

多种釉色钧官瓷胎原料来源的 质子激发 X 射线荧光分析

李国霞¹, 孙洪巍¹, 赵维娟¹, 高正耀¹, 李融武², 谢建忠¹, 郭敏¹,
赵文军³, 孙新民³, 赵青云³, 承焕生⁴

(1. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450052; 2. 北京师范大学 物理系, 北京 100875;
3. 河南省文物考古研究所, 河南 郑州 450000; 4. 复旦大学 现代物理研究所, 上海 200433)

摘要: 为了解不同釉色钧官瓷胎的原料来源和分类关系, 选取来自 8 种不同釉色钧官瓷的胎样品 50 个, 对这些样品进行质子激发 X 射线荧光分析, 测定每个样品的 9 种化学组分。对这些数据进行模糊聚类分析, 所有钧官瓷胎样品被分为 3 大类。由此可推断, 制作这批钧官瓷胎的原料不是来自于同一批料; 不同类钧官瓷胎的原料来源和成分接近但又有所不同; 当时的窑工采用一批胎料同时烧制各种釉色的瓷器。
关键词: 多种釉色钧官瓷胎; 原料来源; 质子激发 X 射线荧光分析; 模糊聚类分析

中图分类号: O571.55; TQ174.33 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2007)02-0243-05

Proton Induced X-ray Emission Analysis on Source of Raw Materials of Junguan Porcelain Bodies With Various Glaze Colors

LI Guo-xia¹, SUN Hong-wei¹, ZHAO Wei-juan¹, GAO Zheng-yao¹,
LI Rong-wu², XIE Jian-zhong¹, GUO Min¹,
ZHAO Wen-jun³, SUN Xin-min³, ZHAO Qing-yun³, CHENG Huan-sheng⁴
(1. Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;
2. Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;
3. Institute of Cultural Relic and Archaeology, Zhengzhou 450000, China;
4. Research Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: For finding out the source of raw materials and classification relationship of different glaze colors Junguan porcelain bodies, 50 body samples of Junguan porcelain with eight different glaze colors were selected, and nine chemical compositions in the body samples were determined by proton induced X-ray emission (PIXE). The data were analyzed by fuzzy cluster analysis method. The result indicates that all Junguan porcelain bodies are divided into 3 categories, and they might be made from different group of

收稿日期: 2005-10-17; 修回日期: 2006-05-13

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(50432010); 国家自然科学基金资助项目(50572097); 中国科学院核分析技术重点实验室资助项目(K-113); 郑州大学历史文化遗址保护中心资助项目

作者简介: 李国霞(1952—), 女, 河南驻马店人, 教授, 半导体专业

raw materials. The sources of the raw material and the compositions of Junguan porcelain bodies of different category are similar but not the same. It can be concluded that the kiln workers of that time used the same group of raw material to fire the various glaze colored porcelains.

Key words: Junguan porcelain bodies with various glaze colors; raw material source; proton induced X-ray emission; fuzzy cluster analysis

为了解不同釉色钧官瓷胎的原料成分、矿料来源及其之间的分类关系,本工作用质子激发 X 射线荧光分析(PIXE)技术^[1]测量 8 种不同釉色钧官瓷胎样品中的化学组分,将这些 PIXE 数据进行模糊聚类分析^[2,3],以获得有价值的信息。

1 样品的选取

选取由河南省文物考古研究所提供的禹州钧台钧官窑考古编号为 H2T7 的碎片坑的 8 种釉色钧官瓷残片样品 50 个,其中,花釉钧瓷样品 5 个,天蓝釉钧瓷样品 5 个,海蓝釉钧瓷样品 5 个,玫瑰紫釉钧瓷样品 5 个,葡萄紫釉钧瓷样品 5 个,海棠红釉钧瓷样品 5 个,月白釉钧瓷样品 10 个,天青釉钧瓷样品 10 个。

2 PIXE 实验方法及其结果

PIXE 实验在复旦大学现代物理研究所 NEC9SDH-2 串列加速器上进行。利用外束 PIXE 技术测定样品的化学组分含量。初始能量为 3.0 MeV 的质子束经过 7.5 μm Kapton 膜进入空气,继续穿越 10 mm 空气层而到达待测样品。质子束到达样品时能量为 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 eV。对测得的 X 射线能谱采用 GUPIX-96 程序计算,即可算得样品的化学组分($Z > 11$)。用 PIXE 技术测定每个样品的 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 化学组分。所有样品的代号、名称、胎色、胎质和其中的 7 种主量化学组列于表 1。

3 模糊聚类分析方法及其分析结果

3.1 模糊聚类分析方法

模糊聚类分析^[4]是根据模糊数学理论用模

糊矩阵的方法对样品进行分类,每个样品属于且仅属于其中的一类。每个样品可由所含元素的含量或化学组分的含量表示其产地特征。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如下:

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

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,并将数据压缩到 $[0, 1]$ 内。

(1) 平移、标准差变换

$$x'_{ik} = \frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{S_k}$$

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

其中:

$$\bar{x}_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ik}, S_k = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}$$

(2) 平移、极差变换

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

3) 建立模糊相似矩阵

建立模糊相似矩阵,以确定分类结果,有:

$$r_{ij} = 2 \sum_{k=1}^m (x_{ik} \wedge x_{jk}) / \sum_{k=1}^m (x_{ik} + x_{jk}) \quad (3)$$

4) 建立传递闭包

采用平方法计算传递闭包, $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}^2 \rightarrow \mathbf{R}^4 \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{R}^{2^k} \rightarrow \dots$ 经有限次运算后存在 k , 使 $\mathbf{R}^{2^k} = \mathbf{R}^{2^{k+1}}$, 于是 $\mathbf{R}^* = t(\mathbf{R}) = \mathbf{R}^{2^k}$, λ 值由小到大,可以求出截矩阵 \mathbf{R}_λ (λ 称为置信水平或域

表 1 钧官瓷胎样品的 7 种主量化学组成
Table 1 Cases and major chemical composition of bodies of Junguan porcelain

代号	名称	胎色	胎质	器型	w/%						
					Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
J83b	花釉瓷	灰色	致密	仰钟式花盆颈腹片	26.5	65.3	2.46	0.518	0.971	0.023	2.55
J84b	花釉瓷	灰黄	致密	仰钟式花盆颈腹片	27.5	64.3	2.55	0.537	0.919	0.000	2.51
J85b	花釉瓷	灰色	有小孔	仰钟式花盆颈腹片	26.6	65.2	2.29	0.654	0.924	0.022	2.67
J86b	花釉瓷	灰色	致密	仰钟式花盆颈腹片	25.4	66.4	2.37	0.650	0.984	0.023	2.61
J87b	花釉瓷	灰白	疏松	仰钟式花盆颈腹片	27.0	63.9	2.71	0.615	0.987	0.022	2.46
J88b	天蓝釉瓷	灰白	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	26.2	65.4	2.51	0.660	0.895	0.022	2.88
J89b	天蓝釉瓷	灰色	有小孔	仰钟式或孟式花盆腹片	25.9	66.2	2.24	0.658	0.965	0.023	2.61
J90b	天蓝釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.7	64.6	2.38	0.528	0.974	0.022	2.38
J91b	天蓝釉瓷	灰白	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.1	64.8	2.43	0.501	0.883	0.022	2.64
J92b	天蓝釉瓷	灰黄	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	26.8	64.7	2.60	0.632	0.957	0.022	2.73
J93b	海蓝釉瓷	灰黄	有小孔	孟式花盆腹片	26.4	64.7	2.65	0.636	0.856	0.019	3.06
J94b	海蓝釉瓷	灰黄	致密	孟式花盆腹片	25.9	65.0	2.61	0.611	0.990	0.045	3.07
J95b	海蓝釉瓷	灰黄	致密	孟式花盆腹片	26.9	64.7	2.54	0.577	0.899	0.041	2.65
J96b	海蓝釉瓷	灰黄	有小孔	孟式花盆腹片	26.5	64.4	2.67	0.616	0.960	0.044	3.10
J97b	海蓝釉瓷	灰黄	致密	孟式花盆腹片	26.0	65.4	2.58	0.586	0.873	0.023	2.99
J98b	玫瑰紫釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	25.7	66.1	2.49	0.644	0.915	0.023	2.61
J99b	玫瑰紫釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	25.6	0.0	2.19	0.520	1.020	0.024	2.82
J100b	玫瑰紫釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	26.0	66.0	2.37	0.608	0.986	0.022	2.72
J101b	玫瑰紫釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.2	64.8	2.63	0.612	0.934	0.023	2.83
J102b	玫瑰紫釉瓷	灰白	疏松	仰钟式或孟式花盆腹片	26.8	65.1	2.45	0.543	0.972	0.023	2.73
J103b	葡萄紫釉瓷	灰黄	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.1	64.9	2.55	0.549	0.939	0.000	2.63
J104b	葡萄紫釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	26.0	66.2	2.32	0.594	0.944	0.023	2.63
J105b	葡萄紫釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	25.8	65.7	2.48	0.601	1.020	0.023	3.07
J106b	葡萄紫釉瓷	深灰	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	26.2	66.2	2.38	0.549	0.995	0.022	2.39
J107b	葡萄紫釉瓷	灰白	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.9	64.0	2.69	0.453	0.956	0.016	2.33
J108b	海棠红釉瓷	灰色	有小孔	仰钟式或孟式花盆腹片	25.9	65.5	2.72	0.571	1.040	0.021	2.43
J109b	海棠红釉瓷	灰色	有小孔	仰钟式或孟式花盆腹片	26.5	65.2	2.36	0.663	0.982	0.021	2.67
J110b	海棠红釉瓷	灰色	有小孔	仰钟式或孟式花盆腹片	25.6	66.0	2.32	0.689	0.971	0.021	2.81
J111b	海棠红釉瓷	灰黄	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.8	64.1	2.48	0.58	0.978	0.020	2.53
J112b	海棠红釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	26.3	66.0	2.30	0.552	0.933	0.021	2.73
J113b	月白釉瓷	灰白	致密	仰钟式或孟式花盆腹片	27.2	65.1	2.53	0.482	0.949	0.019	2.21
J114b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	27.3	65.0	2.38	0.493	1.060	0.023	2.24
J115b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.6	66.6	2.51	0.539	1.050	0.023	2.40
J116b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	27.0	65.4	2.48	0.496	0.977	0.023	2.18
J117b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	26.2	65.9	2.57	0.514	0.904	0.023	2.25
J118b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	26.8	65.6	2.40	0.539	0.993	0.000	2.13
J119b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.8	66.0	2.22	0.594	0.945	0.023	2.52
J120b	月白釉瓷	深灰	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	26.6	65.4	2.37	0.585	0.987	0.022	2.56
J121b	月白釉瓷	灰白	有小孔	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.9	66.3	2.30	0.635	0.969	0.023	2.49
J122b	月白釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	27.0	65.2	2.49	0.466	0.965	0.000	2.26
J123b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.8	66.3	2.20	0.883	1.020	0.023	2.58
J124b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.8	65.5	2.66	0.610	0.934	0.040	2.85
J125b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.7	66.4	2.29	0.465	1.060	0.000	2.45
J126b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	24.9	66.7	2.52	0.694	0.934	0.021	2.58
J127b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	25.8	66.4	2.39	0.587	1.010	0.022	2.54
J128b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	27.6	64.6	2.37	0.563	0.956	0.020	2.39
J129b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	27.4	64.1	2.72	0.608	0.921	0.000	2.94
J130b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	26.9	65.7	2.42	0.543	0.990	0.015	2.33
J131b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	27.0	65.3	2.28	0.470	0.993	0.000	2.14
J132b	天青釉瓷	灰色	致密	仰钟式或孟式花盆口腹片	24.9	66.4	3.19	0.805	0.884	0.020	2.40

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 , 其公式如下:

$$F = \frac{\sum_{j=1}^r n_j \|\bar{x}^{(j)} - \bar{x}\|^2 / (r-1)}{\sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^{n_j} \|x^{(j)} - \bar{x}^{(j)}\|^2 / (n-r)} \quad (4)$$

式中: \bar{x} 为总体样品的中心向量, r 为对应 λ 值的分类数, 第 j 类的样品数为 n_j , 第 j 类的样品

记为 $x_1^{(j)}, x_2^{(j)}, \dots, x_n^{(j)}$, 第 j 类的聚类中心向量 $\bar{x}^{(j)} = \{\bar{x}_1^{(j)}, \bar{x}_2^{(j)}, \dots, \bar{x}_n^{(j)}\}$, 其中 $\bar{x}_k^{(j)}$ 为第 k 个特征的平均值, F 值最大时所对应的 λ 为最佳阈值。以上分类过程是利用自编程序在计算机上完成。

3.2 模糊聚类分析结果

把用 PIXE 方法测得的每个钧官瓷胎样品的 9 种化学组分含量, 用模糊聚类分析法进行归类分析, 得到如图 1 所示的动态模糊聚类分

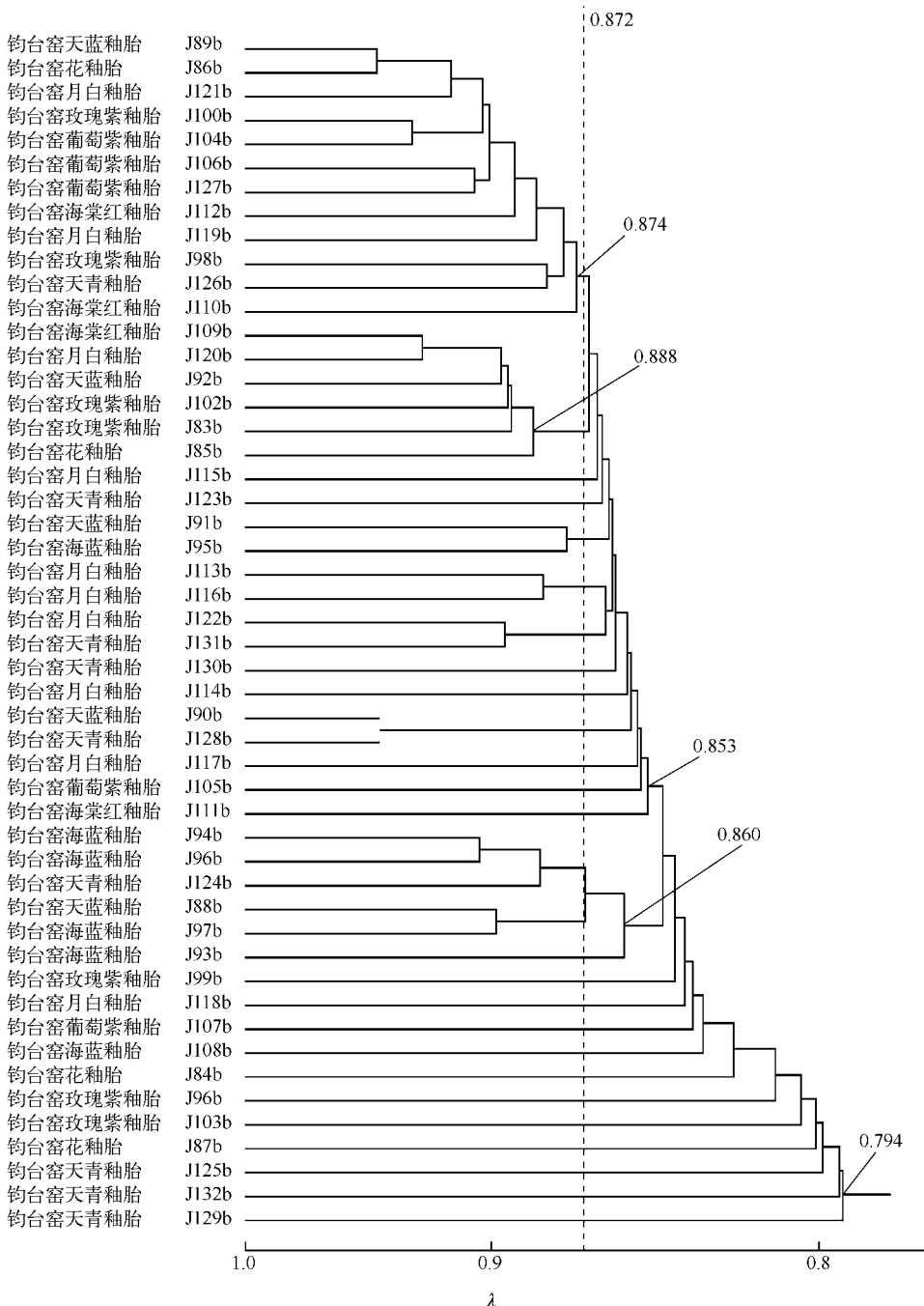


图 1 钧官瓷胎的动态模糊聚类分析图

Fig. 1 Trend fuzzy cluster diagram of bodies of Junguan porcelain

析图。由图可知,样品的分类情况与阈值 λ 有关。对应于不同的 λ 值,分类情况不同。但这些不同的分类都有其实际的意义。参考理论值将最佳阈值定为 0.872。这时,样品大体上可以分为以下 3 大类。

第 1 类,从 J89b 到 J110b,共 12 个样品。在这一类样品中,包括天蓝、花釉、月白、玫瑰紫、葡萄紫、天青、海棠红等 7 种釉色瓷器的胎,当 $\lambda=0.874$ 时,这 12 个样品聚为同类。这表明,这些瓷胎样品的原料来源接近。

第 2 类,从 J109b 到 J111b,共 21 个样品。这类样品瓷器釉色包括海棠红、月白、天蓝、玫瑰紫、花釉、天青、海蓝、葡萄紫,当 $\lambda=0.853$ 时它们聚为同类,这些样品的原料来源比较接近。在这一类样品中,从 J109b 到 J85b 的 6 个样品关系相对更为密切,在 $\lambda=0.888$ 时,这 6 个样品就聚为同类,它们的原料来源相对更为接近。

第 3 类,从 J94b 到 J129b,共 17 个样品。在这类样品中,包括海蓝、天青、天蓝、玫瑰紫、月白、葡萄紫、海棠红、花釉等 8 种釉色瓷器的胎。在这类样品中,从 J94b 到 J93b 的 6 个样品关系相对比较密切,当 $\lambda=0.860$ 时,这 6 个样品就聚为同类,它们的原料来源相对更为接近。

当 $\lambda=0.794$ 时,以上所有钧官瓷胎样品全部聚为同类。这表明,制作所有这些钧官瓷胎样品的胎料来源和成分是接近的。

4 结果与讨论

古时候由于交通不便,制作陶瓷多是就地取材^[5],禹州地区粘土矿产分布凌乱,古代窑工只能在窑址附近寻找他们认为合用的原料。所有钧官瓷胎分为 3 类表明,这些样品的胎料来源有所不同,但相邻地域的粘土矿成矿背景或成矿条件相似,这就使得所分析的钧官瓷胎样品原料成分和来源不完全相同但接近。

对于所分析的样品,综合以上的分析结果,得出如下结论:1) 由钧官瓷胎样品分为 3 大类的情况,说明它们所用的制胎原料有所不同,据

此可推断制作这批钧官瓷胎的原料不是来自同一批胎料;2) 由全部钧官瓷胎样品聚为同类的 λ 值为 0.794 表明,不同类钧官瓷胎的原料来源和成分尽管有所不同但比较接近;3) 由每类钧官瓷胎样品来自于多种釉色瓷器的情况可推断,当时窑工采用同一批料同时烧制各种釉色的瓷器。

正确鉴别钧官瓷和提高仿古钧瓷的质量是科技界和考古界研究的热点。以上所做的 PIXE 实验数据和分析结果可为无损鉴别钧官瓷和研制高质量的仿古钧瓷提供科学依据。

参考文献:

- [1] 承焕生,张正权,要华. 应用 PIXE 和多元统计方法鉴别成化青花瓷[J]. 复旦学报(自然科学版), 2001,40(1): 95-98.
CHENG Huansheng, ZHANG Zhengquan, YAO Hua. The identification of Chenghua white and blue porcelain by using PIXE and multivariate statistical analysis[J]. Journal of Fudan University, 2001,40(1): 95-98(in Chinese).
- [2] 高正耀,王杰,陈松华,等. 用中子活化分析研究古汝瓷起源[J]. 原子能科学技术, 1997,31(4): 360-364.
GAO Zhengyao, WANG Jie, CHEN Songhua, et al. The provenance investigation on ancient Chinese Ru porcelains by NAA[J]. At Energy Sci Technol, 1997,31(4): 360-364(in Chinese).
- [3] 李国霞,赵维娟,李融武,等. 古耀州瓷胎起源的模糊聚类分析[J]. 科学通报, 2002, 47(23): 1 781-1 783.
LI Guoxia, ZHAO Weijuan, LI Rongwu, et al. Fuzzy cluster analysis of the provenance of ancient Yaozhou porcelain body[J]. Chinese Science Bulletin, 2002,47(23): 1 781-1 783(in Chinese).
- [4] 谌红. 模糊数学在国民经济中的应用[M]. 武汉:华中理工大学出版社, 1994:97-148.
- [5] 李家治. 中国科学技术史(陶瓷篇)[M]. 北京:科学出版社, 1998:425-431.