

北京毛家湾出土古瓷产地的 XRF 分析研究

谢国喜^{1,2} 冯松林¹ 冯向前¹ 汪燕青¹ 朱继浩¹ 李永强³ 韩鸿业³

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)

3 (北京市文物研究所 北京 100009)

摘要 为解决北京毛家湾发掘出土的外龙泉内青花和仿龙泉古瓷的产地归属问题,采用波散 X 射线荧光分析方法(WDXRF)测定这两种古瓷胎和釉中 CaO、Fe₂O₃、MnO、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂等 10 种成分的含量,利用 SPSS 软件对实验数据进行统计分析,分别与浙江龙泉窑、景德镇古瓷的实验数据进行比较,结果表明毛家湾出土的外龙泉内青花和仿龙泉古瓷均为景德镇产品。

关键词 古陶瓷,产地研究,WDXRF

中图分类号 O434.19, O657.34, O657.34

位于北京西城区毛家湾的中央文献研究室在铺设供暖管道时发现一个大型瓷器坑,北京市文物研究所考古人员随后对其进行发掘,共出土古瓷残片一百多万件。据北京市文物研究所有关专家介绍:毛家湾出土的古瓷片,绝大部分是民窑产品,分别出自景德镇窑、龙泉窑、钧窑、磁州窑、德化窑等,其中以景德镇民窑烧造的最多。这些瓷片基本涵盖了日用瓷、陈设瓷、建筑用瓷等范畴。目前,通过“眼学”鉴定,陶瓷考古专家从器型、纹饰、落款等外部特征对出土古瓷残片进行研究,已经确定绝大部分出土古瓷的产地,但对部分古瓷的产地仍存在很大的争论。如对出土的龙泉釉古瓷残片的产地说法不一,有人认为产自江西景德镇,有人认为产自浙江龙泉窑,究竟谁对谁错,很难有一个定论。因此尽快解决古瓷残片产地归属问题,是考古学界的迫切需要,也是对其进行准确研究和鉴定的科学要求。

1 实验方法

1.1 实验装置

波散 X 射线荧光(WDXRF)分析方法是一种无损、快速的多元分析方法,可以测定原子序数 $Z=11$ 以上的各种元素,很适合于古陶瓷成分的分析研究。

WDXRF 实验装置如图 1 所示。主要由光源——X 射线管、原级(入射)准直器、分光晶体、

二级(出射)准直器、探测器、测角仪及在线分析计算机系统组成。X 射线经过原级准直器准直,直接轰击到样品上,产生特征 X 射线。该 X 射线经过分光晶体和二级准直器准直后,出射的 X 射线通过探测器探测,经过在线计算机系统的分析计算,完成样品的波长散射 X 射线荧光分析^[1]。

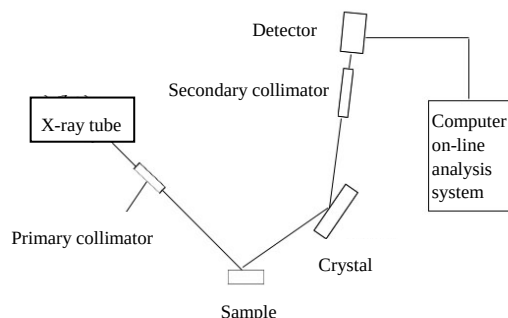


图 1 WDXRF 实验装置图
Fig.1 The set up of WDXRF analysis

1.2 样品制备和测试

样品选自北京文物研究所提供的产地存在争议的毛家湾出土古瓷共 31 片,其中外龙泉内青花古瓷(WLNQ) 16 片、仿龙泉古瓷(FLQ) 15 片。选取产地已经明确的浙江龙泉窑古瓷(LQY) 10 片、景德镇古瓷(JDZ) 20 片作为对比样品。用碳化硅砂轮将瓷片切割成 3cm×1cm 的小块,横断面磨光。将切好的样品在 40℃ 的条件下先用自来水清洗三遍,再用去离子水清洗三遍,烘干,密封在干净的

聚乙烯口袋中待用。

在清华大学材料测试中心的 XRF-1800 装置上进行无损分析测试。X 光管激发电压：40 kV；X 光管激发电流：70 mA，光斑直径：3 mm。实验分别测定了古瓷的胎和釉中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、MnO、K₂O、Na₂O、CaO、Cu、Zn 共十种成分的含量。由于实验要求样品表面平整，并且使用的是 $\phi 3$

mm 光斑，因此选择样品表面弯曲度小、胎体较厚（厚度大于 3 mm）的位置进行测试。各类古瓷胎和釉测量结果的平均值及标准偏差如表 1 和表 2 所示。成分的平均值标准偏差是由系统误差、测量误差以及样品的离散程度等原因造成的，在数据的统计分析处理过程中，不考虑平均值标准偏差的影响。

表 1 古瓷胎中各成分的平均值及其标准偏差
Table 1 The average and standard deviation of contents in ancient porcelain bodies

样品 Sample	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	K ₂ O /%	CaO /%	TiO ₂ /%	MnO /%	Fe ₂ O ₃ /%	Na ₂ O /%	Cu /10 ⁻⁶	Zn /10 ⁻⁶
外龙泉内青花 WLNQ	71.73 ±1.09	24.50 ±0.91	2.414 ±0.314	0.167 ±0.174	0.052 ±0.008	0.041 ±0.009	0.533 ±0.062	0.561 ±0.130	1.38 ±0.50	6.32 ±1.94
仿龙泉 FLQ	71.71 ±1.72	24.76 ±1.54	2.256 ±0.296	0.080 ±0.217	0.061 ±0.009	0.042 ±0.017	0.612 ±0.116	0.474 ±0.585	1.46 ±0.70	5.27 ±1.68
浙江龙泉 LQY	72.98 ±1.17	23.83 ±1.25	1.863 ±0.261	0.024 ±0.009	0.188 ±0.040	0.013 ±0.007	0.972 ±0.179	0.132 ±0.037	3.23 ±0.48	6.80 ±2.49
景德镇古瓷 JDZ	71.13 ±0.98	25.09 ±0.87	2.060 ±0.242	0.297 ±0.050	0.056 ±0.009	0.047 ±0.007	0.540 ±0.056	0.773 ±0.154	2.09 ±0.44	8.99 ±1.18

Notes: WLNQ: Porcelain which is celadon outside and blue-white inside; FLQ: Imitated celadon; LQY: Celadon made in Zhejiang; JDZ: Ancient porcelain made in Jingdezhen, Jiangxi Province

表 2 古瓷釉中各成分的平均值及其标准偏差
Table 2 The average and standard deviation of contents in ancient porcelain glazes

样品 Sample	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	K ₂ O /%	CaO /%	TiO ₂ /%	MnO /%	Fe ₂ O ₃ /%	Na ₂ O /%	Cu /10 ⁻⁶	Zn /10 ⁻⁶
外龙泉内青花 WLNQ	73.25 ±2.40	17.32 ±2.29	3.351 ±0.270	3.672 ±1.038	0.085 ±0.034	0.098 ±0.031	0.994 ±0.351	1.229 ±0.356	5.57 ±1.61	9.12 ±4.33
仿龙泉 FLQ	73.13 ±1.48	17.57 ±0.83	3.133 ±0.358	4.025 ±1.140	0.079 ±0.018	0.084 ±0.036	0.824 ±0.187	1.154 ±0.321	5.72 ±1.34	6.19 ±2.03
浙江龙泉 LQY	71.57 ±1.96	18.27 ±1.11	2.121 ±0.161	6.631 ±1.168	0.092 ±0.064	0.409 ±0.112	0.726 ±0.281	0.176 ±0.053	13.63 ±4.38	17.74 ±9.05

1.3 数据处理方法

对实验数据的处理，首先进行标准化，然后用线性回归的方法进行主因子分析，作图，直观地表现样品的分布情况及样品之间的关系。

标准化是对于具有不同量纲的数据，在进行数据统计之前，使资料在平等的条件下进行分析，消除由于量纲的不同而可能带来的不合理结果，从而进行的数据处理方法。由于实验测量的 10 种成分含量差别很大，结果所用的单位不一样，所以在进行主因子分析之前必须对数据进行标准化。采用标准差标准化方法，即假设 x_i 为原观测值， $\bar{x}$ 为数据均

值， S 为标准差，标准化后的观测值 x'_i 为：

$$x'_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S}$$

主因子分析（PCA）是将多指标化为少数几个综合指标的一种统计分析方法^[2]。通过主因子分析，提取二、三个能尽可能多地反映原来变量信息的主因子，减少变量的个数，降低数据处理的难度，直观地表现出样品间的联系。

设实验中有 n 个古瓷样品，每个样品测定 m 个元素 X_j ($j = 1, 2, \cdots, A, m$)，则数据的矩阵形式为：

$$X_{n \times m} = \begin{pmatrix} x_{11} & L & x_{1m} \\ x_{21} & L & x_{2m} \\ M & 0 & M \\ x_{n1} & L & x_{nm} \end{pmatrix}$$

对 $X_{n \times m}$ 作线性转换, 即按线性关系另建立 m 个新变量 y_j :

$$y_{ij} = \sum_{k=1}^m x_{ik} \cdot u_{kj}, (i=1, 2, L, n), (j=1, 2, L, m)$$

写成矩阵形式:

$$Y_{n \times m} = X_{n \times m} U_{m \times n}$$

$U_{n \times m}$ 为变换矩阵, y_1 和 y_2 分别成为第一因子和第二因子, y_j 即为第 j 因子。

2 结果与讨论

2.1 毛家湾出土的外龙泉内青花、仿龙泉古瓷的胎和釉主因子分析

图2和图3分别是毛家湾出土的外龙泉内青花、仿龙泉古瓷的胎和釉主因子分析样品点分布图。从图中我们可以看到, 毛家湾出土的这两种古瓷片无论胎或釉的样品点分布都互相重叠在一起, 表明这两种古瓷所用的原料组成非常接近, 它们的关系非常密切, 应为同一地方产品。

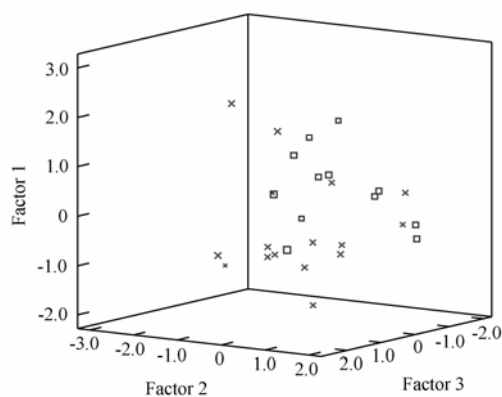


图2 外龙泉内青花、仿龙泉古瓷胎主因子分析
□ 仿龙泉古瓷胎 × 外龙泉内青花胎

Fig.2 Principle component analysis of bodies of FLQ and WLQ
□ Body of FLQ × Body of WLQ

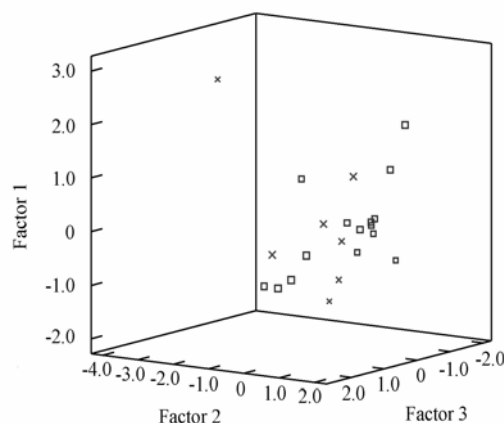


图3 外龙泉内青花、仿龙泉古瓷釉主因子分析
□ 仿龙泉古瓷釉 × 外龙泉内青花釉

Fig.3 Principle component analysis of glazes of FLQ and WLQ
□ Glaze of FLQ × Glaze of WLQ

2.2 与浙江龙泉古瓷的对比研究

图4和图5中我们可以发现外龙泉内青花、仿龙泉古瓷胎和釉的样品点集中分布, 它们与浙江龙泉古瓷的样品点分布相距较远, 彼此的界限分明, 这表明它们的原料组成与浙江龙泉古瓷差别较大, 产自浙江的可能性比较小。

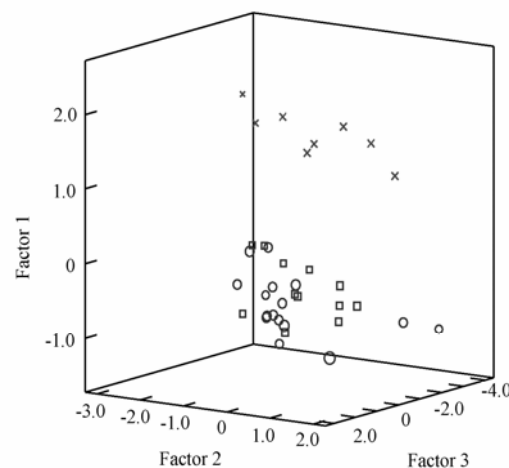


图4 与浙江龙泉古瓷胎对比研究

□ 仿龙泉古瓷胎 ○ 外龙泉内青花胎 × 浙江龙泉胎
Fig.4 The body's comparative study with LQY
□ Body of FLQ. ○ Body of WLQ. × Body of LQY

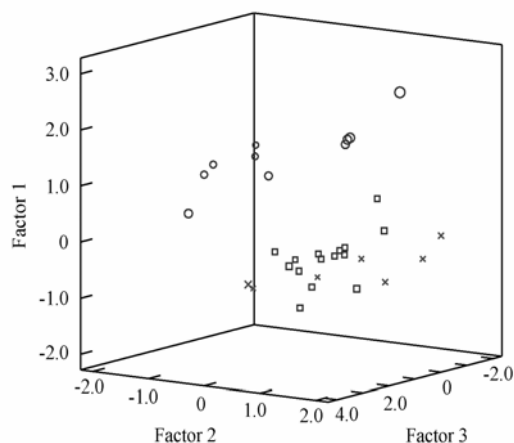


图 5 与浙江龙泉古瓷釉对比研究

□ 仿龙泉古瓷釉 × 外龙泉内青花釉 ○ 浙江龙泉釉
Fig.5 The glaze's comparative study with LQY
 □ Glaze of FLQ. × Glaze of WLNQ. ○ Glaze of LQY

2.3 与景德镇古瓷的对比研究

图 6 是与景德镇古瓷胎的数据对比研究主因子分析样品分布图。从图中我们可以看出，外龙泉内青花、仿龙泉古瓷与景德镇古瓷的胎样品点相互重叠，表明它们的原料组成相似。将全部古瓷胎的数据一起进行主因子分析，其样品点分布如图 7 所示，外龙泉内青花、仿龙泉古瓷与景德镇古瓷更紧密地聚集在一起，但与浙江龙泉古瓷界限分明。因此推断毛家湾出土的外龙泉内青花、仿龙泉古瓷应产自景德镇而不是浙江。

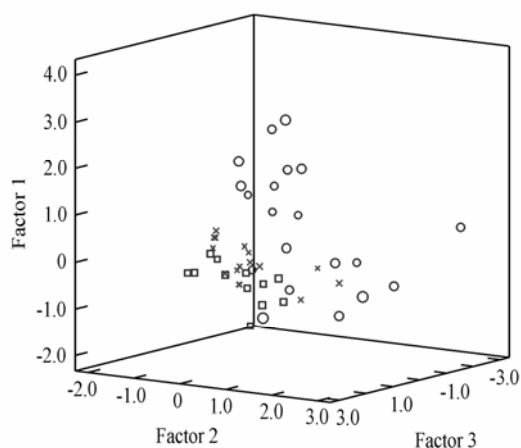


图 6 与景德镇古瓷胎对比研究

□ 仿龙泉古瓷胎 × 外龙泉内青花胎 ○ 景德镇古瓷胎
Fig.6 The body's comparative study with JDZ
 □ Body of FLQ. × Body of WLNQ. ○ Body of JDZ

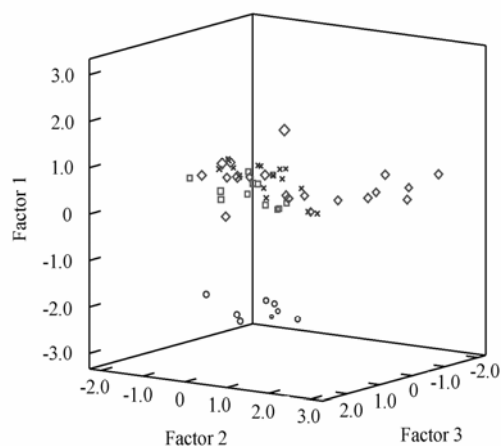


图 7 所有古瓷胎主因子分析图

□ 仿龙泉古瓷胎 × 外龙泉内青花胎 ◇ 景德镇古瓷胎
 ○ 浙江龙泉古瓷胎
Fig.7 Principle component analysis of all ancient porcelain bodies
 □ Body of FLQ. × Body of WLNQ. ◇ Body of JDZ. ○ Body of LQY

3 结论

通过对实验数据进行主因子分析，结果表明：外龙泉内青花与仿龙泉古瓷的胎或釉的样品点分布都互相重叠，说明这两种古瓷所用的原料非常接近，应产自同一地方；外龙泉内青花与仿龙泉古瓷胎的样品点与浙江龙泉古瓷胎的样品点分布彼此独立，与景德镇古瓷胎的相互重叠，说明它们所采用的原料与浙江龙泉古瓷的差别较大，与景德镇古瓷的比较接近。

因此，外龙泉内青花和仿龙泉古瓷与浙江龙泉古瓷关系疏远，与景德镇古瓷关系密切，推断它们为景德镇产品。

参考文献

- 1 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析. 北京: 科学出版社, 2003. 67—86
 JI Ang, TAO Guangyi, ZUO Shangjun, et al. X-ray fluorescence spectrometric analysis. Beijing: Science Press, 2003. 67—86
- 2 高惠旋. 应用多元统计分析. 北京: 北京大学出版社, 2005. 265—289
 GAO Huixuan. Applied multivariate statistical analysis. Beijing: Peking University Press, 2005. 265—289

Study on the provenance of ancient porcelain excavated in Maojiawan ruin by WDXRF analysis

XIE Guoxi^{1,2} FENG Songlin¹ FENG Xiangqian¹ WANG Yanqing¹ ZHU Jihao¹
LI Yongqiang³ HAN Hongye³

1(Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2(Graduated School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Beijing Institute of Cultural Relics, Beijing 100009, China)

Abstract In order to determine the provenance of two different kinds of ancient celadons which were excavated in Maojiawan ruin located in Beijing of China and named FLQ (imitated celadon) and WLNQ which is celadon outside and blue-white inside, ten components of each sample's body and glaze were measured by the wave length dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) analysis. Multivariate statistical analysis was used to analyze and compare the experiment data with those of LQY (ancient celadon) made in Zhejiang and ancient Jingdezhen porcelain (JDZ) made in Jingdezhen. The results show that the two different kinds of ancient celadons have the same provenance as JDZ, that is, they were produced in Jingdezhen.

Key words Ancient porcelain, Provenance research, WDXRF

CLC O434.19, O657.34, O657.34