

文章编号: 1007-4627(2007)04-0284-05

用 NAA 研究清凉寺窑和张公巷窑青瓷胎的原料特征及来源*

吴占军¹, 赵维娟^{1, #}, 鲁晓珂¹, 孙新民², 李国霞¹, 郭敏¹, 谢建忠¹,
邱霞¹, 冯松林³, 郭木森²

(1 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052;

2 河南省文物考古研究所, 河南 郑州 450004;

3 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 为研究清凉寺窑汝瓷胎和张公巷窑青瓷胎的原料特征及来源, 选取 37 个清凉寺窑汝瓷胎样品(32 个汝官瓷胎和 5 个汝民瓷胎)、32 个张公巷窑青瓷胎样品以及 14 个岩石样品, 用中子活化分析(NAA)方法测得每个样品中的 23 种元素含量; 使用散布分析及主成分分析方法处理 NAA 数据。结果表明: 元素 Fe, Ce, Ba, Ta, Th, La, Sm 和 Cr 可作为区分汝官瓷胎和张公巷窑青瓷胎原料产地的指纹元素; 汝官瓷胎原料产地较集中, 来源相对稳定; 清凉寺窑汝民瓷胎产地与汝官瓷基本相同, 均为就地取材; 张公巷窑青瓷胎原料产地较为分散, 与汝官瓷不同, 但二者距离相近。

关键词: 清凉寺窑; 张公巷窑; 中子活化分析; 主成分分析; 散布分析

中图分类号: O571; TQ174.1⁺8; K876.3

文献标识码: A

1 引言

宋代是我国青瓷发展的鼎盛时期, 窑口遍布全国各地, 汝窑和官窑即为其中的杰出代表。汝官窑自南宋失传至今, 已近千年。北宋官窑即汴京官窑, 以北宋徽宗设窑于汴京(即今开封)而得名, 由于各种原因窑址长期未找到^[1]。因此, 有关汝官窑和北宋官窑的问题备受世人关注。直到 2000 年, 河南省文物考古研究所先后 6 次对清凉寺窑址发掘, 发现中心烧造区, 才确定其为汝官窑。2000 年又在汝州市张公巷发现一窑址, 发现它可能同时与汝官窑及北宋官窑存在某种联系^[2], 部分研究者认为张公巷窑即为北宋官窑^[3], 但仍有争议。目前关于张公巷窑的性质及其与汝官窑之间的关系, 尚未定论。

地球化学理论指出, 矿物总是带着其出处的特征信息, 如微量元素和痕量元素等, 采用“微量元素指示剂法”通过对这些特征信息的甄别与鉴定, 可以用于古代名瓷的真伪鉴定和陶瓷产地的判别^[4-6]。以往, 我们用质子激发 X 射线荧光分析

(PIXE)对汝官瓷胎和张公巷窑青瓷胎的主量化学组成进行了初步研究^[7, 8]。为进一步揭示其原料特征及来源, 用中子活化分析(NAA)测试清凉寺窑和张公巷窑青瓷胎样品, 及取自以上两窑附近的矿物样品的微量及痕量元素含量; 采用散布分析与主成分分析研究部分元素的分布规律, 探讨了两窑之间的关系。该研究将为两窑产品的科学鉴定, 真品与赝品的甄别以及提高仿古瓷质量提供科学依据。

2 实验样品与方法

2.1 古陶瓷样品的选取与制备

选取清凉寺汝官瓷胎 32 个, 汝民瓷胎 5 个及张公巷窑青瓷胎 32 个。这些样品均从河南省文物考古研究所获得, 其来源准确可靠且具有代表性。将选定的瓷片用切割和研磨的方法将胎和釉完全分离。对胎表面进行清洗处理, 确保无污染。自然风干, 用玛瑙研钵将胎研成粉末, 称重编号后, 装在铝箔中, 以备实验照射用。

* 收稿日期: 2007-03-29; 修改日期: 2007-07-13

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572097); 河南省杰出青年基金资助项目(0612000300); 河南省自然科学基金资助项目(0511013900); 河南省教育厅自然科学项目(200510459008); 河南省中青年骨干教师基金资助项目

作者简介: 吴占军(1980-), 男(汉族), 河南新郑人, 硕士研究生, 从事核技术应用研究。

通讯联系人: 赵维娟, E-mail: zwj@zzu.edu.cn

2.2 矿物原料样品的采集与制备

为获得更为明确、具体的产地信息,分别从河南省宝丰清凉寺及汝州市周围附近采集矿物原料数份。自然风干,剔除杂物后,从每份中取出部分原

料,送入大约为1260℃的液化气窑炉中烧制,与古陶瓷做对比研究。将烧制品及矿物原料遵照上述方法制得14个实验样品。胎和矿物样品的基本情况如表1所示。

表1 胎及矿物样品的序号、编号、名称及窑址(或采样地点)*

| 样品序号 | 编号 | 名称 | 窑址(或采样点) |
|-------|--|------|----------|
| 1—8 | R601, R602, R603, R605, R606, R607, R608, R609 | 青瓷胎 | 张公巷 |
| 9—16 | R622, R625, R626, R631, R640, R648, R655, R660 | 青瓷胎 | 张公巷 |
| 17—24 | R662, R665, R676, R678, R679, R680, R681, R682 | 青瓷胎 | 张公巷 |
| 25—32 | R683, R696, R697, R698, R704, R705, R706, R713 | 青瓷胎 | 张公巷 |
| 33—40 | R39, R40, R41, R42, R43, R44, R47, R330 | 汝官瓷胎 | 清凉寺 |
| 41—48 | R332, R333, R334, R338, R339, R356, R367, R380 | 汝官瓷胎 | 清凉寺 |
| 49—56 | R381, R382, R384, R385, R387, R388, R389, R390 | 汝官瓷胎 | 清凉寺 |
| 57—64 | R392, R393, R394, R399, R400, R401, R402, R403 | 汝官瓷胎 | 清凉寺 |
| 65—69 | R33, R685, R688, R690, R693 | 汝民瓷胎 | 清凉寺 |
| 70—77 | W7, W18, W27, W42, W43, W44, W45, W48 | 矿物样品 | 清凉寺及汝州附近 |
| 78—83 | S7, S18, S42, S43, S44, S45 | 矿物样品 | 同上 |

* W表示未烧矿物样品, S表示烧制矿物样品。

2.3 实验方法

将待分析样品与标准样品及参考物质一同装入照射筒内,送入中国原子能科学研究院重水反应堆照射,进行NAA实验。标准样品为中国科学院高能物理研究所研制的多元素混合标准,用于元素含量的测定;两个参考物质为国家一级标准物质GBW07104(岩石)和GBW07406(土壤),作为分析质量控制用于检测待分析样品之间可能存在的系统误差。在中子注量率为 $3 \times 10^{13} \sim 7 \times 10^{13}$ neutrons/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)的条件下,辐照8h。照射过的样品,冷却7—8d后,用中国科学院高能物理研究所的高纯锗多道 γ 谱仪进行第一次 γ 强度测量;15—20d后,再进行第二次测量。两次分别测试中等寿命核素(La, Sm和U)及长寿命核素(Ce, Nd, Eu, Th, Yb, Lu, Hf, Ta, Tb, Se, Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Zr, Ba, Sr, Cs和Sb)^[9, 10]的含量。

测量后的样品,经过 γ 谱分析程序处理,与标准进行比较,即可计算出试样中各待测元素的含量(由于篇幅所限,数据未予列出)。NAA数据的置信水平为90%,单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

3 结果和讨论

3.1 单元素含量散布分析

为获得较为直观的原料特征信息,对样品中所有元素含量进行散布分析。若绝大多数样品的某元

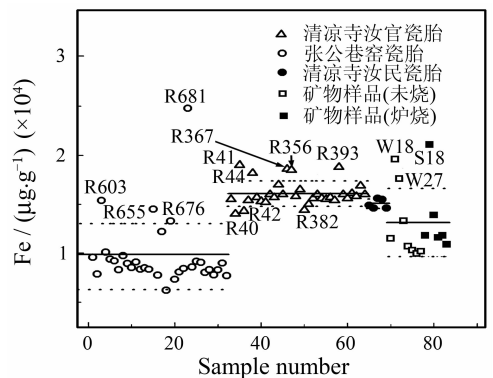


图1 胎样品Fe含量散布图

素含量在 $\alpha - \delta$ 与 $\alpha + \delta$ 之间,则认为该元素为能反映其原料产地特征的指纹元素^[11]。其中, α 为算术平均值, δ 为标准误差。经过计算分析发现:La, Sm, Ce, Nd, Eu和Cr为反映汝官瓷胎产地特征的指纹元素;La, Sm, Ce, Eu和Fe为反映张公巷窑

青瓷胎产地特征的指纹元素。其中,各样品的 Fe 元素含量散布结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,汝官瓷胎、张公巷窑青瓷胎及岩石样品中,大多数样品的 Fe 含量分布于 $\alpha - \delta$ 与 $\alpha + \delta$ 之间,且汝官瓷胎与汝民瓷胎的 Fe 含量显著高于张公巷窑青瓷胎,略高于岩石样品,这是张公巷窑青瓷胎比汝瓷胎颜色白的原因之一。以样品序号为横坐标,任意一种指纹元素含量为纵坐标均可做出类似的一维散布图。经分析可知,清凉寺汝瓷胎、张公巷窑青瓷胎和岩石样品中, La, Sm, Ce, Nd 和 Eu 含量相近,这些均为能反映其原料产地特征的稀土元素^[12]。由此可以推测宝丰清凉寺和汝州张公巷地区的天然矿藏条件相近,清凉寺汝瓷胎与张公巷窑青瓷胎很可能均为就地取材烧制而成;清凉寺汝瓷胎 Cr 和 Ba 含量较高, Ta 和 Th 含量较低,而张公巷窑青瓷胎的情况与之相反。

3.2 二元素含量散布分析

各样品的 Ba-Cr 元素含量二维散布结果如图 2 所示。选择任意两种指纹元素的含量分别为横坐标和纵坐标,都可绘制类似散布图。由图 2 可见, Ba 和 Cr 元素在同类样品中基本上分布在狭窄的范围内,即离差小;非同类样品分布范围明显不同,即离差大。汝官瓷胎 Cr 含量显著高于张公巷窑青瓷,

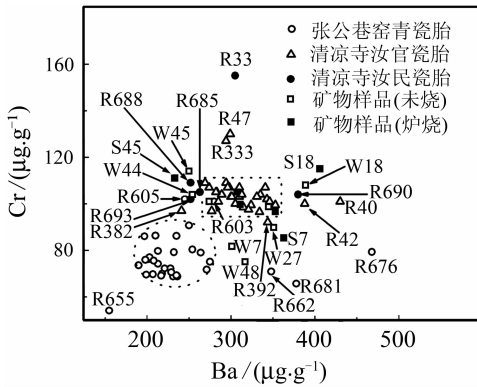


图 2 胎样品 Ba-Cr 含量散布图

Ba 含量略高于张公巷窑青瓷胎,基本上可把二者区分开来。这种使样品类内离差小而样品间离差大的元素即可作为区分汝官瓷与张公巷窑青瓷胎原料产地的特征元素^[12, 13]。经过分析,区分二者的特征元素有 Fe, Cr, Ba, Ta, Th, La, Sm 和 Ce。同时发现,岩石样品经炉火高温烧制,部分样品的某些元素含量降低,另一部分增高,这与不同样品中某些

元素烧失量不均有关,但总体差异不是很大。

3.3 主成分分析

为从庞大复杂的数据中找出其内在关系和规律,运用主成分分析对所有样品进行排序和归类。主成分分析即通过对多元数据的降维处理,用少数几个综合变量(即主成分,每个主成分均为全部原始变量的线性组合)来描述实体的属性,同时降维过程中信息量(即总方差)的损失尽可能少。经过分析,选取 La, Sm, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, Sc, Hf, Ta, Th, Se, Fe, Co, Rb, Ba, Cr 和 Zr 共 19 种元素作为统计分析的特征指标,对所有样品的 NAA 数据进行主成分分析,从中提取前 3 个主成分 PC1, PC2 和 PC3, 方差累积贡献为 78.1%, 即前 3 个主成分保留了原始数据 78.1% 的信息量。样品采样适宜度为 0.771, 样品主成分分析结果如图 3(绕 z 轴顺时针旋转 95°) 所示。

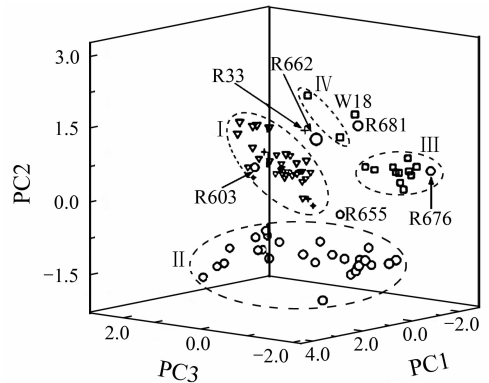


图 3 胎样品主成分分析结果

○ 张公巷窑青瓷胎; ▽ 汝官瓷胎; + 清凉寺汝民瓷胎; □ 矿物样品。

由图 3 可知,汝官瓷胎样品集中位于区域 I 中。除 R33 外,其它所有汝民瓷胎样品亦位于区域 I 中,说明汝民瓷胎与汝官瓷胎化学组成相同或相似。张公巷窑青瓷胎样品分布比较分散,大部分样品(约 84.4%)位于区域 II 中,但分布距汝瓷不远,而 R603 则位于区域 I 中;另一少部分样品(约 12.5%) R655, R676, R681 和 R662 各自为一类,与其它张公巷窑青瓷胎相距较远,说明它们之间化学组成差异较大。岩石样品亦分成两部分,多数位于区域 III 中,与汝官瓷、汝民瓷及张公巷青瓷胎关系稍远,该部分样品同时包含有 R676, 据此可以反推,张公巷窑青瓷部分原料可能取自该处;另一部

分样品 S18 和 W27 散布于区域Ⅳ中,位于区域Ⅰ边缘,这些样品与汝瓷关系较近,汝官瓷胎的原料很可能取自该处。二者并未聚于一体,估计为其时代特征的反映^[14],很有可能是由于时代变迁、地层变换、地表化学元素随之迁移、聚集和循环的缘故^[4,5]。

4 结论

(1) La, Sm, Ce, Nd, Eu 和 Cr 为反映汝官瓷胎原料特征的指纹元素; La, Sm, Ce, Eu 和 Fe 为反映张公巷窑青瓷胎原料特征的指纹元素; Fe, Ce, Ba, Ta, Th, La, Sm 和 Cr 为区分汝瓷与张公巷窑青瓷胎原料产地的特征元素。

(2) 清凉寺汝瓷胎与张公巷窑青瓷胎中稀土元素 La, Sm, Ce 和 Nd 含量相近;前者 Fe, Cr 和 Ba 含量显著高于后者,而 Ta 和 Th 含量显著低于后者。

(3) 汝官瓷胎原料产地比较集中,来源相对稳定;清凉寺汝民瓷胎原料产地与汝官瓷胎基本相同,均为就地取材;其原料很可能与样品 S18 及 W27 取自同处。张公巷窑青瓷胎原料与汝官瓷胎不同,取料区域较为分散,但部分采料区域与汝官瓷有重叠。

(4) 年代变换,元素随之迁移,地壳中化学元素的分布在时间和空间上存在不均匀性。烧制高质量的仿古瓷,采集原料不仅须找到古人取料的具体区域,还需找到当时年代的矿源地层。仿制品与真品在化学成分上仍具有一定差异,留有时代烙印。

参考文献 (References):

- [1] Feng Xianming. Chinese Ceramics. Shanghai: Shanghai Ancient Books Press, 1994, 389—390 (in Chinese).
(冯先铭. 中国陶瓷. 上海: 上海古籍出版社, 1994, 389—390.)
- [2] Wang Qingzheng. Communication of the Ancient Ceramics Research Society of China, 2001, 53: 24 (in Chinese).
(汪庆正. 中国古陶瓷研究会通讯, 2001, 53: 24.)
- [3] Guo Musen. Study on Chinese Ancient Ceramics, 2001, 7: 7 (in Chinese).
(郭木森. 中国古陶瓷研究, 2001, 7: 7.)
- [4] Xing Guangxi, Zhu Jianguo. Chemistry of Minor Element and Rare-earth Element of Soil. Beijing: Science Press, 2003, 1, 2, 22, 23 (in Chinese).
(邢光熹, 朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学. 北京: 科学出版社, 2003: 1, 2, 22, 23.)
- [5] Geological Department of Nanjing University. Geochemistry. Beijing: Science Press, 1979, 6, 120, 197, 198 (in Chinese).
(南京大学地质系. 地球化学. 北京: 科学出版社, 1979, 6, 120, 197, 198.)
- [6] Chen Jianli. Culture Heritages Central China, 2000, (1): 51 (in Chinese).
(陈建立. 中原文物, 2000, (1): 51.)
- [7] Qiu Xia, Zhao Weijuan, Li Guoxia, et al. Nuclear Physics Review, 2006, 23(3): 304 (in Chinese).
(邱霞, 赵维娟, 李国霞等. 原子核物理评论, 2006, 23(3): 304.)
- [8] Zhao Weijuan, Guo Min, Xie Jianzhong, et al. Atomic Energy Science and Technology, 2006, 40(1): 106 (in Chinese).
(赵维娟, 郭敏, 谢建忠等. 原子能科学技术, 2006, 40(1): 106.)
- [9] Song Yan, Xu Diandou, Pei Jing, et al. Nucl Tech, 2005, 28(4): 283 (in Chinese).
(宋燕, 徐殿斗, 裴静等. 核技术, 2005, 28(4): 283.)
- [10] Bakraji E H, Radioanal J. Nucl Chem, 2005, 264(3): 645.
- [11] Yang Liu, Zhao Weijuan, Li Guoxia, et al. Nuclear Physics Review, 2002, 19(4): 422 (in Chinese).
(杨柳, 赵维娟, 李国霞等. 原子核物理评论, 2002, 19(4): 422.)
- [12] Luo Hongjie, Gao Liming, Chen Xianqiu, et al. J Chin Ceram Soc, 1995, 23(3): 348 (in Chinese).
(罗宏杰, 高力明, 陈显求等. 硅酸盐学报, 1995, 23(3): 348.)
- [13] Gao Zhengyao, Wang Jie, Chen Songhua, et al. Nucl Tech, 1997, 20(7): 399 (in Chinese).
(高正耀, 王杰, 陈松华等. 核技术, 1997, 20(7): 399.)
- [14] Chen Tiemei. Quantitative Archaeology. Beijing: Peking University Press, 2005: 230—233 (in Chinese).
(陈铁梅. 定量考古学. 北京: 北京大学出版社, 2005: 230—233.)

NAA Study on Characteristics and Sources of Raw Materials of Celadon Bodies from Qingliangsi Kiln and Zhanggongxiang Kiln *

WU Zhan-jun¹, ZHAO Wei-juan^{1, #}, LU Xiao-ke¹, SUN Xin-min², LI Guo-xia¹, GUO Min¹,
XIE Jian-zhong¹, QIU Xia¹, FENG Song-lin³, GUO Mu-sen²

(1 *Institute of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;*

2 *Research Institute of Cultural Relic and Archaeology of Henan Province, Zhengzhou 450004, China;*

3 *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Thirty-seven samples of ancient Chinese Ru porcelain bodies unearthed from Qingliangsi kiln (containing 32 Ru official porcelain bodies and 5 Ru folk porcelain bodies), thirty-two samples of ancient celadon bodies from Zhanggongxiang kiln, and fourteen samples of modern mineral, were selected and analyzed by neutron activation analysis (NAA) method. Twenty-three elements were measured. The data of these elemental contents were processed by scatter analysis and principle component analysis methods in order to determine the characteristics and sources of the raw materials of the celadon porcelain bodies from the foregoing two kilns. The results show that Fe, Ce, Ba, Ta, Th, La, Sm and Cr are the fingerprint elements to distinguish the ancient Ru official porcelain bodies from ancient celadon bodies of Zhanggongxiang kiln. The sources of the raw material of the ancient Ru official porcelain bodies from Qingliangsi kiln are more concentrated and stable than those from Zhanggongxiang kiln. The Ru folk porcelain bodies and the Ru official porcelain bodies from Qingliangsi kiln have the same provenance, both sources of which are local. The raw material origins of the ancient celadon bodies from Zhanggongxiang kiln is a little dispersed and the compositions of the raw material are different from the Ru porcelains, but the distance is not far away from each other.

Key words: Qingliangsi kiln; Zhanggongxiang kiln; neutron activation analysis; principle component analysis; scatter analysis

* **Received date:** 29 Mar. 2007; **Revised date:** 13 Jul. 2007

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(50572097); Foundation of Henan Province for Distinguished Young Scholar (0612000300); Natural Science Foundation of Henan Province(0511013900); Foundation of Education Bureau of Henan Province(200510459008); Foundation of Henan Province for Young Leader Teacher

Corresponding author: Zhao Wei-juan, E-mail: zwj@zzu.edu.cn