

文章编号: 1005-1538(2003)03-01-08

·研究报告·

EDXRF 探针分析古瓷产地的尝试^{*}

杨益民¹, 毛振伟¹, 朱铁权¹, 冯敏¹, 梁宝璠², 王昌燧¹,(¹ 中国科学技术大学科技考古联合重点实验室 合肥 230026)(² 香港城市大学物理及材料科学系 香港)

孙新民, 郭木森

(河南省文物考古研究所 郑州 450000)

范新生

(河南省洛阳市新安县文物保护管理所 洛阳 471800)

摘要: 由于古汝瓷原料产地的信息能为汝瓷科技鉴定工作提供可靠的借鉴, 本工作采用 EDXRF 探针技术测试了若干汝瓷和钧瓷等样品中的常量元素及微量元素。再利用多元统计中的因子分析处理成分数据, 对各样品的因子得分用因子轮廓图和聚类分析图来表示。结果表明, 新安钧瓷、古汝瓷和现代仿汝瓷能较好地加以区分, 金钧和元钧能从釉的微量元素上加以区分, 严和店窑青瓷也能和其他样品区分开。这说明上述两种数据处理方法相结合能较好地反映出样品中所隐含的产地信息, 从而为汝瓷科技鉴定和其他古陶瓷的产地分析提供了参考。

关键词: 汝瓷; EDXRF; 产地分析; 因子分析; 聚类分析; 无损检测

中图分类号: K854.2 **文献标识码:** A

1 前言

汝窑作为我国宋代五大名窑之一, 南宋叶真《坦斋笔衡》中即有“汝窑为魁”的说法; 南宋周辉《清波杂志》云: “汝窑宫中禁烧, 内有玛瑙末为釉。唯供御拣退, 方许出卖, 近尤难得”, 可见当时已非常稀少; 汝瓷在收藏界中素有“青如天、面如玉、蝉翼纹、晨星稀、芝麻支钉釉满足”的说法。现传世汝瓷不足百件^[1], 上个世纪末河南宝丰县清凉寺汝瓷窑口的发现, 为研究汝瓷的产地来源、釉色和烧造工艺等提供了可靠的样品来源。

近几年关于汝瓷产地来源的研究工作, 其主要技术手段为 NAA (中子活化法)^[2-4] 和 PIXE (质子激发 X 荧光分析)^[5, 6], 数据分析方法为多元统计分析中的聚类分析。需要指出的是, 多元统计方法中因子分析的应用也较广, 它通过数据降维——即减少变量的方式同样可以直观地向人们提供样品的产地信息, 并能与聚类分析的结果进行互相验证和补充。

EDXRF (能量色散 X 荧光光谱) 探针照射到样品的 X 射线总功率在几十瓦之内, 是一种无损检测方法; 尤其是探针的光斑较小, 可直接分析汝瓷“芝麻支钉”处的胎体成分。本工作用 EDXRF 探针分析了汝瓷和现代仿汝瓷等样品剖面的元素含量, 结合瓷釉、瓷胎元素含量的因子分析与聚类分析, 得到了一些与汝瓷原料有关的潜信息, 从而为下一步的汝瓷科技鉴定工作提供可靠的借鉴。

2 样品概述和实验方法

2.1 样品概述

实验所用的十片古汝瓷样品年代皆为北宋时期, 出土于河南宝丰县清凉寺汝瓷烧造遗址, 编号为 rc1、rc2、rc3、rc4、rc5、rc6、rc7、rc8、rc9 和 rc10, 其中 rc5、rc8 和 rc9 为天青色, 其他为粉青色; 两片现代仿汝瓷, 编号为 rf1 和 rf2, 来自不同的厂家, 颜色均为天青; 神后镇出土的北宋均窑一片, 颜色为天青, 编号为 sj1; 严和店窑出土北宋青瓷一片, 编号为 yhd1;

* 收稿日期: 2003-02-28 修回日期: 2003-04-15

国家自然科学基金 (50272064), 中国科学院创新工程 (KJCX - No4) 和香港城市大学研究基金 (9010007) 资助

第一作者信息: 杨益民, 男, 1977 年生, 2000 年毕业于中国科学技术大学, 中国科大科技史与科技考古系博士生, 科技考古专业, 安徽合肥

中国科大科技史与科技考古系 230026 E-mail: yympep@mail-ustc.edu.cn

表 1 各样品胎釉的常量元素含量

Table 1 Major elements contents of body and glaze for each sample (wt%)

测定部位	样品号	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
胎	sj1	23.60	62.87	2.04	0.89	2.44	4.91
	rf1	27.39	60.12	2.18	0.63	1.95	4.35
	rf2	27.29	59.26	2.52	0.74	1.99	4.47
	yhd1	21.38	62.50	1.60	1.13	2.22	7.91
	rc1	25.18	58.22	1.64	0.88	2.41	5.99
	rc2	25.42	56.94	1.58	0.53	2.47	6.10
	rc3	25.30	59.40	1.73	1.17	2.75	5.41
	rc4	22.73	61.95	1.93	2.05	2.59	5.69
	rc5	23.30	62.75	1.87	1.07	2.63	5.02
	rc6	25.72	59.03	1.67	1.54	2.46	5.34
釉	rc7	25.46	58.93	1.63	2.09	2.53	5.31
	rc8	24.72	58.58	1.72	2.67	2.73	5.39
	rc9	23.52	61.62	1.87	1.54	2.62	5.33
	rc10	23.52	60.53	2.05	2.41	2.68	5.24
	xaj1	22.94	61.76	2.69	1.27	2.67	5.96
	xaj2	22.60	58.55	3.04	2.64	2.84	5.43
	xaj3	26.43	60.95	3.16	1.07	2.57	5.14
	xaj4	24.12	61.87	3.21	0.80	2.18	7.39
	xaj5	21.62	65.33	1.85	1.75	2.68	6.36
	xaj6	20.97	65.23	4.22	1.71	2.75	4.51
	sj1	10.08	59.92	4.07	14.60	0.38	6.36
	rf1	8.79	59.79	4.74	15.15	0.51	3.66
	rf2	10.25	58.29	6.95	14.91	0.73	4.73
	yhd1	13.86	63.57	3.51	10.83	0.21	4.07
	rc1	11.70	54.00	3.54	19.92	0.60	4.94
	rc2	10.75	60.72	3.18	16.05	0.48	3.81
	rc3	11.46	55.44	3.16	18.67	0.50	5.10
	rc4	13.11	51.84	3.07	20.39	0.47	6.32
	rc5	13.53	53.99	4.29	17.28	0.45	5.38
	rc6	12.26	54.18	3.28	19.23	0.64	5.18
	rc7	13.18	52.47	3.87	19.86	0.44	5.25
	rc8	14.50	52.95	2.77	18.37	0.71	5.59
	rc9	13.65	53.35	3.98	18.59	0.51	5.16
	rc10	12.97	50.80	3.87	21.40	0.41	5.04
	xaj1	11.01	60.81	3.96	11.08	1.93	8.33
	xaj2	6.62	70.45	5.05	11.79	0.49	4.90
	xaj3	17.38	57.88	5.41	12.19	2.07	4.25
	xaj4	9.85	68.16	5.47	9.35	0.51	6.26
	xaj5	9.54	63.33	3.69	16.13	0.45	6.24
	xaj6	10.39	69.16	6.16	8.16	0.77	4.54
	xaj7	11.49	65.62	5.20	9.97	0.61	5.59

新安窑出土钧瓷六片, 编号为 xaj1、xaj2、xaj3、xaj4、xaj5 和 xaj6, 其中 xaj1 为金代, 颜色为粉青; xaj2 - xaj6 为元代, xaj2、xaj3、xaj4 和 xaj5 为花釉, xaj6 为天蓝, 其另一侧釉色为酱红, 为便于分析讨论, 将这酱红釉色一侧另编号为 xaj7。

2.2 实验方法及测试数据

本实验在香港城市大学完成, 测试设备为美国 EDAX 公司生产的 EAGLE-IP μ 型能量色散型 X 射线探针。该仪器采用侧窗铑(Rh)靶 40WX 光管, 下照射式, 掠射角 60°, 毛细管光学系统聚焦, 以直径 40 μ m 的光斑照射在样品剖面上, 样品受激产生的 X 射线荧光以出射角 60° 射出, 经狭缝被 Si(Li) 探测器记录, 使用系统的自动聚焦功能进行聚焦。实验测试参数为: X 光管的管压-管流为 40kV - 610 μ A, 死时间为 30%, 各点测量时间为 5s。测试的常量元素为 Al, Si, K, Ca, Ti 和 Fe, 微量元素为 Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Y 和 Zr。每个样品, 在胎上任取 100 个点加以测试, 在釉上任取 20 个点加以测试, 仪器用无标样程序测试结束后自动计算出各样品胎、釉中各元素含量的平均值, 其中各元素浓度的 RSD(相对标准偏差)均低于 1%, 仅 CaO 的 RSD 略为偏大, 但仍低于 1.5%, 浓度数据见表 1、表 2。

表 2 各样品胎釉的微量元素含量

Table 2 Major elements contents of body and glaze for each sample (μ g/g)

测定部位	样品号	Mn	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr
胎	sj1	0.04	0.03	0	0.02	0.02	0.02	0.13
	rf1	0.03	0.03	0.01	0.03	0.05	0.03	0.15
	rf2	0.08	0.03	0.19	0.03	0.03	0.02	0.14
	yhd1	0.19	0.05	0.01	0.03	0.03	0.01	0.16
	rc1	0	0.04	0.01	0.02	0.03	0.02	0.14
	rc2	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.14
	rc3	0.31	0.04	0.01	0.03	0.04	0.03	0.16
	rc4	0.19	0.04	0.01	0.03	0.03	0.01	0.14
	rc5	0.3	0.04	0.01	0.03	0.03	0.02	0.17
	rc6	0.18	0.04	0.01	0.03	0.04	0.03	0.12
釉	rc7	0.13	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.12
	rc8	0.38	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.12
	rc9	0.32	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.11
	rc10	0.19	0.04	0.01	0.03	0.03	0.01	0.12
	xaj1	0.01	0.04	0.10	0.04	0.03	0.01	0.18
	xaj2	0.06	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.19
	xaj3	0.03	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0.15
	xaj4	0.01	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.13
	xaj5	0.02	0.05	0	0.03	0.03	0.01	0.15
	xaj6	0.02	0.07	0	0.16	0.02	0.02	0.01

(续表 2)

测定部位	样品号	Mn	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr
釉	sj1	0.18	0.06	0.01	0.03	0.12	0.01	0.05
	rf1	0.09	0.04	0	0.04	3.39	0.02	0.87
	rf2	0.16	0.05	0.30	0.05	0.12	0.03	0.19
	yhd1	0.22	0.04	0.01	0.04	0.10	0.02	0.04
	rc1	0.52	0.06	0.02	0.05	0.14	0.03	0.09
	rc2	0.30	0.06	0.01	0.04	0.13	0.03	0.12
	rc3	0.45	0.09	0.02	0.06	0.18	0.05	0.10
	rc4	0.23	0.07	0.02	0.05	0.15	0.03	0.09
	rc5	0.31	0.05	0.01	0.05	0.12	0.02	0.07
	rc6	0.40	0.07	0.02	0.05	0.12	0.02	0.08
釉	rc7	0.32	0.05	0.02	0.04	0.08	0.03	0.10
	rc8	0.26	0.06	0.01	0.03	0.10	0.02	0.10
	rc9	0.20	0.05	0.01	0.04	0.09	0.01	0.08
	rc10	0.26	0.05	0.01	0.04	0.10	0.02	0.06
	xaj1	0.14	0.08	0.33	0.04	0.12	0.01	0.04
	xaj2	0.21	0.04	0.02	0.02	0.07	0.01	0.06
	xaj3	0.06	0.06	0.01	0.04	0.08	0.01	0.13
	xaj4	0.08	0.05	0.01	0.04	0.05	0.01	0.06
	xaj5	0.22	0.06	0	0.03	0.09	0.01	0.12
	xaj6	0.14	0.09	0	0.03	0.06	0.01	0
	xaj7	0.15	0.76	0	0.02	0.06	0.01	0

3 结果和讨论

因子分析是主成分分析的推广和发展, 它将原来的变量通过数学处理综合为一组新的互相无关的综合指标, 即因子提取; 这样在数据降维以后, 就可以用较少数量的因子来观察样品中隐含的大部分信息。用 SPSS 统计软件分别对瓷胎和瓷釉的常量、微量元素进行了因子分析, 其中主成分分析的因子旋转方法为方差最大 (Varimax)。

当人们要考查的变量数目大于 3 时, 观察样品的分布范围就不太方便, 因此统计学家发明了多种图形, 将多变量用二维图形表现出来, 其中一种为因子轮廓图 (score plot)。下文中将结合因子轮廓图和聚类分析图来讨论古汝瓷的潜信息。

3.1 瓷胎常量元素的分析

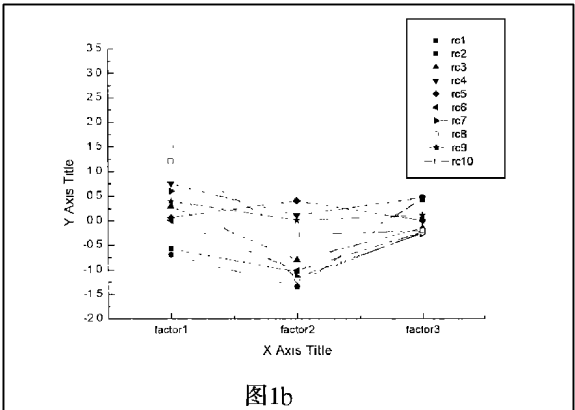
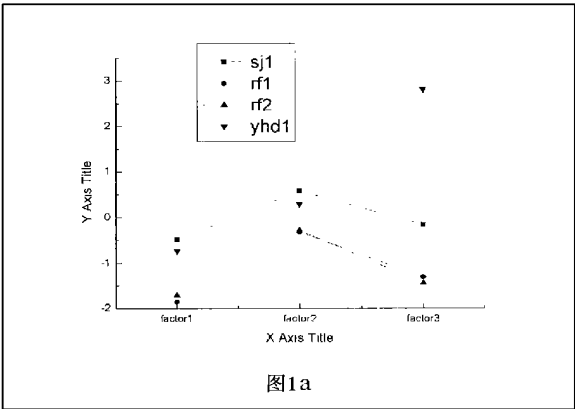
对上述样品的常量元素数据进行因子分析, 提取出三个因子 factor1, factor2 和 factor3, 因子得分系数矩阵见表 3 (这些系数乘以相应的元素含量 Z score 标准值即为因子得分), 累计方差达到 84%, 常量元素数据的大部分信息都得以体现, 这样就实现了用较少的变量来观察多样品的目的。根据这三个因子对样品做出的轮廓图, 以及基于三个因子而进行的聚类分析结果见图 1。

表3 瓷胎常量元素的因子得分系数矩阵

Table 3 Component score coefficient matrix of major elements of porcelain body

元 素	factor1	factor2	factor3
Al	−0.18333	−0.2699	−0.32339
Si	−0.09348	0.507009	0.097599
K	−0.09622	0.507917	−0.38408
Ca	0.508705	−0.13683	−0.06742
Ti	0.482772	−0.03795	−0.05836
Fe	−0.08749	−0.06056	0.693797

在图 1a 的聚类图中可以看到, 10 个古汝瓷样品同聚在一大类下, 两个现代仿汝瓷样品聚在一小类, sj1 和部分新安钧瓷则夹杂在汝瓷样品中; yhd1 和部分新安钧瓷则距离古汝瓷较远。这些结论和因子轮廓图的观察是一致的: 图 1b 中大部分古汝瓷的因子走向基本类似; 图 1a 中两片现代仿汝瓷的因子走向也基本吻合, 说明它们的胎料配方很相似, 这与取样时所了解的配方信息相符合。值得注意的是, 古汝瓷的 factor1 和 factor3 取值均明显高于现代仿汝瓷, 这说明现代仿汝瓷的胎配方和古汝瓷的胎配方仍有较大的差异, 而这一点在聚类图上的反映并不明显。图 1c 中, 新安钧瓷样品的因子走向波动较大, 胎配



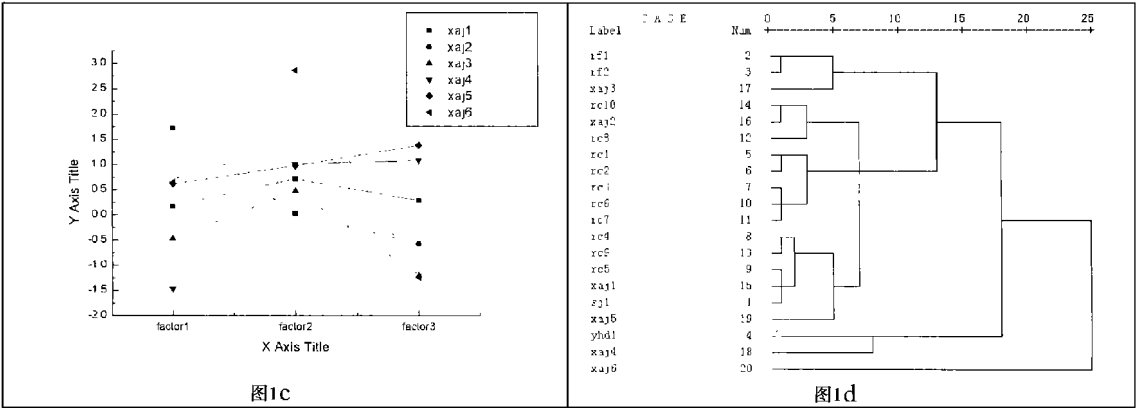


图 1 瓷胎常量元素因子轮廓图和聚类分析图

Fig. 1 Scree plots and classification plot of factors extracted from major elements of porcelain body

方变化较大,这可能由于生产朝代不同加之民窑生产的缘故。图 1a 中,yhd1 的因子走向尤其不同于其他样品,表明严和店窑青瓷瓷胎的配方与其他样品的差异较大。

3.2 瓷胎微量元素的因子分析

在上述样品瓷胎微量元素数据的因子分析基础上,提取出三个因子 factor1, factor2 和 factor3, 因子得分系数矩阵见表 4, 累计方差达 76%, 同样可反映出微量元素的大部分信息。图 2 是根据这三个因子做出的因子轮廓图和聚类分析结果。

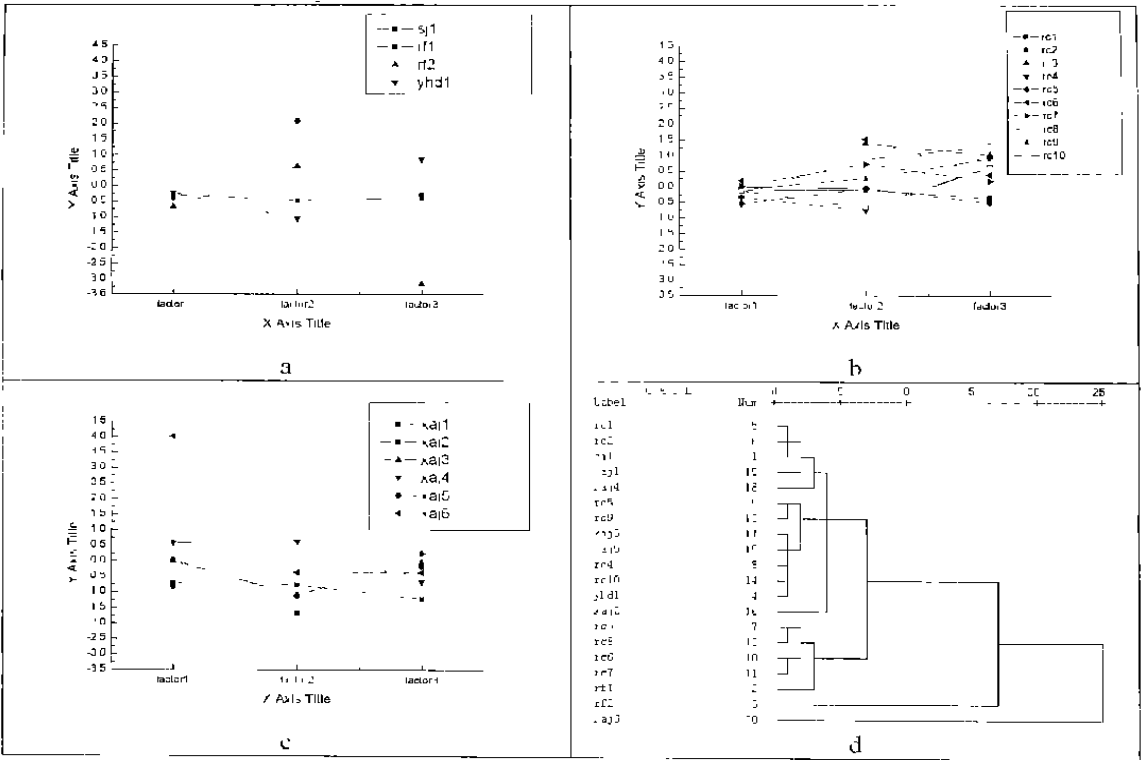


图 2 瓷胎微量元素因子轮廓图和聚类分析图

Fig. 2 Scree plots and classification plot of factors extracted from minor elements of porcelain body

表 4 瓷胎微量元素的因子得分系数矩阵

Table 4 Component score coefficient matrix of minor elements of porcelain body

元 素	factor1	factor2	factor3
Mn	- 0.09738	0.073823	0.547776
Cu	0.290401	- 0.17039	0.176194
Zn	- 0.07299	0.116605	- 0.7137
Rb	0.374346	0.054373	- 0.11793
Sr	- 0.0508	0.450387	0.125959
Y	0.145494	0.586162	- 0.13731
Zr	- 0.37531	- 0.1888	0.036375

图 2d 的聚类图指出, 古汝瓷样品仍在一大类中, 两个现代仿汝瓷样品距离较远, sj1、yhd1 和新安钧瓷(xaj)则混杂在古汝瓷样品中。而图 2b 的因子轮廓图表明, 不同古汝瓷样品的因子走向略有不同, 有的走正三角, 有的走倒三角, 有的走直线, 说明古汝瓷的瓷胎配方比较稳定, 但原料来源有所不同。图 2a 中, 现代仿汝瓷之间因子走向有着明显的差异, 回到原始数据可以看到 rf1 的 Sr 含量要高一些, 而 rf2 的 Zn 含量异常高; 这说明尽管二者瓷胎配方基本相同, 但原料的来源不同。值得注意的是, 图 1c 中 xaj6 的因子走向十分不同于其他新安钧瓷样品, 在图 2c 中仍是如此, 说明 xaj6 胎的配方、来源和其他新安钧瓷有所不同。

3.3 瓷釉常量元素的因子分析

对这些样品瓷釉的常量元素数据作因子分析, 提取出三个因子 factor1, factor2 和 factor3, 因子得分系数矩阵见表 5, 累计方差达 87%, 可反映出常量元素的大部分信息。图 3 是根据这三个因子做出的因子轮廓图和聚类分析结果。

表 5 瓷釉常量元素的因子得分系数矩阵

Table 5 Component score coefficient matrix of major elements of porcelain glaze

元 素	factor1	factor2	factor3
Al	- 0.1114	0.549668	- 0.22104
Si	0.321506	- 0.17732	0.052792
K	0.331715	0.15587	- 0.24579
Ca	- 0.36134	- 0.09692	- 0.03734
Ti	0.160238	0.591187	0.200673
Fe	- 0.06217	- 0.03277	0.852895

从图 3c 的因子轮廓图不难看到, 新安钧窑样品的波动仍较大, 说明其瓷釉配方也不稳定, 这与其釉色的差异吻合。图 3b 中汝瓷除了 rc2 外, 其他样品的因子走向一致, 结合瓷胎的数据, 可见官窑在瓷器

制作上对配方的要求十分严格。相对于瓷胎分析而言, 图 3a 中的 sj1、yhd1、现代仿汝样品和图 3b 中的古汝瓷差异就更大了。在图 3d 的聚类图上, 9 个古汝瓷样品聚为一小类, 新安钧瓷则分布很散。结合瓷胎数据, 可发现神后钧瓷的因子走向和一些新安钧瓷的因子走向基本类似, 说明这两个窑址的钧瓷, 不仅器型和釉色相近, 而且瓷胎和瓷釉的配方也十分相似。有趣的是, 两块现代仿汝瓷仍聚在一小类, 与瓷胎常量元素的聚类结果相同, 进一步反映出它们的配方存在一定的渊源。

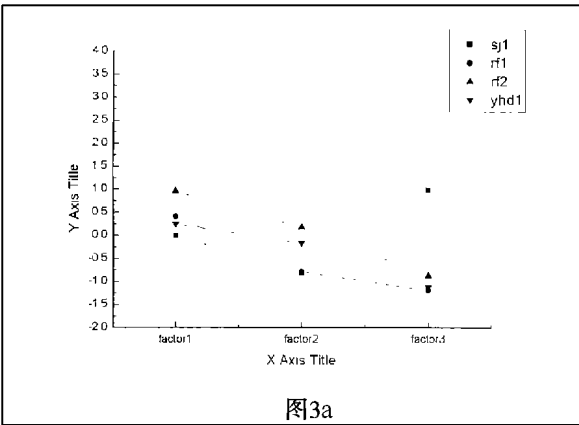


图3a

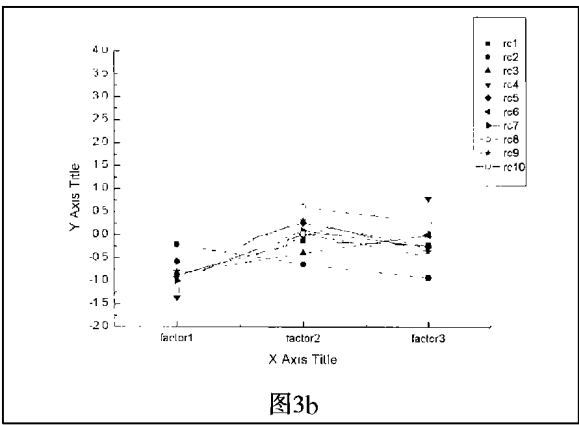


图3b

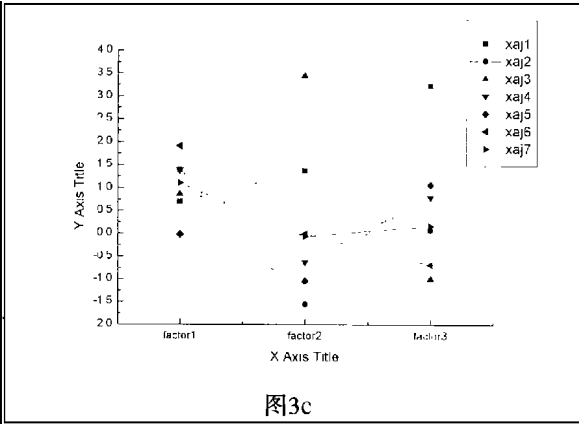


图3c

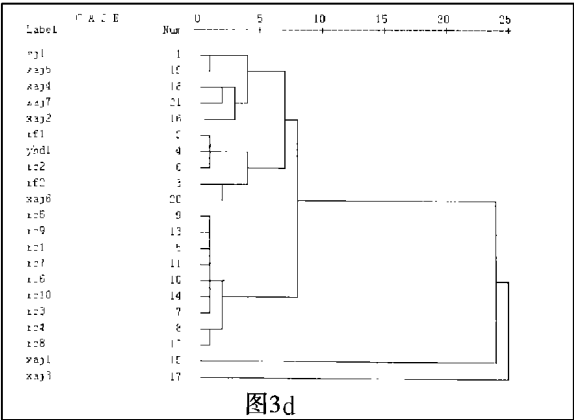


图3d

图 3 瓷釉常量元素因子轮廓图和聚类分析图

Fig. 3 Scree plots and classification plot of factors extracted from major elements of porcelain glaze

3.4 瓷釉微量元素的因子分析

对所有样品瓷釉的微量元素数据进行因子分析后,提取出三个因子 factor1, factor2 和 factor3, 因子得分系数矩阵见表 6, 累计方差达到 81%, 同样可反映出微量元素的大部分信息。图 4 为根据这三个因子做出的因子轮廓图和聚类分析结果。

表 6 瓷釉微量元素的因子得分系数矩阵

Table 6 Component score coefficient matrix of minor elements of porcelain glaze

元 素	factor1	factor2	factor3
Mn	0.377245	-0.11747	-0.27387
Cu	-0.13237	-0.08333	-0.33779
Zn	-0.09598	-0.0904	0.768773
Rb	0.332047	0.033865	0.233302
Sr	-0.00934	0.474482	-0.07363
Y	0.38384	0.036169	-0.04905
Zr	0.014572	0.473684	-0.00592

图 4b 的瓷釉微量元素的因子轮廓图表明, 古汝瓷在 factor1 上较分散, 在 factor2 和 factor3 上较集中; 而图 4a 中, rf1 的 factor2 数值明显高于古汝瓷; 而 rf2 的 factor3 数值也明显高于古汝瓷, 经核对原始数据, 发现 rf1 的 Sr 含量异常高, 而 rf2 的 Zn 含量异常高。对照瓷胎, 它们的微量元素因子走向也有类似现象, 由此可推测, 尽管 rf1 和 rf2 的瓷胎和瓷釉配方类似, 但二者的原料来源应有所不同。图 4c 中, 新安钧瓷釉的微量元素因子走向和常量元素一样分散, 值得注意的是, 无论常量元素, 还是微量元素的因子轮廓图, 样品 xaj1 的因子走向与其他样品的差异最大, 返回到原始数据发现 xaj1 的 Zn 含量要远高于其他新安钧瓷, 说明其釉的原料来源明显不同于其它新

安钧瓷样品, 这与其朝代不同于其他新安钧瓷相一致, 这样较好地区分了新安窑中金钧瓷和元钧瓷。样品 xaj7 的含铜量远高于其它样品, 这不仅使其呈酱红色, 也使其因子走向颇为不同。图 4d 的聚类图还指出, xaj1, xaj7, rf1 和 rf2 和其他样品距离相对较远, 其他新安钧瓷、神后钧瓷 sj1 和古汝瓷样品在聚类图上难以区分; 但在因子轮廓图上, 古汝瓷的 factor1 数值均明显高于新安钧瓷, 这一点完全可以区分新安钧瓷和古汝瓷, 从而弥补了聚类分析的不足。

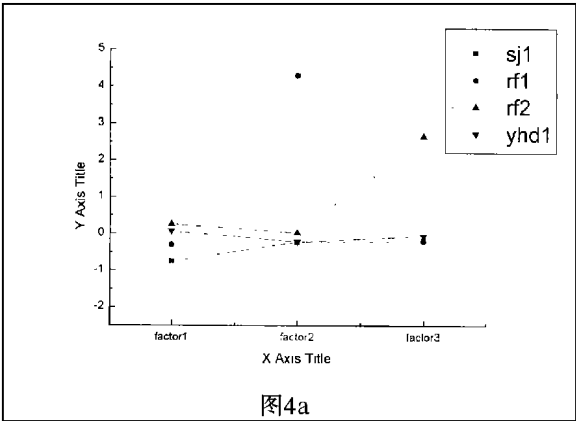


图4a

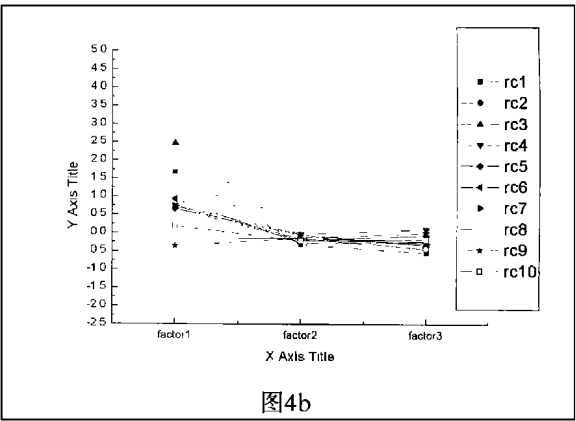


图4b

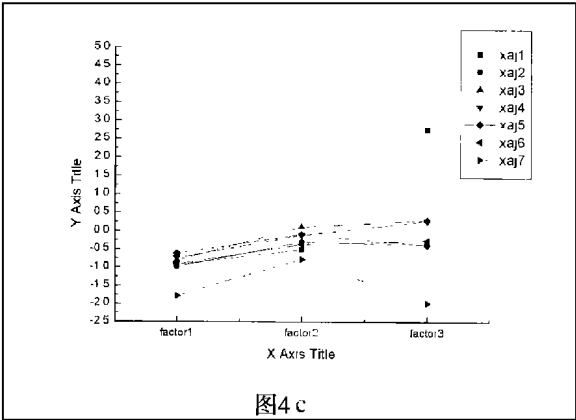


图4c

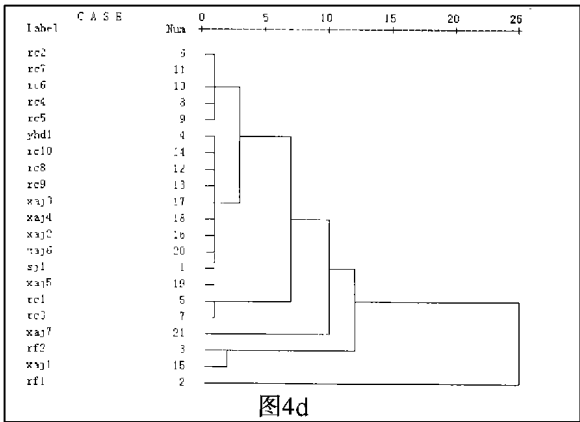


图 4 瓷釉微量元素因子轮廓图和聚类分析图

Fig. 4 Scree plots and classification plot of factors extracted from minor elements of porcelain glaze

4 结语

采用 EDXRT 探针, 测试分析了清凉寺出土的古汝瓷和若干钧瓷、现代仿汝瓷, 分别对瓷胎、瓷釉的常量元素和微量元素进行了统计分析。聚类图直观地提供了一些重要信息, 而其掩盖的少量信息可由因子轮廓图适当补偿。根据因子走向“顺藤摸瓜”, 能较方便地找出造成因子走向异常的原因, 进而探讨瓷胎或瓷釉原料产地的“指纹信息”。研究表明, 结合因子轮廓图和聚类分析图, 新安钧瓷、古汝瓷和现代仿汝瓷能较好地加以区分, 严和店窑青瓷也能和其他样品区分开, 而神后钧瓷则难以和新安钧瓷相区分。

参考文献:

[1] 周晓陆. 由“瓷秘色”论及柴、汝窑[J]. 西北大学学报(哲学和社会科学版), 1996, 26 (1): 37 - 40.
ZHOU Xiao - lu. Discussion from the “Secret glaze color” to Cai Kiln and Ru Kiln[J]. J Northwest Univ (phil Soc Sci ed), 1996 26 (1): 37 - 40.
[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 Zheng - yao, WANG Jie, CHEN Song - hua et al. The provenance investigation ancient Chinese Ru Porcelains by NAA[J]. At Energy Sci Technol, 1997 31 (4): 360 - 364.
[3] 高正耀, 王 杰, 陈显德等. 古汝瓷指纹元素散布分析[J]. 核技术, 1997, 20 (7): 399 - 403.
GAO Zheng - yao, WANG Jie, CHEN Xian - de et al. Fingerprint elements scatter analysis on ancient Chinese Ru Porcelains samples[J]. Nucl Tech, 1997, 20 (7): 399 - 403.
[4] 赵维娟, 谢建忠, 李融武等. 用中子活化分析法研究古钧瓷和古汝瓷起源关系[J]. 核技术, 2002, 25 (2): 144 - 150.
ZHAO Wei - juan, XIE Jian - zhong, LI Rong - wu et al. Originating relation studies on ancient porcelains of Chinese Ru and Jun by NAA [J]. Nucl Tech, 2002, 25 (2): 144 - 150.
[5] 承焕生, 何文权, 杨福家. 宋代汝瓷研究[J]. 文物保护与考古科学, 1999, 11 (2): 19 - 26.
CHENG Huan - sheng, HE Wen - quan, YANG Fu - jia et al. Study on Ru porcelain of Song Dynasty[J]. Sci Conserv Archaeol, 1999, 11 (2): 19 - 26.
[6] 郭景康, 承焕生, 陈显求等. 从化学组成上区分宋代汝瓷与民窑钧瓷[J]. 陶瓷学报, 1999, 20 (3): 153 - 157.
GUO Jing - kang, CHENG Huan - sheng, CHEN Xian - qiu et al. Discrimination between Song Ru ware and Song Jun ware[J]. J Ceram, 1999, 20 (3): 153 - 157.

Attempts of analyzing the provenance of ancient porcelain by EDXRF probe

YANG Yi - min¹ MAO Zhen - wei¹ ZHU Tie - quan¹ FENG Min¹ LIANG Bao - liu²
WANG Chang - sui¹

(¹United Key Laboratory of Archaeometry, USTC, Hefei 230026)

(²Department of Physics &Material Science, City University of Hong Kong, Hongkong)

SUN Xin - min GUO Mu - sen

(Institute of Cultural Relic and Archaeology of Henan Province, Zhengzhou 450000)

FAN Xin - sheng

(Institute of Cultural Relic Conservation of Xin' an County, Luoyang 471800)

Abstract: Because provenance information of ancient Ru - ware porcelain can provide scientific authentication of Ru - ware, some Ru - ware and Jun - ware samples were analyzed by EDXRF probe to obtain the contents of some major elements and minor elements. Then compositional data were processed through factor analysis, which is one of methods in

multivariate statistical analysis, and the factors are presented with scree plots and classification plots. Research shows that Xinan Jun-ware, ancient Ru-ware and modern Ru-ware can be differentiated with each other; Jun-ware and Yuan-ware can be differentiated from minor elements of glaze; what's more, Yanhedian kiln celadon can be differentiated with other samples. This result demonstrates that combination of both plots can better reflect provenance information hidden in samples, and provide references for scientific authentication of Ru-ware and other ceramic's provenance analysis.

Keywords: Ru-ware; EDXRF; Provenance analysis; Factor analysis; Classify analysis; Nondestructive identification

°文 摘°

一种减少样品量分析古玻璃的 XRF 方法

用 X 射线研究古玻璃的成分由于需要样品量大而受到限制, Falcone R 等建立了可减少样品量分析古玻璃的 XRF 方法, 他们用波长色散 X 射线荧光分析方法(WD-XRF)分析古玻璃。该方法能测量周期表中比铅重的很多元素, 既精确又灵敏。另外, 它还具有低的分析代价和易制备重复使用的样品这个优点。样品制备是引起误差的主要来源。有两种样品制备方法: 压制粉末法和熔融玻璃珠法。他们采用熔融玻璃珠法。用 0.2g 古玻璃, 加入纯硅使其质量达 2g, 再加入 8g 熔剂, 在坩埚中使样品和熔剂(锂四硼酸盐)以 1:4 恒定比例熔融成玻璃珠。然后, 用 WD-XRF 分析玻璃珠, 使用天然物质的参考标准, 建立回归曲线, 并合成标准物质, 对测量结果进行校正; 用 Philips super Q 软件在个人计算机上进行数据处理。结果表明, 用此方法, 在 ppm(10^{-6}) 到高浓度的广泛范围内, 分析了古玻璃的 31 个感兴趣元素, 0.2g 玻璃样品对大多数感兴趣元素足以获得精确和灵敏的分析。XRF 测量的精度, 对于主要和次要成分是 1% 和 5%, 对微量元素大于 20%; 其灵敏度(即探测限 LLD)可用公式 $LLD = (30000/S) \cdot (R/t)^{0.5}$ 计算, 31 个感兴趣元素的灵敏度分别在 0.0009% - 0.12% 之间。

钱俊龙 摘编自《Archaeometry》2002, 44(4): 531 - 542