

基于光学相干层析成像的古代瓷器釉层分类

钟丹霞^{1,2}, 郭木森³, 胡永庆³, 刘松^{1,2}, 董俊卿^{1,2}, 李青会^{1,2}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所科技考古中心, 上海 201800;

²中国科学院大学, 北京 100049;

³河南省文物考古研究院, 河南 郑州 450000

摘要 为探索基于光学相干层析成像(OCT)技术对古代青瓷釉层物理结构的分类,综合应用 OCT 技术、X 射线荧光光谱分析(XRF)技术、扫描电子显微镜-能谱分析(SEM-EDS)技术和激光拉曼光谱(LRS)技术对河南省宝丰县清凉寺窑址出土的金元时期青瓷和钧瓷样品残片进行了分析。根据获取的样品釉层物理结构 OCT 灰度图像特征对釉层进行定性分类,利用图像纹理分析技术对釉层 OCT 图像进行量化表征,并根据所确定的纹理特征参数进行主成分分析。对根据 OCT 图像对瓷釉的分类结果与根据 XRF 获得的釉层化学成分的分类结果进行比较,结合 SEM-EDS 和 LRS 分析结果讨论了釉层材料学特征与 OCT 图像特征之间的内在联系。

关键词 测量; 光学相干层析成像; 图像纹理分析; 主成分分析; 清凉寺窑址

中图分类号 TN247

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0104001

Microstructures of Ancient Porcelains Based on Optical Coherence Tomography

Zhong Danxia^{1,2}, Guo Musen³, Hu Yongqing³, Liu Song^{1,2}, Dong Junqing^{1,2}, Li Qinghui^{1,2}

¹Center of Sci-Tech Archaeology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Henan Provincial Institute of Cultural Heritage and Archaeology, Zhengzhou, Henan 450000, China

Abstract In order to study the classification of ancient porcelains based on the physical structures of glaze layer, optical coherence tomography (OCT) technology combined with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) technology, scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) technology and laser Raman spectroscopy (LRS) technology are used to analyze the Celadon and Jun porcelains which are dated to the Jin and Yuan dynasties and excavated from the Qingliangsi site in Baofeng County, Henan Province, China. The glaze layers are classified qualitatively according to the characteristics of OCT images of glaze layers. The image texture analysis technique is used to characterize the OCT images of glaze layers quantitatively, and principal component analysis is performed based on the image texture parameters determined by the image texture analysis. The classification results of the enamel according to the OCT image are compared with the classification results of the chemical composition of the glaze obtained from XRF. The relationship between the chemical compositions of glaze layers and the OCT image feature are discussed based on the results of SEM-EDS and LRS.

Key words measurement; optical coherence tomography; image texture analysis; principal component analysis; Qingliangsi site

OCIS codes 120.4290; 110.4500; 100.6950; 300.6560; 170.5660

收稿日期: 2017-07-13; 收到修改稿日期: 2017-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(51402326, 11374314)

作者简介: 钟丹霞(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事出土青瓷瓷釉 OCT 图像特征分析及材料学方面的研究。

E-mail: 15356634101@163.com

导师简介: 李青会(1973—), 男, 博士, 研究员, 主要从事古代硅酸盐材料方面的研究。

E-mail: qinghui@sina.com(通信联系人)

1 引 言

中国古代瓷器窑口判别及产地溯源是陶瓷考古的重要内容。目前国内外在这方面的研究主要依赖于化学成分分析技术,然而化学成分分析技术无法探测瓷釉亚表面结构,也无法分析釉质的均匀性和胎釉结合情况。古代瓷器釉层微观结构复杂多变,与瓷釉的原料及烧制工艺存在密切联系,是瓷器产地研究的重要特征之一。陈显求等^[1-4]发现钧釉釉层为单一分相结构,而建盏中的银兔毫、黄兔毫则为典型的分相析晶结构。郭演仪等^[5]对汝官青瓷进行研究发现其釉层中存在一定量的钙长石析晶,同时存在少量分相结构。凌雪等^[6]发现邢窑、定窑、巩窑白瓷釉层内仅存在少量气泡及残留晶体。目前对古瓷器的微观结构分析主要使用扫描电子显微镜(SEM),但SEM只能分析瓷器断面的微观结构,无法获取釉层内部三维结构信息。

光学相干层析成像(OCT)技术是一种基于共焦显微和迈克耳孙干涉原理的新型成像技术,可以获取釉层内部物理结构信息,如釉层内部晶体、液液分相结构、气泡等,具有无损、高分辨率和高灵敏度等优点。瓷釉中的晶体、液液分相、气泡等均存在折射率

突变,这种突变会导致散射光变强,通常称其为散射相。散射相在OCT图像上表现为灰度值较高(灰白色)的区域^[7-11]。近年来国内外已有研究人员利用OCT技术在陶瓷考古方面开展了相关技术研究。Yang等^[8]利用OCT技术研究了宋代瓷器釉层内部气泡大小以及分布情况。严鑫等^[12]利用OCT技术研究了古瓷器的断面结构特征。这些研究主要基于OCT图像的直观表现,未能系统地量化表征OCT图像的特征,也未能对釉层的微观结构进行分类研究。本文利用OCT技术对河南省宝丰县清凉寺窑等窑址出土的宋金时期的瓷器残片进行测试分析,探索基于OCT技术对釉层微观结构的分类研究,并结合X射线荧光光谱分析(XRF)技术、激光拉曼光谱(LRS)技术和SEM-能谱分析(SEM-EDS)技术探讨了釉层材料学特征与OCT图像特征之间的内在联系。

2 实 验

2.1 样品信息

实验选用河南省宝丰县清凉寺窑址出土的29件金元时期青釉瓷、钧釉瓷,对这29件瓷器残片样品进行分析,样品信息见表1,典型残片样品照片如图1所示。

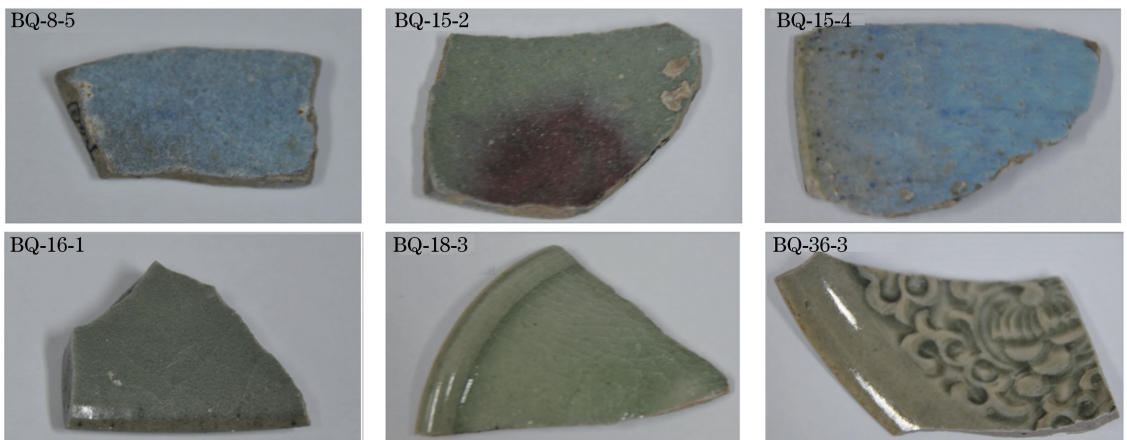


图1 河南省宝丰县清凉寺窑址出土的典型瓷器残片样品照片

Fig. 1 Pictures of typical porcelain fragment samples at Qingliangsi site in Baofeng County, Henan Province

2.2 实验方法

2.2.1 OCT技术

实验采用的扫频源OCT系统由4部分构成:扫频源(HSL-2000型扫频激光光源,中心波长为1315~1340 nm,最大功率为50 mW,扫频频率为20 kHz)、干涉仪单元(日本Santec公司IV-2000型)、扫描探针以及计算机单元。该系统在空气(折射率 $n=1$)中轴向分辨率约为12 μm ,横向分辨率

约为17 μm ,成像扫描范围为0~20 mm,空气中成像深度为3~3.5 mm,现已成功应用于中国古代瓷器釉层的物理结构特征研究^[10]。

2.2.2 能量色散型XRF

能量色散型X射线荧光光谱仪(OURSTEX 100FA,OURSTEX,日本)主要由低真空探测单元、高压单元、控制单元和数据处理单元组成。光谱仪靶材为钨,X射线管的激发电压最高可达40 kV,最

表 1 河南省宝丰县清凉寺窑址出土瓷器样品信息

Table 1 Information of porcelain samples at Qingliangsi site in Baofeng County, Henan Province

Sample	Type	Description	Time
BQ-8-1	Jun porcelain	Gray body and blue glaze	Yuan dynasty (AD 1206-1368)
BQ-8-2		Gray body and blue glaze	
BQ-8-3		Gray body and blue glaze	
BQ-8-4		Gray body and blue glaze	
BQ-8-5		Gray body and blue glaze	
BQ-8-6		Gray body and blue glaze	
BQ-15-1	Bowls of Jun glaze	Gray body and blue glaze	
BQ-15-2		Gray body and green glaze with red	
BQ-15-3		Gray body and green glaze with red	
BQ-15-4		Gray body and blue glaze	
BQ-15-5		Gray body and blue glaze	
BQ-16-1	Celadon bowls	Gray body and green glaze	
BQ-16-2		Gray body and green glaze	
BQ-16-3		Gray body and green glaze	
BQ-16-4		Gray body and green glaze	
BQ-16-5		Gray body and green glaze	
BQ-18-1	Celadon bowls without decorations	Gray body and green glaze	Jin dynasty (AD 1115-1234)
BQ-18-2		White body and green glaze	
BQ-18-3		White body and green glaze	
BQ-18-4		White body and green glaze	
BQ-18-5		Grown body and green glaze	
BQ-18-6		White body and green glaze	
BQ-18-7		White body and green glaze	
BQ-18-8		Gray body and green glaze	
BQ-36-1	Celadon bowls with printed patterns	Gray body and green glaze	
BQ-36-2		Gray body and green glaze	
BQ-36-3		Gray body and green glaze	
BQ-36-4		White body and green glaze	
BQ-36-5		Gray body and green glaze	

大功率为 50 W, X 射线焦斑直径约为 2.5 mm。X 射线探测器采用外部场效应管硅漂移探测器 (SDD), 其能量分辨率可达 145 eV (Mn K α)。该光谱仪已成功应用于中国古代陶瓷的化学成分分析^[13]。

2.2.3 LRS

采用可移动式 LabRAM XploRA 型共焦激光显微拉曼光谱仪 (Horiba, 法国)。仪器采用高稳定研究显微镜, 采用针孔共焦技术与物镜 100 \times 配合, 横向空间分辨率高于 1 μ m, 纵向分辨率高于 2 μ m, 激发波长为 532 nm, 光谱范围为 70~4000 cm^{-1} , 光谱分辨率不大于 2 cm^{-1} 。该仪器已广泛应用于中国古代硅酸盐质文物样品的分析与研究^[14]。

2.2.4 SEM-EDS

采用中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心的场发射 SEM, 型号为 S4800, 采用高

位/低位二次电子探测器和半导体背散射电子探测器, 加速电压 15 kV 下, 二次电子分辨率为 1 nm; 加速电压 1 kV 下 (减速模式), 二次电子分辨率为 1.4 nm; 低加速电压可直接观察不导电试样; 放大倍率为 20~2000 (低倍模式) 和 100~800000 (高倍模式); 该显微镜配有能谱分析仪, 可以同时进行显微结构形貌和微区成分分析。

2.2.5 OCT 图像纹理特征分析

不同类型的釉层在釉层散射相的数量及分布状况等方面存在差异, 故可根据釉层 OCT 图像中散射相特征对釉层进行分类。分类过程主要包括釉层 OCT 图像兴趣区域提取及目标图像增强, 基于灰度共生矩阵 (GLCM) 及 Gabor 小波的目标图像纹理特征提取, 基于 MATLAB、SPSS 等软件, 利用主成分分析 (PCA) 方法对釉层进行分类, 流程如图 2 所示。

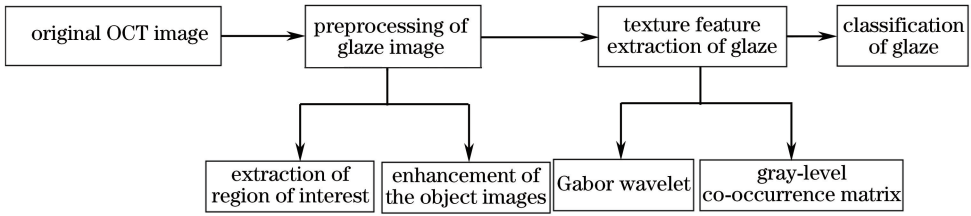


图 2 基于 OCT 图像的釉层分类流程

Fig. 2 Classification process of glaze layers based on OCT images

1) 图像预处理原始 OCT 图像包含了探测器到釉层表面的空气层、釉层以及胎体层信息。为了更好地对釉层进行纹理特征分析,需要对釉层部分 OCT 图像进行分割提取,同时利用高帽和低帽变换对含有大量散射相釉层的 OCT 图像进行对比度加强。

2) 釉层纹理特征提取是影响分类精度及可靠性的重要因素之一。实验利用灰度共生矩阵及 Gabor 小波进行特征提取,实现对釉层 OCT 图像的量化表征。

灰度共生矩阵是一种利用灰度空间相关性描述纹理的常用方法^[15-16],该方法能利用图像中像素相对位置的空间信息更加准确快速地描述图像的纹理。角二阶矩 (M_{AS})、对比度 (C)、熵 (E)、相关性 (f_c) 是图像纹理分析中较为常用的 4 个灰度共生矩阵特征参数。角二阶矩反映了图像灰度分布的平滑性,能量越大,图像越平滑。对比度可以度量图像散射强度的程度,反映了图像的清晰度,纹理沟纹越深,对比度越大。熵值反映了图像的信息量,熵值越大,纹理越多。相关性用来衡量邻域灰度的线性依赖性,图像灰度分布越均匀,相关值越大^[17-18]。

角二阶矩、对比度、熵、相关性参数的表达式为

$$M_{AS} = \sum_{i=0}^{L-1} \sum_{j=0}^{L-1} P^2(i, j), \quad (1)$$

$$C = \sum_{i=0}^{L-1} \sum_{j=0}^{L-1} (i - j)^2 P(i, j), \quad (2)$$

$$E = - \sum_{i=0}^{L-1} \sum_{j=0}^{L-1} P(i, j) \lg P(i, j), \quad (3)$$

$$f_c = \sum_{i=0}^{L-1} \sum_{j=0}^{L-1} \frac{ijP(i, j) - u_1 u_2}{\sigma_1^2 \sigma_2^2}. \quad (4)$$

式中 $P(i, j)$ 为以灰度级 i 为起点,在给定距离和方向时出现灰度级 i 的概率; u_1, u_2 分别是沿归一化后的灰度共生矩阵的行和列计算的均值, δ_1, δ_2 分别是沿归一化后的灰度共生矩阵的行和列计算的方差。

Gabor 小波对图像边缘信号较为敏感,能提供良好的方向选择和尺度选择特性。抓住图像局部区域内多个方向的空间频率和局部性特征结构,是描

述图像局部灰度变化的有力工具。基于 Gabor 小波的特征提取是一种重要的纹理特征提取方法^[16,19]。选取 Gabor 变化后图像的均值、对比度、熵值作为图像的纹理特征参数。对比度反映了图像经过 Gabor 滤波后灰度变化对纹理分析的贡献程度;熵值反映了图像的能量,熵值越大,能量越小;均值反映了纹理的粗细程度,均值越大,纹理越粗。采用 MATLAB 进行 OCT 图像纹理分析,利用灰度共生矩阵和 Gabor 小波量化 OCT 图像特征参数。

3) 釉层分类瓷器釉层 OCT 灰度图像的特征参数是多元的,多变量大样本的资料无疑能为准确分类提供更有价值的信息。但是如果一类特征对应于多维空间的一个点,会使分类比较复杂。同时,不同特征指标之间还存在着一定的相关性,这也增加了分类的复杂性。PCA 是一种多元统计方法,它将原来多个相关随机变量进行综合处理,重新组合成一组数量较少且互不相关的综合指标来替代原始变量^[16]:

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mp} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_p \end{bmatrix}, \quad (5)$$

式中 $\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mp} \end{bmatrix}$ 为加权系数矩阵,且 $m \leq$

p ; X_i 为原始特征向量, C_i 为原始特征向量的主成分。这几个综合特征尽可能地包含了原始相关特性的信息,使得分类能够快速准确地进行。采用 SPSS (Version 20.0) 软件进行 PCA,利用主成分法提取因子,对获得的因子载荷阵进行特征向量求解,建立主成分模型。

3 实验结果与讨论

3.1 瓷釉断层 OCT 物理结构特征

根据获取的瓷器釉层 OCT 图像中散射相的数

量和分布状态,将分析样品釉层分为三类。第一类样品釉层 OCT 图像以玻璃相为主,同时含有少量散射相聚集区,气泡数量较少,胎釉结合面清晰,典型釉层 OCT 图像如图 3(a)、(b)所示,此类为玻璃相为主类釉层。第二类样品釉层 OCT 图像以灰度衬度不一、大小不等的散射相团簇状聚集区为主,同时存在明显玻璃相,釉层气泡较小,且部分气泡由于

散射相干扰不易观察,典型釉层 OCT 图像如图 3(c)、(d)所示,此类为非均匀散射类釉层。第三类样品釉层 OCT 图像以均匀分布的散射相为主,同时含有少量大小不同、衬度不一的团簇状散射相,且存在一定数量体积较大的液液分相气泡,典型釉层 OCT 图像如图 3(e)、(f)所示,此类样品为似均匀散射类釉层。样品釉层 OCT 图像定性分类信息见表 2。

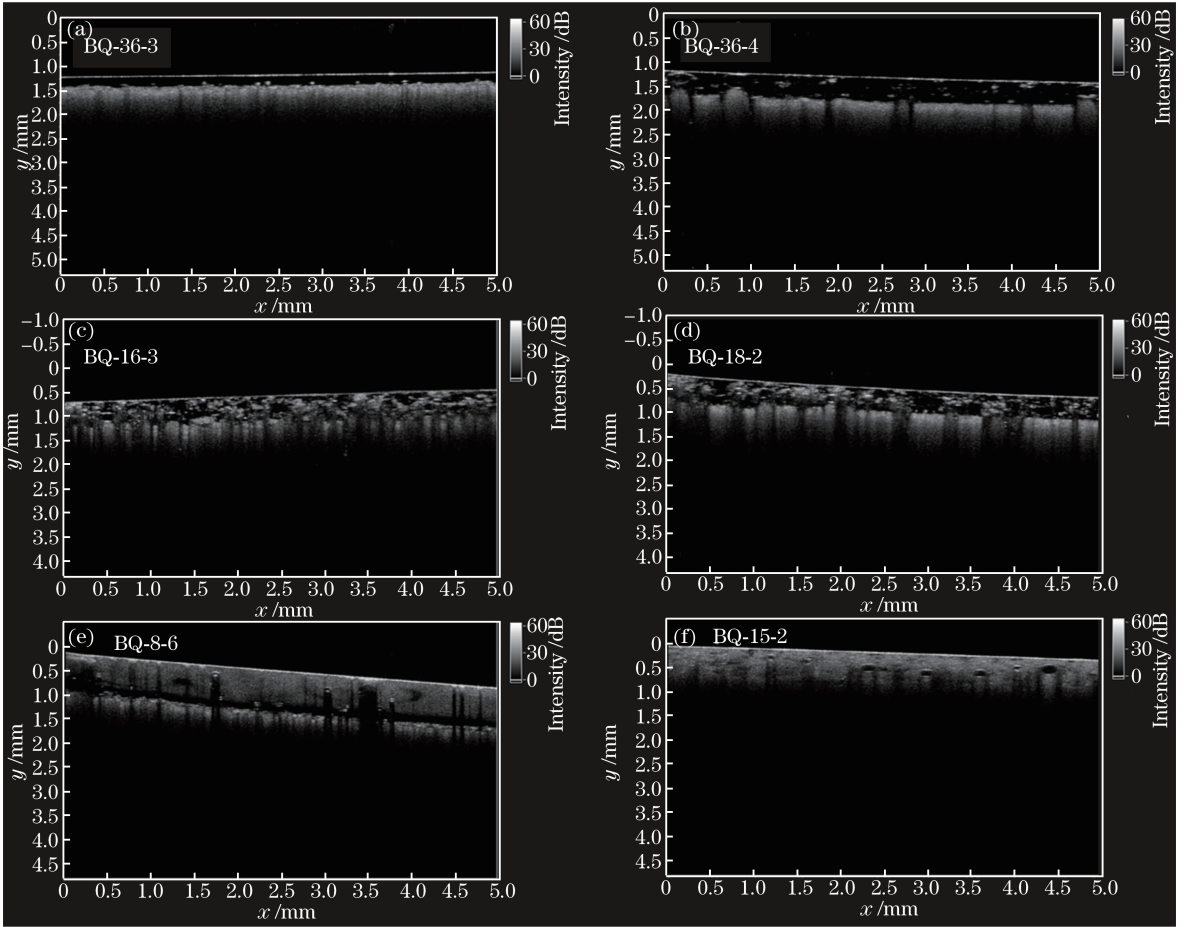


图 3 不同类型瓷釉的 OCT 灰度图像($n=1,500$,每个像素大小为 $1.2 \mu\text{m} \times 5.3 \mu\text{m}$)。

(a)、(b)玻璃相为主类釉层;(c)、(d)非均匀散射类釉层;(e)、(f)似均匀散射类釉层

Fig. 3 OCT gray images of different types of glaze layers ($n=1,500$, each pixel size is $1.2 \mu\text{m} \times 5.3 \mu\text{m}$).

(a), (b) Glass phase dominant type glaze; (c), (d) non-uniform scattering type glaze; (e), (f) homogeneous scattering type glaze

表 2 基于 OCT 图像特征的釉层定性分类

Table 2 Qualitative classification of glaze layers based on OCT image features

Type of glaze	Sample
Glass phase dominant type glaze layer	BQ-18-1, BQ-18-3, BQ-18-4, BQ-18-5, BQ-18-6, BQ-18-8, BQ-36-1, BQ-36-2, BQ-36-3, BQ-36-4, BQ-36-5
Non-uniform scattering type glaze layer	BQ-15-3, BQ-16-1, BQ-16-2, BQ-16-3, BQ-16-5, BQ-18-2, BQ-18-7 BQ-8-1, BQ-8-2, BQ-8-3, BQ-8-4, BQ-8-5, BQ-8-6, BQ-15-1,
Homogeneous scattering type glaze layer	BQ-15-2, BQ-15-4, BQ-15-5, BQ-16-4

3.2 OCT 灰度图像的纹理特征提取

图 4 为样品 BQ-15-3 釉层的原始 OCT 灰度图像、釉层分割提取图像和对比度增强图像。将使用灰度共

生矩阵和 Gabor 小波方法提取的 7 个特征参数作为釉层 OCT 灰度图像的纹理特征参数。对 29 个釉层的物理结构信息进行量化表征,特征参数如表 3 所示。

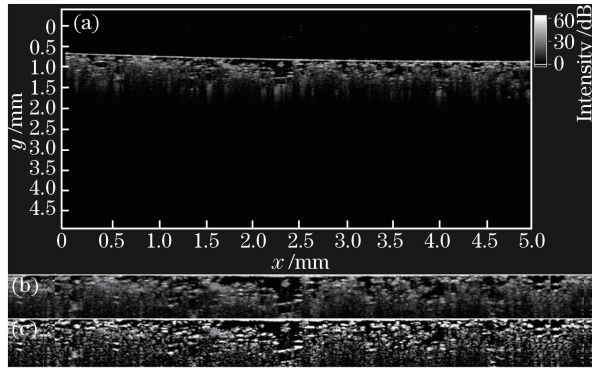


图 4 样品 BQ-15-3 OCT 图像($n=1.500$, 每个像素大小为 $1.2 \mu\text{m} \times 5.3 \mu\text{m}$)。

(a)原始 OCT 图像;(b)釉层分割提取图像;(c)对比度增强图像

Fig. 4 OCT images of sample BQ-15-3 ($n=1.500$, each pixel size is $1.2 \mu\text{m} \times 5.3 \mu\text{m}$). (a) Original OCT image;

(b) extracted image of glaze layer segmentation; (c) contrast enhancement image

表 3 基于灰度共生矩阵和 Gabor 小波变换提取的釉层 OCT 图像特征参数

Table 3 Characteristic parameters of OCT images of extracted glaze layer based on gray-level co-occurrence matrix and Gabor wavelet transformation

Sample	Parameter of gray-level co-occurrence matrix				Parameter of Gabor wavelet transformation		
	C	f_C	M_{AS}	E	Mean	Contrast	Entropy
BQ-8-1	40.22	2.35	0.07	8.06	0.0046	4.4297	0.5799
BQ-8-2	41.89	2.67	0.13	7.79	0.0047	4.1194	0.6101
BQ-8-3	50.72	2.48	0.05	8.46	0.0046	4.3110	0.5756
BQ-8-4	41.83	2.50	0.04	8.58	0.0044	4.2249	0.4955
BQ-8-5	40.62	2.66	0.28	7.10	0.0048	3.9808	0.6513
BQ-8-6	29.19	2.60	0.16	7.21	0.0045	3.4034	0.5116
BQ-15-1	44.08	2.50	0.19	7.46	0.0047	3.7401	0.6366
BQ-15-2	42.53	2.11	0.05	8.23	0.0044	3.7485	0.4975
BQ-15-3	52.81	2.34	0.24	7.26	0.0049	4.3580	0.7215
BQ-15-4	37.18	2.48	0.23	7.15	0.0048	4.4016	0.6887
BQ-15-5	40.50	2.61	0.16	7.51	0.0046	3.8144	0.5853
BQ-16-1	46.42	2.47	0.60	6.19	0.0052	5.5959	0.8193
BQ-16-2	55.40	2.36	0.19	7.58	0.0049	5.1671	0.6936
BQ-16-3	57.86	2.38	0.27	7.44	0.0051	5.4286	0.7834
BQ-16-4	47.91	2.27	0.13	7.84	0.0046	3.6321	0.6063
BQ-16-5	53.04	2.27	0.30	7.13	0.0048	4.9104	0.6832
BQ-18-1	37.85	2.86	1.59	4.28	0.0059	9.4639	0.9894
BQ-18-2	61.06	2.40	0.47	6.74	0.0052	5.9495	0.8346
BQ-18-3	40.94	2.69	1.15	5.13	0.0056	7.6898	0.9191
BQ-18-4	48.11	2.69	0.87	5.75	0.0054	7.3867	0.8486
BQ-18-5	54.20	2.69	0.81	5.91	0.0055	7.7161	0.9124
BQ-18-6	50.90	2.73	1.04	5.39	0.0057	8.2466	0.9790
BQ-18-7	58.17	2.56	0.37	7.12	0.0054	7.4440	0.8660
BQ-18-8	31.33	2.82	1.95	3.58	0.0060	10.3641	1.0708
BQ-36-1	35.39	2.75	1.65	4.08	0.0060	10.6681	1.0295
BQ-36-2	37.37	2.89	1.33	4.68	0.0057	10.5300	0.9409
BQ-36-3	43.03	2.71	1.99	3.45	0.0066	16.1019	1.2208
BQ-36-4	27.40	2.89	2.01	3.47	0.0061	11.9818	1.0349
BQ-36-5	30.56	2.79	1.82	3.85	0.0060	10.2886	1.0315

表 4 为 PCA 的方差和贡献率,用来获得降维后的参数。一般情况下,多元数据的前 2~3 个主成分的累计方差贡献率能达到 85%左右时,表明这 2~3 个主成分已包含了大部分变量所代表的信息。实验中前两个主成分的累计方差贡献率已达 94.402%,故可以选择 PC1 与 PC2 作为釉层物理结构的主要信息参量。

表 4 PCA 的方差和贡献率表

Table 4 Variance and contribution proportion of PCA

Principal component	Variance	Variance proportion /%	Accumulation /%
PC1	5.583	79.759	79.759
PC2	1.025	14.643	94.402
PC3	0.273	3.902	98.604
PC4	0.074	1.063	99.667
PC5	0.016	0.223	99.890
PC6	0.007	0.098	99.987
PC7	0.001	0.013	100.000

图 5 为利用获得参数进行 PCA 得到的结果。图中除样品 BQ-16-5 外,基于纹理特征分类的结果与基于原始 OCT 图像特征的分类结果一致。误差原因可能在于:1)增强分割图像对比度时,噪声被当作纹理信息也得到加强;2)进行纹理参数提取时,为简化计算量丢失了部分有用信息。由图可知,根据 OCT 图像所划分的三种釉层类型,即玻璃相为主类釉层、非均匀散射类釉层和似均匀散射类釉层,存在明显差异。玻璃相为主类釉层的 OCT 图像中纹理信息较少,其角二阶矩、对比度(Gabor 小波变换)、熵值(Gabor 小波变换)明显高于其他两类釉层,均值也较高,熵值(灰度共生矩阵)最低。非均匀散射类釉层 OCT 图像存在较深的纹理沟纹,含有丰富的纹理信息,釉层中存在较多的分离散射相结构,其对比度值(灰度共生

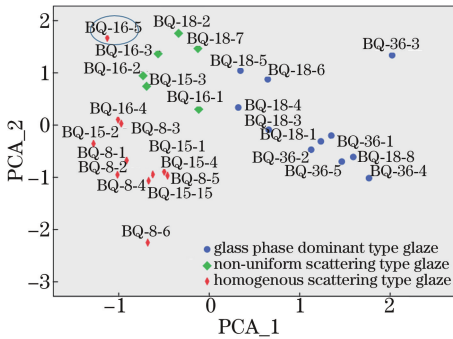


图 5 样品纹理图像的 PCA 分类图

Fig. 5 PCA classification diagram of texture image of samples

矩阵)明显高于其他两类釉层,熵值和对比度值(Gabor 小波变换)也较高。似均匀散射类釉层 OCT 图像含有丰富的纹理信息,但由于散射相分布均匀,纹理沟纹较浅,其熵值(灰度共生矩阵)最高,角二阶矩、对比度和熵值(Gabor 小波变换)则明显低于其他两类样品。

综上所述,利用灰度共生矩阵及 Gabor 小波变换所提取的纹理特征参数可以较好地表征玻璃相为主类釉层、非均匀散射类釉层和似均匀散射类釉层的 OCT 灰度图像纹理特征差异,实现三类釉层的有效分类。

3.3 釉层化学成分特征

选取的陶瓷样品的釉层化学成分分析结果如表 5 所示。图 6 为样品釉层化学成分二维散点图。根据助熔剂含量及硅铝物质的量比 $[n(\text{Si}/\text{Al})]$ 可以将样品大致分为三类,除个别样品(BQ-15-2、BQ-16-5、BQ-18-7、BQ-36-3、BQ-36-5)外,分类结果与基于 OCT 釉层断层的纹理特征定性分类大致相同。由图 6 可知,玻璃相为主类釉层具有高硅铝物质的量比、高助熔剂含量的特点;非均匀散射类釉层具有低硅铝物质的量比、高助熔剂含量的特点;似均匀散射类釉层具有低硅铝物质的量比、低助熔剂含量的特点。

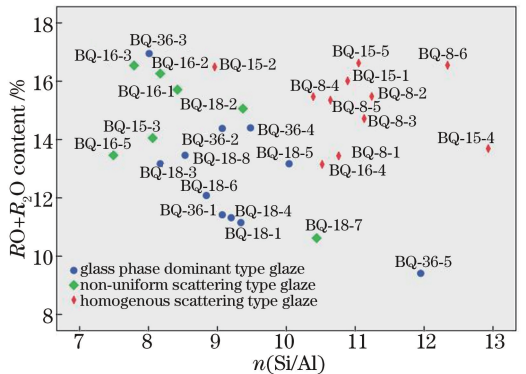


图 6 瓷釉助熔剂含量与硅铝物质的量比二维图

Fig. 6 Two-dimensional plot of cosolvent content of porcelain glaze and mole ratio of silicon alumina

助熔剂可以降低釉的烧成温度,高含量 CaO 有利于钙系晶体的生成^[20]。从表 5 可以发现,钧釉瓷、青釉碗盏的助熔剂(RO+R₂O, R 为 Na、Ca 等)含量和 CaO 含量普遍高于青釉素面盏和青釉印花大碗。此外,钧釉瓷(BQ-15-2、BQ-15-3 除外)、BQ-16-4、BQ-36-5 釉层中 SiO₂、Al₂O₃ 的质量分数分别为 69.69%~77.25%、9.88%~11.74%,具有高硅低铝的特点。青釉碗盏(BQ-16-4 除外)、BQ-36-3、BQ-15-3 釉层中 SiO₂、Al₂O₃ 的质量分数分别为

67%~69.53%、13.87%~15.58%，具有低硅高铝的特点。青釉素面盏和青釉印花大碗釉层中 SiO₂、Al₂O₃ 的质量分数分别为 69.87%~75.59%、12.31%~14.70%，具有高硅高铝的特点。陈显球等^[4]指出，釉层中硅铝物质的量比接近或者大于 10.7 时，易出现液液分相结构。因此当釉层中硅铝

物质的量比值接近或高于 10.7 时，釉层 OCT 图像特征表现为似均匀散射类釉层。

综上所述，釉层内部的物理结构与釉层配方存在紧密联系，但化学成分只是影响釉层物理结构的一个因素，瓷釉内部物理结构的形成还受到烧制温度、烧成气氛等制作工艺因素的影响。

表 5 样品瓷釉化学成分定量分析结果(质量分数)

Table 5 Quantitative analysis results of chemical composition for porcelain glaze (mass fraction)

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	n(Si/Al)	RO+R ₂ O
BQ-8-1	1.01	1.68	11.54	73.05	4.30	6.45	0.20	1.59	10.76	13.44
BQ-8-2	0.79	1.92	10.87	71.91	3.50	9.27	0.18	1.34	11.24	15.48
BQ-8-3	0.76	1.75	11.11	72.77	3.75	8.46	0.16	1.08	11.13	14.72
BQ-8-4	0.74	1.83	11.64	71.17	4.78	8.12	0.21	1.21	10.39	15.47
BQ-8-5	1.17	1.79	11.49	71.92	3.86	8.53	0.20	0.89	10.64	15.35
BQ-8-6	0.75	1.84	9.88	71.72	2.74	11.22	0.13	1.50	12.34	16.55
BQ-15-1	0.97	1.86	11.07	70.89	4.86	8.32	0.18	1.64	10.89	16.01
BQ-15-2	0.95	1.93	12.88	67.91	3.14	10.47	0.18	2.36	8.96	16.49
BQ-15-3	1.42	1.72	14.67	69.53	5.00	5.91	0.14	1.42	8.06	14.05
BQ-15-4	0.56	1.68	9.88	75.13	3.66	7.79	0.15	0.97	12.93	13.69
BQ-15-5	0.47	1.53	10.72	69.69	4.64	9.98	0.20	2.54	11.05	16.62
BQ-16-1	0.92	1.76	13.87	68.73	4.67	8.36	0.14	1.33	8.42	15.71
BQ-16-2	1.32	1.65	14.04	67.50	3.87	9.42	0.18	1.84	8.17	16.26
BQ-16-3	0.96	1.94	14.62	67.00	3.96	9.68	0.12	1.51	7.79	16.54
BQ-16-4	0.59	1.65	11.74	72.64	2.45	8.46	0.17	2.15	10.52	13.15
BQ-16-5	1.27	1.66	15.58	68.67	4.32	6.21	0.23	1.89	7.49	13.46
BQ-18-1	1.30	1.48	13.41	73.66	4.86	3.51	0.19	1.43	9.34	11.15
BQ-18-2	0.98	1.42	12.81	70.61	4.82	7.84	0.15	1.18	9.37	15.06
BQ-18-3	1.82	1.49	14.70	70.60	5.02	4.84	0.16	1.20	8.17	13.17
BQ-18-4	1.09	1.55	13.65	73.90	4.25	4.43	0.13	0.84	9.20	11.32
BQ-18-5	0	1.19	12.30	72.61	5.00	6.98	0.16	1.57	10.04	13.17
BQ-18-6	1.84	1.36	13.99	72.74	4.65	4.23	0.17	0.86	8.84	12.08
BQ-18-7	0.84	1.46	12.31	75.59	3.98	4.34	0.15	1.17	10.44	10.62
BQ-18-8	1.36	1.56	14.10	70.78	4.54	6.00	0.15	1.35	8.53	13.46
BQ-36-1	0.74	1.31	13.71	73.20	4.88	4.49	0.16	1.34	9.07	11.42
BQ-36-2	0.30	1.39	13.10	69.87	3.75	8.94	0.14	2.28	9.07	14.38
BQ-36-3	0.86	1.48	14.15	66.67	3.46	11.15	0.18	1.91	8.01	16.95
BQ-36-4	0.78	1.40	12.72	70.92	4.31	7.91	0.14	1.64	9.48	14.40
BQ-36-5	0.04	1.47	10.99	77.25	3.28	4.62	0.26	1.95	11.95	9.41

3.4 OCT 灰度图像散射相分析

为进一步研究 OCT 图像中散射相的化学成分及物相结构,选取典型样品进行扫描电子显微镜分析与拉曼光谱分析。图 7 为样品 BQ-8-4 釉层的背散射 SEM 图像。图中 area 1、area 2、spot 1 为 EDS 测试区域/点,测试成分结果见表 6。由表 6 可知,area 1、area 2 中主量元素为 Si 和 O,同时含有 Ca、Al、Fe 元素,应为玻璃釉层化学成分。spot 1 处主量元素为 Fe、Si、O,可能物相为含铁晶体,其颗粒大小为纳米级别。spot 1 与 area 1、area 2 的化学成

分比较相似,差异在于 Fe 的含量。spot 1 中铁元素含量远高于 area 1、area 2,推测可能为析出的铁系晶体。由图 7(b)可以看出,铁系晶体的体积较小,远小于 OCT 的分辨率,且数量较多,因此在 OCT 图像上形成均匀的灰度分布。

图 8 为典型非均匀散射类釉层包裹体颗粒的背散射 SEM 图像。图 8(a)、(b)为样品 BQ-18-2 分别在放大倍率 1000 及 10000 倍下的背散射 SEM 图像,图中 Area 1、Spot 1 为 EDS 测试区域/点。由图可知,样品 BQ-18-2 釉层中存在较多体积较大的灰色

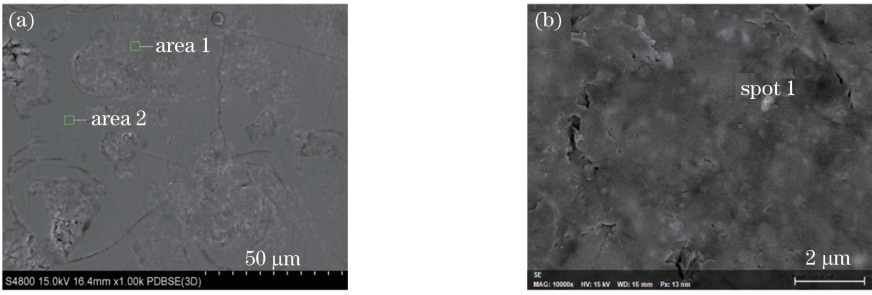


图 7 样品 BQ-8-4 釉层背散射 SEM 图像及 EDS 测试点。(a) 1000×; (b) 10000×

Fig. 7 Back scattering SEM images and EDS test points of sample BQ-15-3 glaze layer. (a) 1000×; (b) 10000×

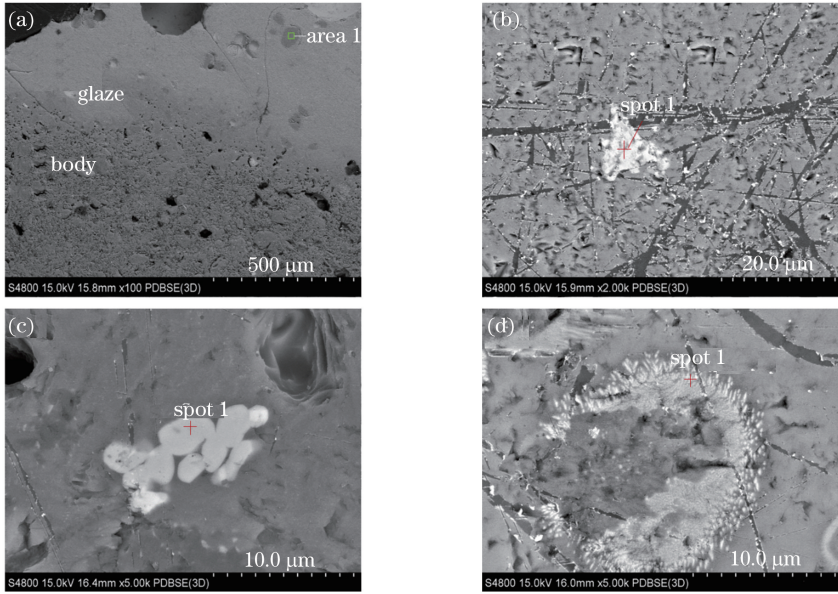


图 8 典型非均匀散射类釉层包裹体颗粒背散射 SEM 图像及 EDS 测试点。(a)样品 BQ-18-2(100×);

(b)样品 BQ-18-2 (2000×); (c)样品 BQ-16-3; (d)样品 BQ-16-5

Fig. 8 Backscattering SEM image and EDS test points of typical inhomogeneous scattering glaze layer inclusions.

(a) Sample BQ-18-2 (100×); (b) sample BQ-18-2(2000×); (c) sample BQ-16-3; (d) sample BQ-16-5

颗粒及体积较小的浅白色不规则颗粒。经 EDS 测试分析(表 6)发现,灰色颗粒的主量元素为 Si 和 O,推测其物相应为石英(SiO_2) (样本 BQ-16-6 中也发现了大量石英颗粒);浅白色颗粒的主量元素为 Ca、P 和 O,推测其可能物相为磷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 。图 8(c)为样品 BQ-16-3 在放大倍率为 5000 时的 SEM 局部图像,图中 spot 1 为 EDS 测试点。测试结果(表 6)表明,釉层中灰白色椭圆颗粒的主量元素为 Ti 和 O,推测其物相应为 TiO_2 (样本 BQ-16-6 中也发现 TiO_2 颗粒的存在)。图 8(d)为样品 BQ-16-5 在放大倍率为 5000 时的 SEM 局部图像,图中 spot 1 为 EDS 测试点。测试结果(表 6)表明,釉层中灰白色不规则颗粒的主量元素为 Fe、Si 和 O,推测其可能物相为铁系晶体。

图 9(a)、(b)为样品 BQ-15-3 红色区域釉层的背

散射 SEM 图像,其中 spot 1 和 spot 2 为 EDS 测试点。由图 9 可知,釉层中存在大量高亮白色圆形颗粒和体积较小的浅白色颗粒。高亮白色颗粒的主量元素为 Cu,质量分数高达 97%,说明此区域中富含铜原子,这与文献[21]中的结论一致。浅白色颗粒的主量元素为 Ca、P 和 O,可能物相为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (表 6)。

图 10 为典型样品釉层包裹体的拉曼光谱。由图 10 可知,釉层中存在玻璃相(500 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 附近)、无定形碳(1300 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近)、石英($120,190,257,351,389,456\text{ cm}^{-1}$)^[22-23]、赤铁矿($222,292,406,495,1320\text{ cm}^{-1}$)^[23]、磁铁矿(673 cm^{-1})^[24]、磷酸钙($425,570,958\text{ cm}^{-1}$)^[25]、透辉石($321,388,665,1011\text{ cm}^{-1}$)^[26]、钙长石($390,501,760,970\text{ cm}^{-1}$)^[27]以及锐钛矿($142,394,510\text{ cm}^{-1}$)^[28]等不同矿物类型的微粒。

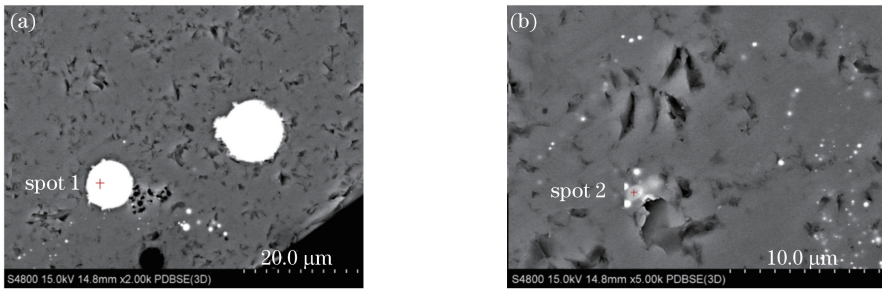


图 9 样品 BQ-15-3 红色区域釉层背散射 SEM 图像及 EDS 测试点。(a) 2000×；(b) 5000×

Fig. 9 Backscattered SEM images and EDS test points of samples BQ15G3 red area glaze layer. (a) 2000×；(b) 5000×

表 6 典型样品 SEM-EDS 成分测试结果(质量分数)

Table 6 SEM-EDS component test results of typical samples obtained (mass fraction)

Sample	Test area	O	Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	Ti	S	Cu	Possible phase
BQ-8-4	Area 1	48.19	0.91	0.62	6.97	32.22	4.50	3.87	2.71	n.d	n.d	n.d	Glass
BQ-8-4	Area 2	49.98	n.d	n.d	3.86	29.38	3.69	3.17	1.18	n.d	n.d	n.d	Glass
BQ-8-4	Spot 1	42.60	1.53	1.01	9.34	21.04	3.10	2.35	18.36	0.67	n.d	n.d	Iron crystal
BQ-18-2	Area 1	49.43	n.d	n.d	n.d	50.57	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	SiO ₂
BQ-18-2	Spot 1	39.88	n.d	n.d	n.d	0.77	15.84	39.69	n.d	n.d	n.d	n.d	Ca ₃ (PO ₄) ₂
BQ-16-5	Spot 1	38.46	0.96	0.26	6.67	24.87	2.11	0.84	24.67	1.16	n.d	n.d	Iron crystal
BQ-16-3	Spot 1	45.40	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	52.19	n.d	n.d	TiO ₂
BQ-16-6	Spot 1	50.48	n.d	n.d	4.95	44.56	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	SiO ₂
BQ-16-6	Spot 2	37.16	n.d	1.46	8.11	1.02	n.d	n.d	15.43	34.60	n.d	n.d	TiO ₂
BQ-15-3	Spot 1	1.22	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1.78	97.00	Cu
BQ-15-3	Spot 2	42.12	n.d	1.64	1.58	8.86	13.89	1.40	28.83	n.d	n.d	1.50	Ca ₃ (PO ₄) ₂

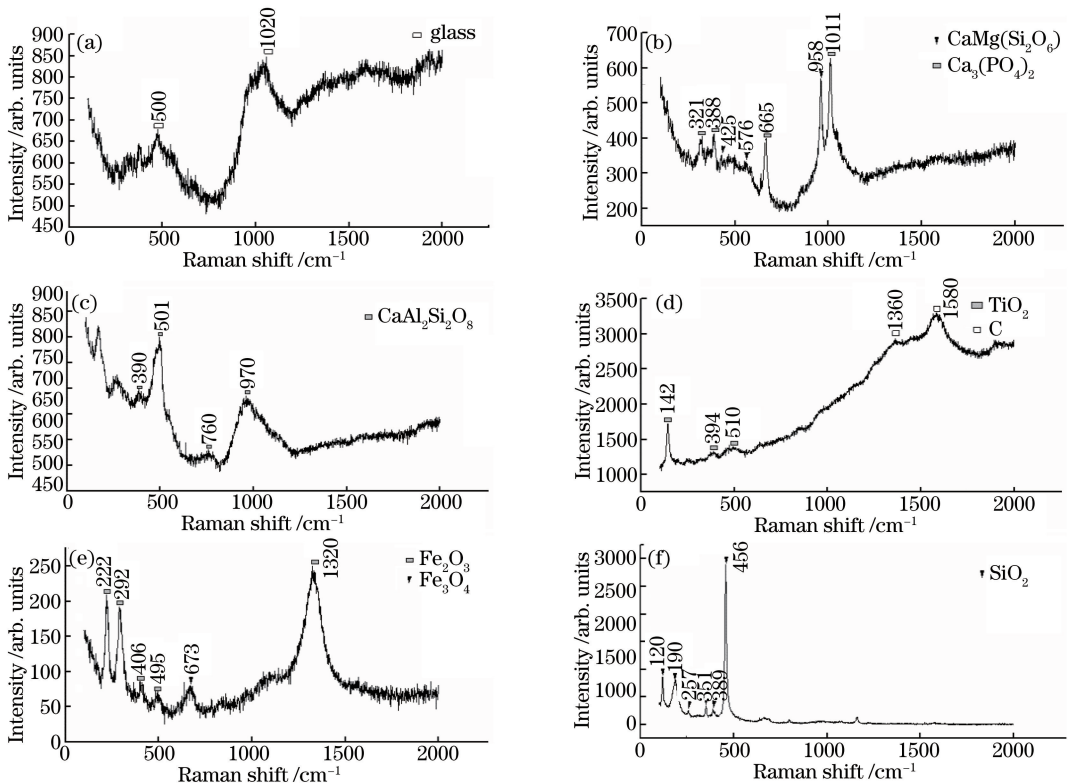


图 10 典型样品釉层包裹体拉曼光谱。(a)、(b) BQ-15-3；(c)、(d) BQ-16-3；(e)、(f) BQ-16-5

Fig. 10 Raman spectrum of typical sample glaze inclusion. (a), (b) BQ-15-3；(c), (d) BQ-16-3；(e), (f) BQ-16-5

4 结 论

利用 OCT 技术结合 XRF、SEM-EDS、LRS 对河南省宝丰县清凉寺窑址出土的 29 件瓷器残片样品进行了无损测试分析。根据实验结果,得出结论如下。

1) 根据釉层 OCT 灰度图像特征,可将样品釉层定性分为三类,分别是玻璃相为主类釉层、非均匀散射类釉层和似均匀散射类釉层。

2) 利用灰度共生矩阵和 Gabor 小波变换方法提取了釉层 OCT 图像的 7 个特征参数,并利用 PCA 方法进行了釉层分类,分类结果与利用釉层 OCT 图像特征得到的分类结果基本一致,这说明利用灰度共生矩阵结合 Gabor 小波变换的纹理分析技术对釉层 OCT 图像进行分类分析是一种有效可行的图像处理方法。

3) 对釉层化学成分进行分析,结果表明根据釉层助熔剂含量及硅铝物质的量比亦可将样品釉层定性分为三类,与釉层 OCT 灰度图像定性分类结果基本一致,这表明釉层 OCT 图像结构特征与釉料配方存在紧密联系。

4) 对非均匀散射相釉层进行微区分析,发现釉层中存在大量以石英颗粒为主的未熔融原料颗粒,同时还有透辉石、磷酸钙、锐钛矿等矿物,以及以铁系晶体为主的析晶颗粒,主要有赤铁矿和磁铁矿,最后还发现有少量钙长石。这表明釉层 OCT 图像中团簇状散射相颗粒主要为未熔融原料颗粒以及少量析晶颗粒。样品 BQ-15-3 的红釉区域中检测到大量金属 Cu 原子。低于 OCT 系统分辨率的小体积 Fe 系晶体可能是均匀散射相形成的原因之一。

OCT 技术作为一种新型成像技术,在古代瓷器釉层物理结构分类应用中得到了成功应用。但由于 OCT 分辨率为微米量级,对于纳米量级的釉层物理结构,还需结合 SEM-EDS 进行更深入的研究。同时亦需对利用图像纹理分析技术提取釉层 OCT 灰度图像特征参数进行进一步研究。

致 谢 衷心感谢河南省文物考古研究院为研究工作提供珍贵的文物样品。衷心感谢中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心卓尚军研究员在实验过程中提供的指导与帮助。

参 考 文 献

[1] 陈显求, 陈士萍, 黄瑞福, 等. 宋代建盏的科学研究

[J]. 中国陶瓷, 1983(1): 58-66.

[2] 陈显求, 陈士萍, 黄瑞福, 等. 宋代建盏的科学研究 [J]. 中国陶瓷, 1983(2): 52-59.

[3] 陈显求, 陈士萍, 黄瑞福, 等. 宋代建盏的科学研究 [J]. 中国陶瓷, 1983(3): 55-59.

[4] 陈显求, 黄瑞福, 陈士萍, 等. 中国历代分相釉: 其化学组成、不混溶结构及艺术外观 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989: 25-37.

[5] Guo Y Y, Li G Z. A study on Ru and Yaozhou green glazed wares of the Song dynasty [J]. Journal of Silicate, 1984, 12(2): 226-237.

郭演仪, 李国楨. 宋代汝、耀州窑青瓷的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(2): 226-237.

[6] Ling X, Feng M, Hu Y W, *et al.* Comparative analyses on the microstructure of white porcelains from Xing, Ding and Gong kilns [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2004, 23(2): 188-193.

凌雪, 冯敏, 胡耀武, 等. 刑窑、定窑和巩窑白瓷显微结构的对比分析 [J]. 电子显微学报, 2004, 23(2): 188-193.

[7] 刘松, 胡永庆, 李青会, 等. 河南省出土钧瓷的无损科技分析 [C]. 宋代五大名窑科学技术国际学术讨论会论文集, 2016: 253-263.

[8] Yang M L, Winkler A M, Klein J, *et al.* Using optical coherence tomography to characterize thick-glaze structure: Chinese Southern Song Guan glaze case study [J]. Studies in Conservation, 2012, 57(2): 67-75.

[9] Yan X, Dong J Q, Li Q H, *et al.* Preliminary research on bubble characteristics of ancient glaze using OCT technology [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 2275-2280.

严鑫, 董俊卿, 李青会, 等. 基于 OCT 技术对古瓷釉气泡结构特征的初步研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 2275-2280.

[10] Yan X, Dong J Q, Li Q H, *et al.* Preliminary research in section structure characteristics of ancient glaze base on OCT technology [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0908001.

严鑫, 董俊卿, 李青会, 等. 基于 OCT 技术对古代瓷釉断面结构特征的初步研究 [J]. 中国激光, 2014, 41(9): 0908001.

[11] Huang D, Swanson E A, Lin C P, *et al.* Optical coherence tomography [J]. Science, 1991, 254(5035): 1178-1181.

[12] Yan X, Dong J Q, Liu W D, *et al.* Research on texture characteristics analysis of ancient glaze optical coherence tomographic image [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(5): 0508008.

严鑫, 董俊卿, 刘卫东, 等. 古代瓷釉光学相干层析

- 图像的纹理特征研究[J]. 中国激光, 2015, 42(5): 0508008.
- [13] 刘松, 李青会, 董俊卿, 等. 宁波市东钱湖郭童窑址瓷器样品分析测试报告[M]//宁波市文物考古研究所. 郭童窑—越窑遗址发掘报告. 北京: 科学出版社, 2011: 247-267.
- [14] Zhao H X, Li Q H, Liu S, *et al.* Characterization of microcrystals in some ancient glass beads from China by means of confocal Raman microspectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(4): 643-649.
- [15] Srinivasa G N, Shobha G. Statistical texture analysis [C]. *Proceedings of the World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2008, 36: 1264-1270.
- [16] Ma L, Fan Y L. Image texture analysis [M]. Beijing: Science Press, 2009.
马莉, 范影乐. 纹理图像分析[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [17] Haralick R M, Shanmugam K, Dinstein I H. Textural features for image classification[J]. *IEEE Transactions on SMC*, 1973, 3(6): 610-621.
- [18] Ulaby F T, Kouyate F, Brisco B, *et al.* Textural information in SAR images[J]. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 1986, 24(2): 235-245.
- [19] Jain A K, Farshid F. Unsupervised texture segmentation using Gabor filters [J]. *Pattern Recognition*, 1997, 30(5): 729-742.
- [20] Li J L, He B, Liu W D, *et al.* Nondestructive analysis of Jingdezhen and Longquan celadon wares excavated from Nanhai No. 1 shipwreck [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(5): 1500-1507.
黎继立, 何斌, 刘卫东, 等. 南海一号出水景德镇窑与龙泉窑青瓷特征的无损分析研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(5): 1500-1507.
- [21] Li Y Q, Yang Y M, Zhu J, *et al.* Colour-generating mechanism of copper-red porcelain from Changsha kiln (A. D. 7th -10th century), China[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8495-8500.
- [22] Wang X P, Zhao H X, Liu S, *et al.* Research method and spectral analysis of ancient polychromatic silicate artifacts [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(12): 4045-4051.
王雪培, 赵虹霞, 刘松, 等. 古代多色硅酸盐制品的光谱学分析及方法学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(12): 4045-4051.
- [23] Han X Z, Guo Z Y, Kang Y, *et al.* Application of Raman spectroscopy in certification of chicken-blood stones [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(1): 0130003.
韩孝朕, 郭正也, 康燕, 等. 拉曼光谱在鸡血石鉴定中的应用[J]. *光学学报*, 2015, 35(1): 0130003.
- [24] Han X Z, Wu X, Kang Y, *et al.* Application of Raman spectroscopy in sapphire inclusion research [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(3): 033004.
韩孝朕, 吴晓, 康燕, 等. 拉曼光谱在蓝宝石包体研究中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(3): 033004.
- [25] Penel G, Leroy N, Landuyt P V, *et al.* Raman microspectrometry studies of brushite cement: *in vivo* evolution in a sheep model[J]. *Bone*, 1999, 25(2): 81S-84S.
- [26] Wang R, Zhang B M. Raman spectra of pyroxene [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(2): 376-381.
王蓉, 张保民. 辉石的拉曼光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(2): 376-381.
- [27] 谢俊, 喻学慧, 张健, 等. 长石有序度的拉曼光谱研究[J]. *矿物岩石地球通报*, 2007, 26(s1): 227-229.
- [28] Li Y, Duan Y R, Li W H. Study on nanophase anatase-rutile transition with Raman spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(5): 783-786.
李颖, 段玉然, 李维华. 采用拉曼光谱技术研究纳米锐钛矿到金红石的相转变[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(5): 783-786.