

文章编号: 1007- 4627(2000)04-0248-03

# 中子活化分析在古陶瓷原料产地研究中的应用\*

李国霞<sup>1</sup>, 赵维娟<sup>1</sup>, 高正耀<sup>1</sup>, 李融武<sup>2</sup>, 谢建忠<sup>1</sup>, 吴晓力<sup>3</sup>  
姚桂芳<sup>3</sup>, 黄忠祥<sup>4</sup>, 贾秀琴<sup>4</sup>, 韩松<sup>4</sup>

(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 杭州市文物考古研究所, 浙江 杭州 310008;

4 中国科学院高能物理研究所, 北京 100080)

摘要: 介绍了用中子活化分析方法测量古陶瓷和仿古陶瓷中的微量元素, 通过对这些测量数据进行模糊聚类分析, 可以确定这些古陶瓷和仿古陶瓷的材料来源, 寻找提高仿古陶瓷质量的途径.

关键词: 中子活化分析; 古陶瓷和仿古陶瓷; 模糊聚类

中图分类号: TL99

文献标识码: A

## 1 引言

研制仿古陶瓷, 不但要做到形似, 更要做到神似、质似, 即仿古陶瓷的原料来源、烧制条件都应古陶瓷一致, 这样才能得到高质量的仿古陶瓷. 用化学成份分析来研究古陶瓷的原料来源, 由于配方的变化和风化效应的影响, 往往会很困难. 陶瓷器中的微量元素, 不管是古代还是现代都是人工不能控制的, 它反映了原料产地的特征. 用中子活化分析(NAA)可以同时测定样品内几十种微量元素,

所以 NAA 是古陶瓷原料来源研究的有效手段.

## 2 陶瓷样品的选择

分析中选取杭州乌龟山官窑遗址样品 28 个, 其中釉样品 19 个、胎样品 9 个. 瓷釉样品中粉青釉 9 个、灰青釉 8 个、米黄釉 2 个. 在这些样品中, 大多数是南宋官窑产品, 仅少数为官窑前后的民窑产品<sup>[1]</sup>. 这些样品的烧制工艺不同, 釉色不同, 有薄胎薄釉、薄胎厚釉、多次施釉等不同情况. 此外还

表 1 分析样品情况

序号	名称	出土地点	特征
9, 11, 13, 17, 20, 25, 27, 31, 33	官瓷瓷胎	杭州乌龟山官窑遗址	深灰色
5, 23, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 35	粉青官瓷瓷釉	杭州乌龟山官窑遗址	粉青色, 有细裂纹
7, 19	米黄官瓷瓷釉	杭州乌龟山官窑遗址	米黄色, 有细裂纹
6, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 29	灰青官瓷瓷釉	杭州乌龟山官窑遗址	灰青色, 有细裂纹
1	官窑原始原料	杭州官窑遗址缸内	灰白色, 有黄色斑点
2	官窑原始原料	杭州官窑遗址练泥池内	土黄色, 颗粒大
3	紫金土	杭州乌龟山官窑遗址	紫灰色, 质疏松, 粒度大
4, 21	现代仿官瓷釉	杭州市官窑遗厂	粉青色, 有少量细裂纹
8, 22	现代仿官瓷胎	杭州市官窑厂	浅灰色, 质坚硬

\* 收稿日期: 2000-01-11

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59872032); 中国科学院核分析技术联合开放实验室(99B006); 河南省科委资助项目(004051500)

作者简介: 李国霞(1952-), 女(汉族), 河南驻马店人, 副教授, 从事核物理及核技术应用研究.

包括有尚存疑义的遗址中缸内的原始原料(1<sup>#</sup>)和练泥池内的原始原料(2<sup>#</sup>)以及官窑遗址所在地的紫金土(3<sup>#</sup>)。为了进行比较,又选取了现代仿官窑瓷器釉、胎样品各2个。对于研究古代官窑瓷器的原料来源问题,这35个样品有一定的代表性。所有官窑样品都是由杭州市文物考古研究所和杭州市官窑博物馆提供的。样品的序号、名称、出土地点和特征如表1。

### 3 中子活化分析实验和结果

实验中用切割和研磨方法仔细地将古官窑瓷器和现代仿官窑瓷器等残片的釉和胎分开,在显微镜下观察时釉上不能有胎,胎上不能有釉,否则获得的NAA数据将无代表性。将研成粉末的、一定量的样品和标准一同放入中国原子能科学研究院的重水反应堆中辐照8 h,中子通量为 $3 \times 10^{13} - 7 \times 10^{13} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。标准有3个,一个是中科院高能所研制的混标,另外两个是中国地质矿产部研制的标准参考物。经辐照的样品冷却7-8 d后进行第一次 $\gamma$ 射线强度测量,冷却15-20 d后进行第二次 $\gamma$ 射线强度测量,用高纯锗多道 $\gamma$ 谱仪测量 $\gamma$ 射线强度。利用中子活化分析相对法、多能峰和多标准平均法测定元素含量,其NAA数据的置信水平为90%。测得每个样品的36种元素的含量,其中稀土元素11种:La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu;其它元素25种:Na, K, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Au, Th, U。这些元素中,Gd, Ho和Tm的含量是插值得到的;Mn, As, Mo, W, Ag和Au的半衰期较短,在第一次测量中得到这些元素含量的极限值。因为样品中Ni含量极少,所以其含量也是极限值。

### 4 模糊聚类分析过程

模糊聚类分析<sup>[2, 3]</sup>是用模糊矩阵的方法建立概念、发现规律和建立模型的一种方法。用模糊聚类分析方法将35个样品分成若干类,每个样品属于且仅属于其中的一类。其过程如下:(1)根据35个样品的36种元素含量建立原始数据矩阵;(2)用平移、标准差变换法将数据标准化;(3)用平方法计算传递闭包;(4)确定 $\lambda$ ( $\lambda$ 称置信水平或最佳阈值)。确

定 $\lambda$ 值有以下两种方法:一种是根据实际需要和经验确定阈值 $\lambda$ ,另一种是由 $F$ 统计量确定 $\lambda$ 最佳值。对应于最大 $F$ 值的阈值 $\lambda$ 为最佳值。

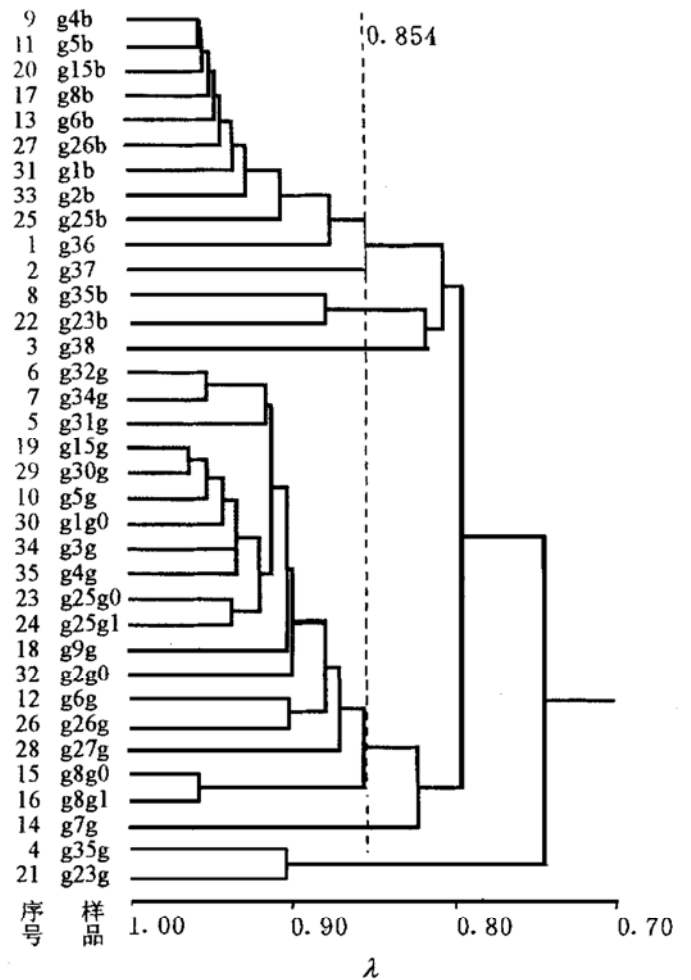


图1 杭州乌龟山官窑遗址样品的动态聚类图

通过自编程序计算分类,得到如图1所示的35个样品的动态聚类分析图。图中样品名称的第一个字母g表示官瓷,后面的数字表示样品编号,第三个字母如为b表示是胎样品,如为g表示是釉样品;g25g0表示是样品g25釉的外表面,g25g1表示是样品g25釉的内表面,其余类似。当阈值 $\lambda$ 取0.854时,样品分为6类。

第一类为古官瓷胎,包括所有的古官瓷胎样品。值得注意的是遗址中缸内原料(1<sup>#</sup>)和练泥池内原料(2<sup>#</sup>)归入了第一类,但与官瓷胎关系略远。

第二类为现代仿官瓷胎(8<sup>#</sup>和22<sup>#</sup>),它们与古官瓷胎料关系较疏远,二者的产地不同。

第三类为紫金土(3<sup>#</sup>),它与胎较接近,与釉相差甚远。

第四类为古官瓷釉,包括粉青、灰青、米黄色釉的18个样品。这些风格各异,不同釉色的瓷釉原料的来源是相同的。

第五类为14<sup>#</sup>古官瓷釉。这个样品与第一类关

系较疏远, 这可能是制备样品时釉和胎没有严格分开. 当阈值  $\lambda = 0.82$  时, 14<sup>#</sup> 就归入第四类.

第六类为现代仿古瓷釉(4<sup>#</sup> 和 21<sup>#</sup>), 它们与官窑遗址的各种釉料的关系相距甚远.

## 5 结论

由以上分析可得到如下结论:

(1) 古官窑瓷器的釉料和胎料产地不同, 烧制年代、工艺和釉色不同的古官窑瓷釉为一类, 而胎为另一类. 这说明南宋官窑有着长期稳定的釉料产地和胎料产地.

(2) 遗址中的原始原料, 曾有学者认为遗址中缸内的原料(1<sup>#</sup>) 为南宋官窑瓷器釉料, 练泥池内的原料(2<sup>#</sup>) 为胎料, 紫金土(3<sup>#</sup>) 为胎料. 实验结果并不完全肯定这种说法. 最大的可能是遗址缸内原料中掺入了附近泥土. 实验结果表明, 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 原料和

紫金土既不同于古官瓷的釉料, 又不同于胎料, 只能说比较接近于胎料.

(3) 现代仿官窑瓷器的釉料和胎料产地不同, 而且与古官窑瓷器也不同.

从以上分析可知, 采用 NAA 技术可以同时测定样品内的几十种微量元素, 对样品分类结果全面而清晰. 与其它技术相比, 其在古陶瓷原料来源研究方面具有独特的优势.

总之, 中子活化分析的数据对于研制仿古瓷器是非常有用的. 首先应当利用 NAA 数据确定仿古瓷器的原料来源是否与古瓷的原料来源相同, 然后确定适当的、类似于古窑的烧制条件, 这是研制高质量仿古陶瓷的基本依据. 如果仿古陶瓷的原料来源明显不同于相应古陶瓷原料来源, 那么研制仿古瓷势必会遇到很大困难.

## 参 考 文 献:

- [1] 姚桂芳. 略谈杭州乌龟山南宋官窑的烧造年代及其来龙去脉 [C]. 古陶瓷科学技术国际讨论会论文集, 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992, 389–393.
- [2] 苗建民, 汪安, 陆寿麟等. 古陶瓷中痕量元素模糊聚类分析

[J]. 科学通报, 1993, 4: 379–381.

- [3] 谌红. 模糊数学在国民经济的应用 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1984, 97–148.

## Application of Neutron Activation Analysis in Study of Ancient Ceramics<sup>\*</sup>

LI Guo-xia<sup>1</sup>, ZHAO Wei-juan<sup>1</sup>, GAO Zheng-yao<sup>1</sup>, LI Rong-wu<sup>2</sup>, XIE Jian-zhong<sup>1</sup>,  
WU Xiao-li<sup>3</sup>, YAO Gui-fang<sup>3</sup>, HUANG Zhong-xiang<sup>4</sup>, JIA Xiu-qin<sup>4</sup>, HAN Song<sup>4</sup>

(1 Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2 Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

3 Hangzhou Institute of Archaeology and Cultural Relics, Hangzhou 310008, China;

4 Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Trace-elements in ancient ceramics and imitative ancient ceramics were determined by neutron activation analysis (NAA). The NAA data are then analyzed by fuzzy cluster method and the trend cluster diagram is obtained. The raw material sources of ancient ceramics and imitative ancient ceramics are determined. The path for improving quality of imitative ancient ceramics is found.

**Key words:** neutron activation analysis; ancient ceramics imitative ancient ceramics; fuzzy cluster

\* **Foundation item:** NSFC (59872032); Joint and Open Laboratory for Nuclear Analysis Technics of the Chinese Academy of Sciences (99B006); Henan Commission of Science and Technology (004051500)