

文章编号:1000-2367(2007)01-0071-04

应用 PIXE 技术无损鉴别天青色古钧瓷和古汝瓷

王 升¹, 李国霞¹, 孙洪巍¹, 赵维娟¹, 李融武²,
赵青云³, 孙新民³, 赵文军³, 承焕生⁴(1. 郑州大学 物理工程学院, 郑州 450052; 2. 北京师范大学 物理学系, 北京 100875;
3. 河南省文物考古研究所, 郑州 450004; 4. 复旦大学 现代物理研究所, 上海 200433)

摘 要:“钧汝不分”之说古已有之, 尤其是天青色的汝瓷和钧瓷更是用目测难以区分. 本文应用 PIXE 技术无损测定了 7 个天青色汝官瓷样品和 10 个天青色钧官瓷样品胎和釉的主量化学组成, 并用多元统计分析方法对数据进行了分析, 结果表明: 该方法可以把天青色古汝瓷和古钧瓷很好的区分开来.

关键词:古钧瓷和古汝瓷; 质子激发 X 荧光技术(PIXE); 多元统计分析; 鉴别

中图分类号:TL99

文献标识码:A

河南宝丰清凉寺汝官窑和河南禹州钧台钧官窑是我国古代 2 大名窑, 它们所出的瓷器艺术水平极高, 科学内涵丰富, 是我国古代名瓷的杰出代表^[1]. 由于两个地区相邻, 成矿背景接近, 致使古汝瓷和古钧瓷的原料来源很接近, 加之有的窑口即烧制汝瓷, 又烧制钧瓷, 因而出现了令目测难以区分的“钧汝不分”的瓷器. 有关科技工作者分别对汝窑、钧窑的胎釉化学组成、显微结构以及烧成温度等, 做了很多有价值的研究分析^[2-4]. 也有作者用中子活化分析方法得出汝官瓷和钧官瓷在胎、釉来源上有明显的不同^[5]. 这为从科学的角度辨别那些靠目测和经验无法区分开的同种釉色古钧瓷和古汝瓷提供了科学依据. 但中子活化分析是一种破坏性的分析方法, 而古瓷器往往又是比较珍贵的, 不允许破坏. 如何正确无损的鉴别古汝瓷和古钧瓷? 这是摆在考古界和科技界面前的问题.

1 PIXE 实验原理

质子激发 X 荧光分析(简称 PIXE)是以核技术为基础发展起来的一种无损元素分析方法, 其实验原理如图 1 所示: 质子束轰击样品时, 质子进入样品内部并不断与样品原子发生碰撞, 能量不断损失直至停留在样品内部; 同时在碰撞中不断激发样品原子的内壳层电子, 在电子轨道上产生空穴. 原子外壳层电子会填补空穴, 释放出俄歇电子或特征 X 射线. 所产生的靶原子特征 X 射线, 穿越样品表面而被探测器收集. 由于 X 射线荧光的波长取决于物质中元素的种类, 对于每一元素, 其 X 射线荧光都具有相对应的特征能量或特征波长. 因而, 只要测定 X 射线的能量或波长就可以判断出原子的种类和元素的组成, 根据该波长荧光 X 射线的强度就能定量测定所属元素的含量. 当被质子束激发产生的 X 射线能量大于样品中其它元素的吸收限时, 同样可再次激发它们的特征 X 射线, 这便是二次荧光增强效应. 所有产生的特征 X 射线透射出样品表面, 被 Si(Li)探测器所收集后得到 PIXE 谱, 解谱可得各元素峰面积记数, 再用 PIXE 计算程序得到其百分含量.

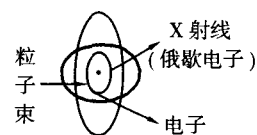


图 1 PIXE 实验原理示意图

收稿日期:2006-04-12

基金项目:国家自然科学基金重点基金(50432010);国家自然科学基金(50572097);河南省自然科学基金(0611011500);中国科学院核分析技术重点实验室基金和郑州大学历史文化遗址保护中心资助项目支持

作者简介:王 升(1981-),男,河南驻马店人,郑州大学硕士研究生,研究方向:核技术及应用

2 实验

本实验采用7个清凉寺窑天青色汝官瓷和10个钧台窑天青色钧官瓷样品,这些样品都是河南省文物考古研究所提供的,具有一定的代表性. PIXE实验是在复旦大学现代物理研究所串列加速器 NEC9SDH-2上进行的,采用外束 PIXE技术测定样品主量元素化学组分和含量. 样品情况和实验数据列于下表1.

表1 清凉寺窑与钧台窑天青色瓷片样品胎/釉的主量化学组成含量 wt (单位: %)

代号	名称	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
R39	汝官瓷	27.91/16.13	64.98/61.73	1.68/4.52	1.06/14.03	1.08/0.15	0.02/0.08	1.77/1.87
R40	汝官瓷	27.56/14.90	65.74/64.51	1.77/4.44	0.52/12.28	1.15/0.17	0.02/0.11	1.73/2.10
R41	汝官瓷	26.21/16.08	66.06/63.94	2.18/5.59	0.73/10.78	1.08/0.18	0.02/0.10	2.24/1.82
R42	汝官瓷	28.03/14.97	65.25/64.74	1.73/4.77	0.38/11.82	1.28/0.16	0.02/0.16	1.81/1.88
R43	汝官瓷	30.16/15.46	62.26/62.78	1.52/5.14	1.47/13.03	1.05/0.18	0.04/0.14	2.00/1.77
R44	汝官瓷	26.86/15.54	65.77/64.44	1.90/5.80	0.42/10.71	1.13/0.19	0.02/0.10	2.39/1.73
R47	汝官瓷	30.11/15.83	61.84/64.79	2.17/5.23	1.35/10.44	1.13/0.17	0.01/0.18	1.88/1.87
J123	钧官瓷	25.8/9.55	66.3/72.1	2.2/3.94	0.883/10.4	1.02/0.198	0.023/0.035	2.58/3.09
J124	钧官瓷	25.8/9.5	65.5/72.7	2.66/3.91	0.61/9.31	0.934/0.232	0.04/0.034	2.85/2.82
J125	钧官瓷	25.7/9.9	66.4/73.5	2.29/4.19	0.465/8.83	1.06/0.191	0/0.033	2.45/1.93
J126	钧官瓷	24.9/9.74	66.7/72.5	2.52/3.52	0.694/10.1	0.934/0.277	0.021/0.104	2.58/2.72
J127	钧官瓷	25.8/9.09	66.4/73.1	2.39/3.69	0.587/9.83	1.01/0.236	0.022/0.026	2.54/2.88
J128	钧官瓷	27.0/9.96	64.6/72.7	2.37/5.06	0.563/8.58	0.956/0.233	0.02/0.034	2.39/2.13
J129	钧官瓷	/9.33	/72.4	/4.2	/9.89	/0.227	/0.033	/3.04
J130	钧官瓷	26.9/9.52	65.7/73	2.42/3.9	0.543/9.5	0.99/0.237	0.015/0.035	2.33/2.37
J131	钧官瓷	27/9.49	65.3/69.7	2.28/3.77	0.47/12.7	0.993/0.26	0/0.065	2.14/2.89
J132	钧官瓷	24.9/9.56	66.4/72.5	3.19/3.59	0.805/9.24	0.884/0.28	0.02/0.07	2.4/2.85

注:下文图中2、图3中b(body)代表胎;图4、图5中g(glaze)代表釉. J129胎实验数据误差太大,未使用.

3 数据的多元统计分析

通过实验数据可以看出,两者在取值范围上是有差别的. 下面用多元统计分析^[6]中的聚类分析和因子分析方法分别对样品的胎釉数据进行分析,采用2种手段分析,目的是为了相互验证,使分析结果更可信、更具说服力.

3.1 对样品胎的分析

用SPSS12.0对样品胎数据进行处理. 聚类分析采用组间Cosine法,得出聚类树形图2;由于将7种氧化物作为观测量做因子分析时,KMO检验值小于5.0,不适合做因子分析,所以筛选出K₂O、CaO、TiO₂、MnO和Fe₂O₃5种特征氧化物作为观测量,提取公因子F1和F2做二维散点图,得出样品胎的因子分析散点图3.

由图2可以看出,样品被逐步合并,最终归为2类:1~7号的汝官瓷胎样品聚为一类;8~16号钧官瓷胎样品聚为一类. 由图3也可以看出,钧官瓷胎样品分布在上部,较集中,汝官瓷胎样品分布在下部,较分散,2者可以较清楚的分开,和聚类分析结论相一致. 由上述分析可知:钧官瓷胎样品的原料产地相对比较集中,汝官瓷胎样品的原料产地稍分散一些,多数汝官瓷胎样品和钧官瓷胎样品的原料产地接近但不相同.

3.2 对样品釉的分析

聚类分析仍采用组间Cosine法,得到系统聚类树形图4;因子分析仍通过主因子法提取2个公共因子F1和F2,根据F1和F2做散点图,得到因子分析散点图5.

由图4同样得出,样品经过逐步聚合,最终被归为2类:1~7号的汝官瓷釉样品聚为一类;8~17号的钧

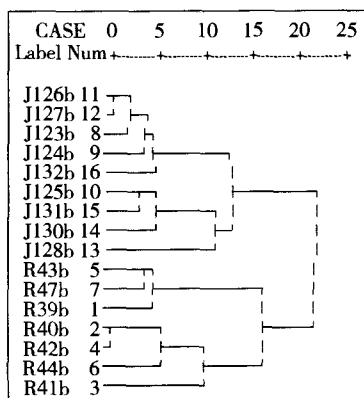


图 2 汝官瓷胎和钧官瓷胎的聚类分析图

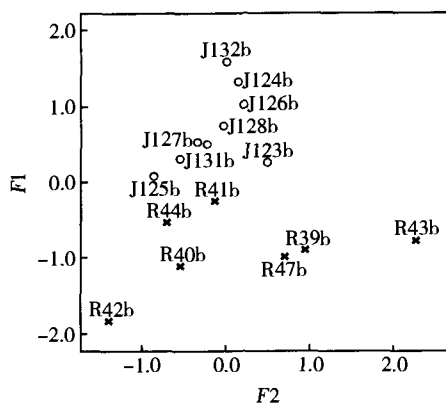


图 3 汝官瓷胎和钧官瓷胎的因子分析散点图

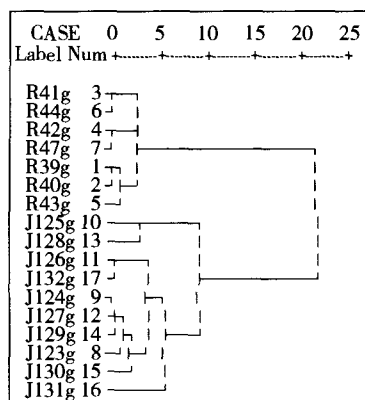


图 4 汝官瓷釉和钧官瓷釉的聚类分析图

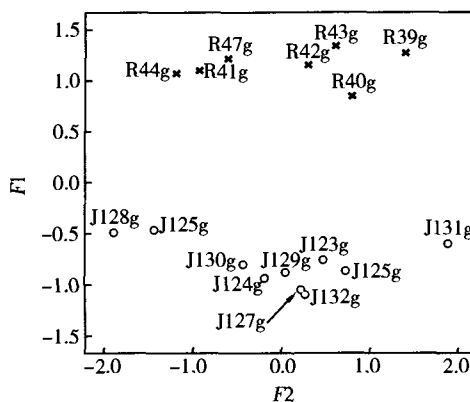


图 5 汝官瓷釉和钧官瓷釉的因子分析散点图

官瓷釉样品聚为一类.由图 5 也可以清楚地看出,钧官瓷釉样品分布在下部,汝官瓷釉样品分布在上部,两者分为截然不同的两类.这表明汝官瓷釉样品和钧官瓷釉样品的原料产地和配方都存在着明显地不同.

4 结 论

河南宝丰县清凉寺汝官瓷和河南禹州市钧台钧官瓷,虽然 2 者关系密切,难以辨别,但应用 PIXE 和多元统计分析等科技手段可以很好地将 2 者分别开来. PIXE 技术属于无损测量,可以在古陶瓷完器无损鉴别中发挥重要的作用.

参 考 文 献

[1] 孙新民. 关于宋窑研究的几个问题[M]. 北京:紫禁城出版社,2001.
 [2] 承焕生,何文权,杨福家,等. 宋代汝瓷研究[A]. 郭景坤. 中国古陶瓷科学技术[C]. 上海:上海科学技术文献出版社,1999:109-116.
 [3] 李融武,杨 雷,李国霞,等. 汝瓷着色机理的中子活化分析和 Mössbauer 谱[J]. 科学通报,2002,47(8):572-574.
 [4] 罗永明,赵海雷,张 梅,等. 钧台窑施釉工艺研究[A]. 郭景坤. 中国古陶瓷科学技术[C]. 上海:上海科学技术文献出版社,1999:497-500.
 [5] 李融武,李国霞,赵维娟,等. 清凉寺汝官窑和钧台钧官窑起源关系的模糊聚类分析[J]. 北京师范大学学报(自然科学版),2003,39(5):628-631.
 [6] 张文彤. 世界优秀统计工具 SPSS11.0 统计分析教程[M]. 北京:北京希望电子出版社,2002.

The Nondestructive Identification of the Kindred Glazing Color of Ancient Jun and Ru Porcelain by Using PIXE

WANG Sheng¹, LI Guo-xia¹, SUN Hong-wei¹, ZHAO Wei-juan¹, LI Rong-wu²
ZHAO Qing-yun³, SUN Xin-min³, ZHAO Wen-jun³, CHENG Huan-sheng⁴

(1. Institute of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. The Historical Relic and Archaeology Research Institute of Henan Province, Zhengzhou 450004, China; 4. Research Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Ancient Jun and Ru Porcelain has been very difficult to distinguish for a long time, especially for the azure of them by using observation measurements. In this article, the major chemical compositions of seven samples of azure Ru-Guan porcelain and ten samples of azure Jun-Guan porcelain have been determined nondestructively, by using PIXE, and the results have been analyzed by using multivariate statistical analysis. The experimental results show that: it is a good method to identification the kindred glazing color ancient Jun and Ru porcelain, by using the PIXE and multivariate statistical analysis.

Key words: ancient Jun and Ru porcelain; PIXE; multivariate statistical analysis; identification

(上接第 67 页)

参 考 文 献

- [1] 卢 宏,陈清明,李晓平,等. 横流 CO₂激光器的折叠式谐振腔研究[J]. 激光杂志, 1999, 20(1):31-34.
- [2] Van Neste R, Pare C, Lachance R L, et al. Graded-phase mirror resonator with a super-gaussian output in a CW CO₂ laser[J]. IEEE J Quantum Electron, 1994, 30:2 663-2 669.
- [3] Perrone M R, Tundo S, Panzera C, et al. Beam-divergence control of excimers with plane-parallel Gaussian cavities[J]. Applied Optics, 1997, LP36(33):8 574-8 581.
- [4] 凌东雄,李俊昌,管一弘. 高斯反射率方形平凹腔激光模场的有限元分析[J]. 光电子·激光, 2002, 13(6): 617-621.
- [5] Deng D, Fu X, Tian Y, et al. Far-eld intensity distribution of beam generated by Gaussian mirror resonator[J]. Optics Communications, 2005, 248 :185-189.
- [6] 方洪烈. 光学谐振腔理论[M]. 北京:科学出版社,1981.

The Properties of Plano-concave Resonator with a Gaussian-reflectivity Mirror

PENG Yu-feng, LI Kuo-hu, CHENG Jing, ZHANG Hu,
FAN Xiao-wei, ZHANG Yong-tao, PENG Ai-lian

(College of Physics Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: In this paper, by means of boundary finite-element methods, the field distributions and its eigenvalues of the plano-concave resonator with a Gaussian reflectivity plane mirror are calculated and discussed, the case that resonator differentiate modes and broaden the radius of field distribution of modes.

Key words: plano-concave resonator; Gaussian-reflectivity mirror; boundary finite-element method; mode radius; mode discrimination