \Sigma_i^{-1} \cdot$

$(x_j^i - \bar{\mu}_i)$ 。当  $D_i(x_j^i) \notin [\bar{D}_i - 3\sigma_i, \bar{D}_i + 3\sigma_i]$  时, 认为第  $j$  号样品为第  $\omega_i$  类的异常值。其中:  $\bar{\mu}_i$  为第  $\omega_i$  类样品的平均值向量, 由第  $\omega_i$  类各元素含量平均值组成;  $\Sigma_i$  为第  $\omega_i$  类样品的协方差矩阵;  $x_j^i$  为第  $\omega_i$  类的第  $j$  号样品向量, 由第  $\omega_i$  类的第  $j$  号各元素含量组成;  $\bar{D}_i$  为  $D_i(x_j^i)$  的平均值;  $\sigma_i$  为  $D_i(x_j^i)$  的标准差。

剔除发现的异常值后, 对剩下的样品数据继续进行检验, 直到数据中不再发现异常值为止。经异常值的检验, 南宋-元时期样品共发现两个异常值, 明代样品未发现异常值。剔除异常值后, 南宋-元时期共有 94 件样品, 明代时期有 69 件样品。它们的实验数据平均值和标准差列于表 2。

表 2 南宋-元和明代时期龙泉窑古瓷胎的 NAA 实验数据

Table 2 Elemental concentrations in bodies of ancient Longquan celadon with NAA

元素	实验值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	南宋-元	明代
La	50±16	38±17
Sm	8.8±2.6	9.5±3.6
U	6.4±1.8	6.3±1.6
Ce	74±16	70±31
Eu	0.97±0.38	0.72±0.34
Tb	1.25±0.48	1.51±0.59
Yb	4.7±1.0	4.8±1.9
Lu	0.63±0.15	0.66±0.24
Hf	6.7±0.5	6.2±0.9
Ta	2.4±0.5	2.8±1.1
Th	47±5	41±11
Sc	6.5±1.4	5.2±1.0
Cr	12.3±6.5	4.7±2.2
Fe	15 200±2 400	12 500±2 300
Co	5.6±4.5	1.7±1.2
Rb	300±40	320±50
Cs	7.4±2.3	8.9±9.1
Ba	300±140	230±100

### 3 Bayes 判别分析

#### 3.1 Bayes 判别法理论基础

对于已知互不相容的  $k$  类样品  $\omega_1, \omega_2, \dots,$

$\omega_k$ , 假设欲识别的物理对象  $x$  有  $n$  个特征属性, 称  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  为对象的特征向量, Bayes 概率公式如下:

$$P(\omega_i | \mathbf{x}) = \frac{p(\mathbf{x} | \omega_i)P(\omega_i)}{\sum_{j=1}^k p(\mathbf{x} | \omega_j)P(\omega_j)}$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, k \quad (1)$$

当  $P(\omega_i | \mathbf{x}) = \max_{j=1, 2, 3, \dots, k} (P(\omega_j | \mathbf{x}))$  时,

$$\mathbf{x} \in \omega_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, k$$

其中:  $p(\mathbf{x} | \omega_i)$  为在类  $\omega_i$  下观察  $\mathbf{x}$  的类条件概率密度;  $P(\omega_i | \mathbf{x})$  为  $\mathbf{x}$  属于  $\omega_i$  的概率, 称后验概率;  $P(\omega_i)$  为  $\omega_i$  类在样品总体中观测到的概率, 称先验概率。

#### 3.2 Bayes 判别分析结果

准确利用 Bayes 判别分析需两个重要条件, 一是各类样品总体的概率分布已知, 二是各类样品在样品总体中观测到的概率即先验概率已知。为此, 在南宋-元和明代龙泉古瓷的 Bayes 判别分析中, 作如下两个假设:

1) 不同年份龙泉窑古瓷在两类样品总体中出现的概率相等, 即不同年份龙泉窑古瓷的先验概率为一常数  $C$ ;

2) 南宋-元和明代古瓷样本均服从  $(\bar{\mu}_i, \Sigma_i)$  的多元正态分布。

对于假设 1, 南宋-元有 241 年历史 (AD 1127—1368), 明代有 276 年历史 (AD 1368—1644), 根据各年份龙泉窑古瓷在样品总体中出现的概率相等可知,  $\omega_1$  类(南宋-元)的先验概率为  $P(\omega_1) = \frac{241}{241+276}$ ,  $\omega_2$  类(明代)的先验概率为  $P(\omega_2) = \frac{276}{241+276}$ 。

对于假设 2, 需对实验数据进行多元正态分布检验。目前对样品是否服从多元正态分布的检验尚无一种很完善的理论和方法, 通常的做法是根据某一属性变量不服从正态分布, 则样品不服从多元正态分布, 对多元统计中的各属性变量逐一进行正态分布检验<sup>[6]</sup>。利用单样本 K-S 检验对古陶瓷胎的各元素进行正态分布检验, 得出的相伴概率列于表 3。当相伴概率大于显著性水平 0.05 时, 可认为该元素服从正态分布。

表3 南宋-元和明代各元素数据正态分布检验结果

Table 3 Results of normal distribution testing

元素	K-S 检验相伴概率		元素	K-S 检验相伴概率	
	南宋-元	明代		南宋-元	明代
La	0.40	0.26	Ta	0.003	0.003
Sm	0.57	0.69	Th	0.81	0.09
U	0.09	0.68	Sc	0.71	0.28
Ce	0.34	0.01	Cr	0.08	0.96
Eu	0.02	0.79	Fe	0.18	0.45
Tb	0.39	0.64	Co	0.002	0.067
Yb	0.15	0.67	Rb	0.87	0.52
Lu	0.70	0.87	Cs	0.050	0.001
Hf	0.49	0.01	Ba	0.010	0.002

从表3中可知,南宋-元时期的龙泉窑古瓷胎中Eu、Ta、Co、Cs和Ba的K-S检验相伴概率小于0.05,说明它们不服从正态分布;明代的龙泉窑古瓷胎中Ce、Hf、Ta、Cs和Ba的K-S检验相伴概率小于0.05,说明它们不服从正态分布。因此,在应用Bayes判别法分析时剔除Ce、Hf、Ta、Cs、Ba、Eu和Co元素数据,只使用两类中均服从正态分布的元素数据。

在上述两个假设的前提下,对多元正态分布有:

$$p(\mathbf{x} | \omega_i) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |\boldsymbol{\Sigma}_i|^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_i)^T \boldsymbol{\Sigma}_i^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_i)\right]$$

$$i = 1, 2$$

对于两类问题,令

$$H(\mathbf{x}) = \ln \frac{p(\mathbf{x} | \omega_1)}{p(\mathbf{x} | \omega_2)} = \frac{(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_2)^T \boldsymbol{\Sigma}_2^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_2) - (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_1)^T \boldsymbol{\Sigma}_1^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_1)}{2} + \ln \frac{|\boldsymbol{\Sigma}_2|}{|\boldsymbol{\Sigma}_1|} - \ln \frac{P(\omega_2)}{P(\omega_1)} \quad (2)$$

则Bayes判别公式为:

$$H(\mathbf{x}) \begin{cases} > 0 \\ < 0 \\ = 0 \end{cases} \text{ 时 } \begin{cases} \mathbf{x} \in \omega_1 \\ \mathbf{x} \in \omega_2 \\ \text{无法判断} \end{cases}$$

对于多类问题,可分别计算 $P(\omega_i | \mathbf{x})$ 进行判断,也可分解成多个两类问题根据式(2)计算 $H(\mathbf{x}_i)$ 进行判断。

本工作只讨论两类问题,利用留一法对样品进行Bayes判别分析,分析过程如下:

第1步:将剔除异常值后的实验数据进行标准化;

第2步:设标准化后的数据矩阵 $DATA = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)^T$ ,其中, $\mathbf{x}_i = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ , $N$ 为样品数, $n$ 为元素数目;

第3步:将第 $i$ 号样品的数据从数据矩阵中取出,存入TEST\_DATA,删除DATA中第 $i$ 行数据,存入矩阵CAL\_DATA中;

第4步:分别计算矩阵CAL\_DATA中 $\omega_1$ 和 $\omega_2$ 类的均值和协方差阵;

第5步:按照式(2)计算 $H(\mathbf{x}_i)$ ,并对 $\mathbf{x}_i$ 进行归类;

第6步: $i = i + 1$ ,返回第1步,直到 $i = N$ 为止。

利用Matlab软件进行编程,结果表明,明代样品全部正确归类,南宋-元时期样品有3个样品未能正确归类,全部样品归类的正确率为98.2%。未能将样品全部正确归类的主要原因可能是样品的先验概率和正态分布的假设与样品的实际情况有所差别,还可能是元代和明代在相互交替的过度时期有些龙泉窑瓷器在原料采用和工艺应用上相同。

对用在Bayes分析的实验数据进行主成分分析,提取3个主因子,3个因子的累计方差为80.6%,结果如图1所示。明代和南宋-元时期龙泉窑古瓷的样品点相互重叠,由此可见,这两个时期龙泉窑瓷器胎中的元素组成差别不明显,表明该方法对于区分元素组成差别较大的不同窑口古瓷有较大意义,对于区分元素组成

差别较小的同一窑口不同年代古瓷意义不大。然而, Bayes 判别分析结果表明, 可对绝大部分样品进行正确的归类。这说明, Bayes 判别法在建立古陶瓷年代标准分类器的问题上具有明显的优势, 可发挥重要作用。

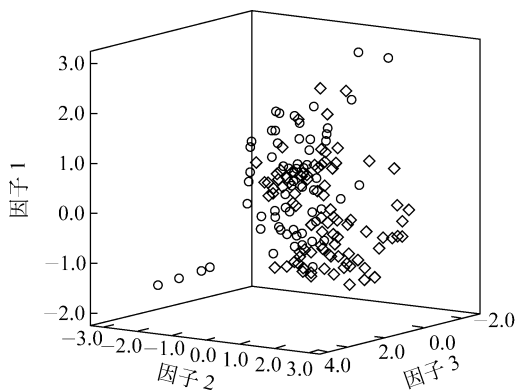


图1 龙泉窑古瓷主成分分析

Fig. 1 Distribution of ancient Longquan celadon samples by principle component analysis

○——明代;◇——南宋-元

## 4 结论

如何实现古陶瓷年代的准确断定是古陶瓷研究领域的重点和难点, 利用中子活化分析方法测定南宋-元和明代龙泉窑古陶瓷胎的元素成分, 并对实验数据进行异常值和正态分布检验, 在基于两个假设的基础上, 应用 Bayes 判别法对古陶瓷样品进行判别归类。结果表明: 明代 69 个古陶瓷样品全部正确归类, 南宋-元时期 96 个古陶瓷样品仅有 3 个未能正确归类, 全部样品归类的正确率为 98.2%。这说明, 中子活化分析和 Bayes 判别法可望在建立古陶瓷年代标准分类器并对古陶瓷进行年代断定的问题上发挥重要作用。对用在 Bayes 分析的实验数

据进行主成分分析, 结果表明, 该方法对于区分元素组成差别较大的不同窑口古瓷有意义, 而对于区分元素组成差别较小的同一窑口不同年代古瓷意义不大。

## 参考文献:

- [1] 张福康. 中国古陶瓷的科学[M]. 上海: 上海人民美术出版社, 2000: 1-11.
- [2] 谢国喜, 冯松林, 冯向前, 等. 北京毛家湾出土古瓷产地的 XRF 分析研究[J]. 核技术, 2007, 30(4): 241-245.  
XIE Guoxi, FENG Songlin, FENG Xiangqian, et al. Study on the provenance of ancient porcelain excavated in Maojiawan ruin by WDXRF analysis [J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(4): 241-245 (in Chinese).
- [3] 谢国喜, 冯松林, 冯向前, 等. 毛家湾出土龙泉釉古瓷产地的微量元素分析研究[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1 222-1 225.  
XIE Guoxi, FENG Songlin, FENG Xiangqian, et al. Trace element analysis for ancient Chinese celadon porcelain excavated from the Maojiawan site[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(9): 1 222-1 225(in Chinese).
- [4] 边肇祺, 张学工. 模式识别[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2000: 9-82.
- [5] 赵慧, 甘仲惟, 肖明. 多变量统计数据中异常值检验方法的探讨[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2003, 32(2): 133-137.  
ZHAO Hui, GAN Zhongwei, XIAO Ming. The method of judging outlier in multivariate statistical data [J]. Journal of Central China Normal University: Natural Sciences, 2003, 32(2): 133-137(in Chinese).
- [6] 高惠璇. 应用多元统计分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 2004: 95-104.