

用中子活化分析法研究古钧瓷 和古汝瓷起源关系

赵维娟¹ 谢建忠¹ 李融武² 高正耀¹ 李国霞¹ 张 斌³

1(郑州大学物理工程学院 郑州 450052)

2(北京师范大学物理系 北京 100875)

3(郑州工业大学建筑系 郑州 450003)

摘要 将50个古汝瓷、古钧瓷和仿古瓷的釉和胎等样品进行中子活化分析,测定每个样品的36种微量元素含量,将这些测量数据进行模糊聚类分析,得到动态聚类图,以确定它们的分类和材料来源。结果表明,这批样品虽然跨越几百年,釉色不同,出自不同的窑口,但古汝瓷胎和古钧瓷胎同类,古汝瓷釉和古钧瓷釉同类。胎料产地集中,釉料产地分散些,釉料产地覆盖了胎料产地。古汝瓷和古钧瓷有着基本相同的原料来源,而且这些材料来源是长期稳定的。现代钧瓷多数与古钧瓷相近,2个现代汝瓷和古汝瓷相似,1个与古汝瓷疏远,景德镇瓷与汝瓷、钧瓷无关。

关键词 中子活化分析,模糊聚类分析,古汝瓷和古钧瓷起源关系

中图分类号 TL99, O571

汝窑和钧窑都属于宋代五大名窑(汝、钧、官、哥、定窑)之列。此二窑系始于唐(618—907),兴于宋,衰于元(1206—1368)^[1,2]。汝瓷属于青瓷,典型釉色为粉青。已发现的汝窑遗址近百处,主要分布在河南省汝州、宝丰、郟县、鲁山等地。钧瓷釉色绚丽多彩,主要釉色为天青、天兰、紫红等,在中国陶瓷史上独树一帜。已发现的钧窑遗址有几十处,主要分布在河南省禹州、郟县、鲁山等地。宝丰清凉寺汝窑和禹州钧台钧窑都曾经为宋代宫廷烧制御用瓷器。汝瓷和钧瓷具有截然不同的风格,但两者的窑址相互交错,个别窑址处既有汝瓷,又有钧瓷。关于汝窑和钧窑的关系素有“汝钧不分”之说^[3]。文献[4]、[5]分别讨论了古汝瓷和古钧瓷的原料来源与分类,但没有深入研究两者的起源关系。本工作用中子活化分析法研究古汝瓷和古钧瓷起源关系,为鉴别真伪和研制高质量仿古瓷提供可借鉴的科学依据。

1 样品和实验结果

选取以清凉寺窑为代表的古汝瓷样品16个,其中包括汝瓷釉8个,汝瓷胎8个。16个古汝瓷样品出自4个不同的窑口。为了获得更明确、更具体的产地信息,再选取3个现代仿古汝瓷釉。选取以钧台窑为代表的古钧瓷样品24个,其中包括钧瓷釉14个,钧瓷胎10个。24个古钧瓷样品出自6个不同的窑口。再选取5个现代仿古钧瓷样品。为了进行比较,选取现代景德镇白瓷釉料和青瓷釉料各1个。上述这些样品都具有一定的代表性,其序号、代码、名称、年代、窑址和釉色说明详见下页。

实验中用切割和研磨方法仔细地将古汝瓷器、古钧瓷器和现代仿古瓷器等残片的釉和胎

国家自然科学基金(59872032)和省科委基金(004051500)资助

第一作者 赵维娟,女,1968年出生,1992年毕业于复旦大学物理二系,核物理专业,讲师

收稿日期 2000-03-01,修回日期 2000-10-09

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 8h,中子通量约为 $3 \times 10^{13} - 7 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。标准有 3 个,一个是中国科学院高能物理所研制的混标,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—8d 后进行第一次 γ 射线强度测量,冷却 15—20d 后进行第二次 γ 射线强度测量,用高能物理所的高纯锗多道 γ 谱仪测量 γ 射线强度。用中子活化分析相对法,采用多能峰、多标准平均法测定元素含量,这样,NAA 数据的置信水平为 90% (单位为 $\mu\text{g/g}$),即多数元素的 NAA 数据误差为 $\pm 10\%$ 。我们用中子活化分析法测得每个样品的 36 种元素的含量,其中稀土元素 11 种,包括 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。在这些元素中,Gd,Ho,Tm 含量是插值得到的。Mn,As,Mo,W,Ag,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 的含量极少,所以其含量也是极限值。

序号	代码	名称	年代	窑址	颜色
1	J3g	钧瓷釉	北宋	禹州神后窑	天兰色
2	J3b	钧瓷胎	北宋	禹州神后窑	浅灰色
3	J4g	钧瓷釉	金或元	登封曲河窑	兰色
4	J4b	钧瓷胎	金或元	登封曲河窑	浅灰色
5	J5g	钧瓷釉	北宋	禹州刘庄窑	天青色
6	J9g	钧瓷釉	1994	禹州刘山窑	红色
7	J9b	钧瓷胎	1994	禹州刘山窑	暗红色
8	J10b	钧瓷胎	1994	禹州刘山窑	浅灰色
9	J17b	钧瓷胎	宋代	禹州神后窑	浅灰色
10	J20g	钧瓷釉	北宋	禹州钧台窑	天兰色
11	J20b	钧瓷胎	北宋	禹州钧台窑	浅灰色
12	J21bg	钧瓷釉	元代	禹州大洞窑	天兰色
13	J21rg	钧瓷釉	元代	禹州大洞窑	红色
14	J21b	钧瓷胎	元代	禹州大洞窑	浅灰色
15	J22g	钧瓷釉	北宋	禹州刘家沟窑	兰色
16	J22b	钧瓷胎	北宋	禹州刘家沟窑	浅灰色
17	J23g	钧瓷釉	唐代	禹州神后窑	兰间月白色
18	J23b	钧瓷胎	唐代	禹州神后窑	灰色
19	J24g	钧瓷釉	北宋	禹州钧台窑	兰色
20	J24b	钧瓷胎	北宋	禹州钧台窑	灰色
21	J33g	钧瓷釉	北宋	禹州钧台窑	月白色
22	J30g	钧瓷釉	1994	禹州孔家窑	红色
23	J30b	钧瓷胎	1994	禹州孔家窑	灰色
24	J31g	钧瓷釉	北宋	禹州钧台窑	紫色
25	J31b	钧瓷胎	北宋	禹州钧台窑	浅灰色
26	J32hg	钧瓷釉	北宋	禹州钧台窑	兰色
27	J32pg	钧瓷釉	北宋	禹州钧台窑	紫色
28	J32b	钧瓷胎	北宋	禹州钧台窑	灰色
29	J33b	钧瓷胎	北宋	禹州钧台窑	灰色
30	R1b	汝瓷胎	北宋	汝州缸窑	深灰色
31	R3b	汝瓷胎	北宋	汝州严和店窑	灰色
32	R4g	汝瓷釉	1995	汝州朱氏窑	天青色
33	R5g	汝瓷釉	1995	汝州朱氏窑	天青色
34	R6g	汝瓷釉	北宋	汝州缸窑	天兰色

序号	代码	名称	年代	窑址	颜色
35	R7g	汝瓷釉	北宋	宝丰清凉寺窑	天兰色
36	R8g	汝瓷釉	北宋	宝丰清凉寺窑	天兰色
37	R8b	汝瓷胎	北宋	宝丰清凉寺窑	灰色
38	R9g	汝瓷釉	北宋	宝丰清凉寺窑	天兰色
39	R9b	汝瓷胎	北宋	宝丰清凉寺窑	灰色
40	R10g	汝瓷釉	北宋	宝丰清凉寺窑	天青色
41	R10b	汝瓷胎	北宋	宝丰清凉寺窑	浅灰色
42	R14b	汝瓷胎	北宋	汝州	灰色
43	R16g	汝瓷釉	北宋	汝州	天青色
44	R19g	汝瓷釉	北宋	宝丰清凉寺窑	天青色
45	R19b	汝瓷胎	北宋	宝丰清凉寺窑	浅灰色
46	R23g	汝瓷釉料	1994	汝州汝瓷厂	米黄色
47	R24g	汝瓷釉	北宋	宝丰清凉寺窑	天青色
48	R25b	汝瓷胎	北宋	宝丰清凉寺窑	浅灰色
49	J10	白瓷釉料	1996	景德镇	
50	J11	青瓷釉料	1996	景德镇	

2 模糊聚类分析结果

2.1 分析方法

模糊聚类分析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 36 种微量元素的含量表示其产地特征。我们采用了 5 种数学模型建立模糊相似矩阵,任一种数学模型都可以给出确定的分类结果 不同数学模型给出的分类结果有些微小的差异,但不影响总的分类结果。模糊聚类分析的具体步骤^[6] 如下所述。

2.1.1 建立原始数据矩阵 设论域 $U = \{x_1, x_2, \cdots x_n\}$ 为 n 个待分类的对象,每个对象有 m 个指标表示,其性状 $x_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \cdots x_{im}\} (i = 1, 2, \cdots, n)$, 由此可得到原始矩阵

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

2.1.2 数据标准化 对上述数据进行两种变化,以清除量纲的影响,将数据压缩到[0,1]上。

(1) 平移、标准差变换

$$x'_{ik} = \frac{x_{ik} - \overline{x_k}}{S_k} \quad (i = 1, 2, \cdots n ; k = 1, 2, \cdots, m) \tag{1}$$

其中

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

(2) 平移、极差变换

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

2.1.3 采用各种数学模型建立模糊相似矩阵 采用五种不同的方法标定矩阵 :

(1) 夹角余弦法

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m x_{ik} \cdot x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m x_{ik}^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^m x_{jk}^2}} \quad (3)$$

(2) 算术平均最小法

$$r_{ij} = \frac{2 \sum_{k=1}^m (x_{ik} \wedge x_{jk})}{\sum_{k=1}^m (x_{ik} + x_{jk})} \quad (4)$$

(3) 最大最小法

$$r_{ij} = \frac{2 \sum_{k=1}^m (x_{ik} \wedge x_{jk})}{\sum_{k=1}^m (x_{ik} \vee x_{jk})} \quad (5)$$

(4) 几何平均最小法

$$r_{ij} = \frac{2 \sum_{k=1}^m (x_{ik} \wedge x_{jk})}{\sum_{k=1}^m \sqrt{(x_{ik} \cdot x_{jk})}} \quad (6)$$

(5) 绝对值指数法

$$r_{ij} = \exp \left\{ - \sum_{k=1}^m |x_{ik} - x_{jk}| \right\} \quad (7)$$

2.1.4 建立传递闭包 采用平方法计算传递闭包, $R \rightarrow R^2 \rightarrow R^4 \rightarrow \dots \rightarrow R^{2^k} \rightarrow \dots$, 经过有限次运算后存在 K , 使 $R^{2^k} = R^{2^{k+1}}$, 于是 $R^* = t(R) = R^{2^k}$, λ 值由小到大, 可以求出截矩阵 R_λ (λ 称置信水平或域值), 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。

2.1.5 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

$$F = \frac{\sum_{j=1}^r n_j \| \bar{x}^{(j)} - \bar{x} \|^2 / (r - 1)}{\sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^{n_j} \| x^{(j)} - \bar{x}^{(j)} \|^2 / (n - r)} \quad (8)$$

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 $x_1^{(j)}, x_2^{(j)}, \dots, x_{n_j}^{(j)}$, 第 j 类的聚类中心向量 $\bar{x}^{(j)} = (\bar{x}_1^{(j)}, \bar{x}_2^{(j)}, \dots, \bar{x}_m^{(j)})$, 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的。

2.2 分析结果

50 个样品的动态模糊聚类分析见图 1。由图 1 可以看出, 当置信水平 λ 取不同值时, 50 个样品的分类情况不同。应当指出, 对于不同的 λ , 样品的分类都有它在起源研究上的实际意

义。根据动态模糊聚类分析图可将样品分为以下几类：

(1)古汝瓷胎和古钧瓷胎。古汝瓷胎和古钧瓷胎聚敛迅速,当置信水平 $\lambda = 0.92$ 时,出自 4 个不同窑口的汝瓷胎和出自 6 个不同窑口的钧瓷胎即聚敛为一类,这说明汝瓷胎和钧瓷胎原料产地相同。生产宫廷用品的汝官窑清凉寺窑和钧官窑钧台窑的胎料产地相近,而与众多民窑的胎料产地亦相同。分析样品的烧制时间跨越了几百年,在这漫长的岁月中,胎料产地很稳定。值得一提的是,出自 2 个不同厂家的 3 个现代钧瓷的胎(7 号,8 号,23 号)也属于这一类。这就为古汝瓷和古钧瓷的胎料产地提供了更明确、更具体的信息。

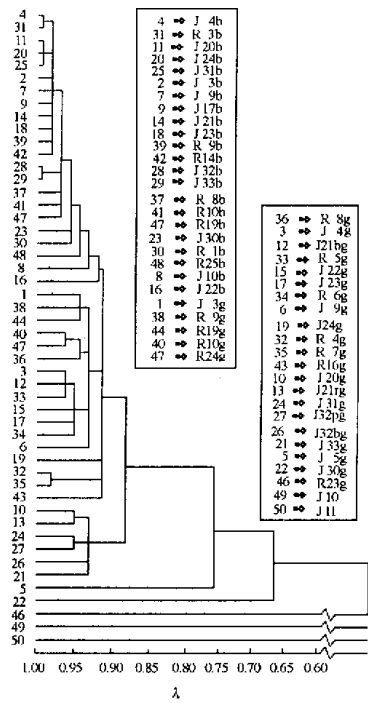


图 1 古钧瓷和古汝瓷样品的动态聚类分析图
Fig.1 The trend cluster analysis diagram for ancient Chinese
Jun and Ru porcelain samples

(2)古汝瓷釉和古钧瓷釉。与胎料相比,釉料的来源比较复杂。当置信水平 $\lambda = 0.91$ 时,釉料分为两类。第一类包括 17 个样品(1 号,3 号,6 号,12 号,15 号,17 号,19 号,32 号,33 号,34 号,35 号,36 号,38 号,40 号,43 号,44 号,47 号),其中古钧瓷釉 6 个,出自 5 个不同的窑口,它们的釉色为兰色(或天兰)。古汝瓷釉 8 个,出自 3 个不同的窑口,它们的釉色多为天青。由此可知,古钧瓷中的兰(或天兰)釉与古汝瓷中的天青(或天兰)釉的原料产地相同或相近。在这一类中还包括 2 个现代仿古汝瓷釉(32 号,33 号)和 1 个现代仿古钧瓷釉(6 号),这不但为古

汝瓷和古钧瓷名窑仿制在材料来源上提供了依据,而且也为古汝瓷和古钧瓷的釉料产地提供了更明确、更具体的信息。这一类釉料的产地与胎料产地相近,釉料产地($\lambda = 0.91$)覆盖了胎料产地($\lambda = 0.92$)。第二类包括 6 个样品(10 号,13 号,21 号,24 号,26 号,27 号),全是钧瓷釉,其中有 5 个釉出自钧台窑,1 个(13 号)出自元代大涧窑。26 号和 27 号样品是取自钧台窑的同一块残片的不同部位,26 号为兰色,27 号是紫色,它们属于同一类。这说明宋代钧台窑烧制的不同釉色的瓷器,它们的原料产地相同,不同的釉色可能是由烧制条件的差异所致。第一类中的 12 号(J21bg)与第二类中的 13 号(J21rg)是同一块残片,这一残片为元代大涧窑的产品,12 号是该残片的兰色部分,13 号是该残片的红色部分,两者的产地略有差别。这说明元代的陶工为了仿制宋代钧瓷,在同一器件上可能施上了不同的釉料,以达到在同一件器物上出现不同釉色的目的。

(3) 第 5 号(J5g)样品为宋代刘庄窑残片的釉,它与其它古汝瓷和古钧瓷的关系较远。

(4) 第 22 号(J30g)样品为一现代仿古钧瓷釉,它与古汝瓷、古钧瓷的关系较远。它的原料产地与古汝瓷、古钧瓷不同。

(5) 第 46 号(R23g)样品为一现代仿古汝瓷釉,它与古汝瓷、古钧瓷的关系很远。

(6) 第 49 和 50 号为现代景德镇白瓷釉料和青瓷釉料,不仅与古汝瓷、古钧瓷无关,而且它们彼此也无关。

3 结论

对古汝瓷、古钧瓷和仿古瓷的 NAA 数据进行模糊聚类分析的结果表明,古汝瓷和古钧瓷的产地基本相同,胎料产地集中而稳定,古汝瓷中的天青釉和古钧瓷中的兰釉产地相同,而且这类釉料产地与胎料产地相近。胎料产地集中,釉料产地分散些,釉料产地覆盖了胎料产地,即它们有相近的起源关系。钧台窑的釉料与其他钧窑略有差别,钧台窑的釉料产地更分散些。实验结果表明考古学界‘汝钧不分’的说法基本上是符合实际情况的。有的仿古瓷原料与古瓷相同,有的仿古瓷原料与古瓷关系较远。由于现代仿古瓷的原料来源是已知的,所以,仿古瓷与古瓷的关系为古瓷的原料产地提供了更明确、更具体的信息。

参 考 文 献

- 冯先铭主编. 中国陶瓷. 上海:上海古籍出版社,1994. 385
FENG Xianming. China Ceramics. Shanghai: Shanghai Ancient Books Press, 1994. 385
- 赵青云. 河南陶瓷史. 北京:紫禁城出版社,1993. 76—89
ZHAO Qingyun. The Ceramic History of Henan Province. Beijing: Zijincheng Press, 1993. 76—89
- 叶民. 中国陶瓷史纲要. 北京:轻工业出版社,1989. 143
YE Zhemin. The outline of China Ceramic History. Beijing: Light Industry Press, 1989. 143
- 高正耀,王杰,陈松华,等. 原子能科学技术,1996, 31(9) 360—364
GAO Zhengyao, WANG Jie, CHEN Songhua, et al. Atomic Energy Science and Technology, 1996, 31(9) 360—364
- 高正耀,王杰,陈松华,等. 核技术,1997, 20(9) 561—567
GAO Zhengyao, WANG Jie, CHEN Songhua, et al. Nucl Tech, 1997, 20(9) 561—567
- 湛红. 模糊数学在国民经济中的应用. 武汉:华中理工大学出版社,1994. 97—148
ZHAN Hong. Application of fuzzy maths in national economy. Wuhan: Huazhong College of Science and Engineering Press, 1984. 97—148

Originating relation studies on ancient porcelains
of Chinese Ru and Jun by NAA

ZHAO Weijuan¹ XIE Jianzhong¹ LI Rongwu² GAO Zhengyao¹ LI Guoxia¹ ZHANG Bin³

1 (Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

2 (Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

3 (Department of Architecture, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450052)

Abstract

50 samples of glazes and bodies of the ancient Chinese Ru porcelain, Jun porcelain and imitative ancient ceramics were analyzed by neutron activation analysis (NAA). The contents of 36 elements in each sample were measured. The NAA data were statistically treated by fuzzy cluster method and the trend cluster diagram was obtained. Their classes and raw material sources were determined. The results show that although these samples spaned hundreds of years, came from different kilns and had different glazes colors, the bodies of the ancient Chinese Ru porcelain and Jun porcelain belong to the same kind, the glazes of the ancient Chinese Ru porcelain is similar to the glazes of the ancient Chinese Jun porcelain. The originating places of the body raw material were concentrated, and that of the glaze raw materials were scattered, the source of the glaze raw material covered that of the body raw material. The ancient Chinese Ru porcelain and Jun porcelain have basically the same raw material sources and the sources of raw material are stable in long time. It is found that most modern Jun porcelain samples are similar to the ancient Chinese Jun porcelain. Two modern Ru porcelain samples are similar to the ancient Chinese Ru porcelain, but another one drifts apart from the ancient Chinese Ru porcelain. Jingdezhen porcelain has no relation to Ru porcelain and Jun porcelain.

Key words Neutron activation analysis, Fuzzy cluster analysis, Provenance relation between Ancient Chinese Ru Porcelain and Jun Porcelain

CLC TL99, O571