

指纹元素分析对南宋郊坛官窑的起源研究^{*}

赵维绢 高正耀 陈松华

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

姚桂芳 吴晓力

黄忠祥 贾秀琴 韩松

(杭州市文物考古所, 杭州 310008)

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100080)

摘要 选取30个南宋官瓷样品、2个郊坛官窑的原料、紫金土和4个现代仿官瓷样品进行中子活化分析(NAA),测定每个样品中36种微量元素的含量。从这36种元素中挑选出9种指纹元素的含量进行散布分析。结果表明:南宋官窑的釉料和胎料产地明显不同;南宋官窑有着长期稳定的釉料和胎料产地;遗址缸内的原料(35[#])、练泥池内的原料(36[#])、紫金土(37[#])既不同于古官窑的釉料,也不同于胎料。练泥池内的原料(36[#])比较接近于胎料。现代官窑的釉料和胎料与古官窑的明显不同,说明它们的产地不同。

关键词 南宋官瓷 中子活化分析 指纹元素 散布分析

一些与考古学和研制仿古陶瓷有关的课题常与古陶瓷的自然原材料的来源有关。用化学成分分析研究古陶瓷的起源,由于配方的变化和风化效应的影响往往会很困难。陶瓷中的微量元素不管在古代还是现代都是人工不能控制的,它反映原料产地的特征。用NAA法可以同时测定样品内几十种微量元素,所以NAA应是古陶瓷起源研究的有效手段。杭州乌龟山官窑遗址的发掘是考古学上的重要发现。该遗址被认为是南宋“郊坛下官窑”。这是唯一被发现的南宋官窑遗址。官窑是宋代五大名窑(汝、钧、官、哥和定窑)之一。考古发掘证实南宋官窑是在民窑的基础上发展起来的,前后经历140余年(1127—1275年),专为南宋宫廷烧制御用瓷器。南宋灭亡后又轮为民窑^[1]。南宋官窑烧制的瓷器具有很高的艺术水平。陈显求、李家治、罗宏杰等曾对官窑的科学技术问题进行了深入研究^[2-5]。不同时期、不同釉色、不同工艺烧制的官瓷,其原料产地是否相同呢?这些官窑的瓷釉和瓷胎的原料产地是否相同呢?还有,素有如下说法:遗址缸内的原始原料为釉料,练泥池内的原始原料为胎料,遗址所在地的紫金土为胎料。这些说法的可靠性如何?本文对不同时期、不同釉色的南宋官窑的釉和胎、遗址缸内的原料和练泥池内的原料,紫金土,现代仿古官窑的釉和胎,进行了中子活化分析,得到每个样品中36种微量元素的含量。这36种微量元素能够充分显示原料产地的特征。为了简明地讨论原料的来源,从36种微量元素中挑选9种指纹元素进行散布分析,得到一些有价值的,有关南宋官窑起源的信息。

1 样品选取

选取杭州乌龟山官窑样品30个,其中官瓷釉料样品19个,瓷胎样品11个。瓷釉样品中粉青釉9个,灰青釉8个,米黄釉2个。在此30个样品中大多数是南宋官窑产品。少数为官

^{*} 国家自然科学基金、中国科学院核分析技术开放实验室和河南省科技攻关资助项目

窑前后的民窑产品。这些样品的烧制工艺不同,有薄胎薄釉、薄胎厚釉、多次施釉,釉色不同。还有尚存疑义的遗址中缸内的原始原料(35[#])和练泥池内的原始原料(36[#])、官窑遗址所在地的紫金土(37[#])。为了与古官瓷进行比较,还选取了 2 个现代仿古官瓷瓷釉和 2 个现代仿古瓷瓷胎。对于研究古官瓷的起源问题这 37 个样品有适当的代表性。所有样品都是杭州市文物考古研究所和杭州市官窑博物馆提供的。样品的序号、名称、地址和表观情况如下:

序号	名称	地址	表观概况
1, 3, 5, 6, 21, 22, 24, 26, 28	粉青官瓷釉	杭州乌龟山官窑遗址	粉青色,有细裂纹
8, 10, 12, 13, 14, 16, 27, 29	灰青官瓷釉	杭州乌龟山官窑遗址	灰青色,有细裂纹
17, 31	米黄官瓷釉	杭州乌龟山官窑遗址	米黄色,有细裂纹
2, 4, 7, 9, 11, 15, 18, 23, 25, 30, 32	官瓷胎	杭州乌龟山官窑遗址	深灰色
35	官瓷原料	杭州官窑遗址缸内	灰白色,有浅黄色斑点
36	官瓷原料	杭州官窑遗址练泥池内	土黄色,颗粒度大
37	紫金土	杭州乌龟山官窑遗址	紫红色,疏松,粒度大
19, 33	现代仿古瓷釉	杭州市官窑厂	粉青色,有少量细裂纹
20, 34	现代仿古瓷胎	杭州市官窑厂	浅灰色,坚硬

2 实验方法和结果

用切割和研磨方法仔细地将古官瓷和现代官瓷残片的釉和胎分开,在显微镜下观察釉上不能有胎,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院的重水反应堆中,辐照 8h,中子通量约为 $(3-7) \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。标准有 3 个:1 个是中国科学院高能物理研究所研制的混标,另 2 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 射线强度的测量,冷却 15-20d 后进行第二次 γ 射线强度的测量,用高能物理研究所的高纯锗多道 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 ppm。即多数元素的 NAA 数据误差为 $\pm 10\%$ 。测得每个样品的 36 种元素的含量,其中稀土元素 11 种:La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Tm、Yb、Lu;其他元素 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 的含量是插值得到的。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的含量的极限值。因为样品中 Ni 的含量太少,所以 Ni 含量也是极限值。所有 37 个样品的 NAA 数据保存在作者的数据库中备用。

3 指纹元素的散布分析结果

3.1 “指纹”元素的确定

经过分析认为下列 9 种元素是反映南宋官瓷釉和胎的产地特征的“指纹”元素:Ce、Sm、Gd、Sc、Cr、Fe、Sr、Ba、Hf。这些元素的中子活化分析(NAA)数据列于表 1。从表 1 可见:在同类样品内,每种元素的含量非常接近;在非同类样品内,该元素的含量的差异非常明显。元素 Sm、Gd、Sr 在釉中的含量比胎中的含量高;而 Ce、Sc、Cr、Fe、Ba、Hf 在胎中的含量比釉中的含量高。这说明古官瓷的釉料产地和胎料产地不同。缸内的(35[#])和练泥池内的(36[#])原料以及紫金土(37[#])比较接近于古官瓷胎。现代官瓷的釉料和胎料都与古官瓷明显不同,这说明现代官瓷的原料产地与古官瓷的不同。这 9 种元素的含量可以表示每类样品原料产地的特征。

表 1 杭州乌龟山官窑遗址样品的指纹元素的含量

Table 1 The fingerprint element contents of Guan porcelains in Hongzhou Wuguishan site

样品		元素含量/ppm									
序号	代号	Ce	Sm	Gd	Sc	Cr	Fe	Sr	Ba	Hf	
古瓷釉	1	G1go	68.4	12.1	11.7	4.54	7.23	6.81×10^3	549	913	4.92
	3	G2go	59.1	8.52	8.69	4.61	6.00	6.21×10^3	833	1.36×10^3	5.13
	5	G3g	70.4	12.5	12.9	4.91	7.60	6.69×10^3	612	1.01×10^3	5.16
	6	G4g	64.8	10.2	11.9	4.18	5.34	5.69×10^3	682	1.26×10^3	5.05
	8	G5g	70.8	10.9	12.1	4.70	8.68	6.53×10^3	552	871	5.36
	10	G6g	94.8	18.4	16.5	6.70	5.89	6.40×10^3	629	1.12×10^3	5.50
	12	G7g	75.2	11.3	25.0	5.76	8.97	7.47×10^3	763	1.10×10^3	5.97
	13	G8go	87.5	25.0	21.8	5.87	4.64	5.53×10^3	733	1.29×10^3	5.41
	14	G8gi	89.8	24.7	21.5	5.80	6.31	5.97×10^3	771	1.27×10^3	5.16
	16	G9g	88.7	14.8	13.1	6.25	8.27	5.91×10^3	597	1.14×10^3	5.81
	17	G15g	68.1	8.90	11.4	4.63	6.56	6.49×10^3	568	944	4.84
	21	G25go	68.3	9.37	10.2	4.52	7.97	6.55×10^3	638	1.41×10^3	5.53
	22	G25gi	64.9	9.37	9.58	4.65	4.37	6.11×10^3	663	1.45×10^3	5.03
	24	G26g	99.9	21.7	10.6	6.56	8.75	6.42×10^3	602	941	6.01
	26	G27g	63.2	6.07	4.82	4.90	6.03	6.17×10^3	630	1.35×10^3	5.70
	27	G30g	67.7	11.2	11.9	4.52	6.05	6.04×10^3	562	901	5.15
28	G31g	78.1	12.2	12.4	41.7	3.84	3.36×10^3	703	1.19×10^3	4.95	
29	G32g	74.1	14.8	11.0	4.67	19.1	6.57×10^3	546	1.11×10^3	5.01	
31	G34g	70.0	14.5	12.7	4.54	8.58	6.19×10^3	593	1.01×10^3	4.98	
古瓷胎	2	G1b	132	9.15	6.22	19.8	72.2	1.31×10^4	60.5	456	12.0
	4	G2b	132	10.0	6.47	20.2	77.5	1.60×10^4	62.6	403	12.2
	7	G4b	128	8.90	7.48	19.3	73.8	1.46×10^4	60.7	444	14.3
	9	G5b	133	8.59	7.15	19.9	74.9	1.30×10^4	61.1	492	11.8
	11	G6b	130	8.98	8.09	19.1	73.2	1.39×10^4	59.0	425	12.0
	15	G8b	141	9.31	5.98	11.2	80.8	1.61×10^4	64.5	597	11.3
	18	G15b	127	8.30	6.73	19.4	71.7	1.18×10^4	59.3	465	11.5
	23	G25b	135	9.11	7.42	19.8	80.4	1.52×10^4	90.7	451	11.5
	25	G26b	130	8.73	5.87	20.7	47.3	1.50×10^4	63.4	461	11.9
	30	G32b	147	10.1	6.64	21.0	83.2	2.50×10^4	68.2	442	10.7
32	G34b	145	9.61	6.89	20.0	78.4	1.39×10^4	66.5	453	12.2	
原始原料	35	G36	121	8.95	6.97	16.5	89.8	1.66×10^4	161	458	8.54
	36	G37	103	6.96	6.96	15.2	62.7	2.92×10^4	107	313	10.0
	37	G38	41.0	3.55	4.14	17.7	111	3.74×10^4	7.48×10^4	60.7	8.32
仿官瓷	19	G23g	34.5	2.36	2.03	3.39	14.5	7.19×10^3	29.0	491	1.61
	33	G35g	32.5	2.32	2.36	3.19	15.1	7.47×10^3	47.1	510	1.69
	20	G23b	71.7	5.37	5.22	10.9	42.0	2.96×10^4	50.0	234	8.21
	34	G35b	72.0	5.25	5.33	10.4	44.6	2.80×10^4	43.9	247	8.02

3.2 单元素含量散布分析

以样品序数为横坐标,任何一种指纹元素的含量为纵坐标,可以作出单元素含量散布图。各样品的 Hf 的含量散布图如图 1 所示。对每一种指纹元素都可以作出这样的图。Hf 在同类样品中分布在狭窄的范围内;在非同类样品中分布范围明显不同。Hf 在古官瓷胎中的含量明显高于釉中的含量。遗址中缸内的原料(35[#])和当地的紫金土(37[#])介于古官瓷的胎和釉之间,而遗址中练泥池内的原始原料(36[#])非常接近于胎料。图 1 将样品分为 5 类:(a)古官瓷釉;(b)古官瓷胎;(c)现代官瓷釉;(d)现代官瓷胎;(e)遗址中的原料和紫金土。根据对古官瓷样品的 Hf 的 NAA 数据分析,可得古官瓷的釉和胎的经验判别式:

$$\text{古官瓷釉: } G_g = C_i - 5.35 < 0.66 \quad (1)$$

$$\text{古官瓷胎: } G_b = C_i - 12.02 < 2.28 \quad (2)$$

式中 C_i 为第 i 个样品中 Hf 的含量(ppm)。显然,36[#] 只满足(2)式,就是说练泥池内的原料是胎料。35[#], 37[#] 既不满足式(1),也满足式(2)。现代官瓷的釉和胎也不满足判别式(1)和(2)。

3.3 二元素含量散布分析 以一种指纹元素的含量为横坐标,另一种指纹元素的含量为纵坐标,可以作二元素含量散布图。图 2 为各样品的 Ce-Hf 含量散布图。与图 1 相比,该图更为直观、清晰。从图 2 可见,古官瓷胎中的 Ce-Hf 含量普遍高于古官瓷釉中的含量。这二种元素在现代官瓷胎和釉中的含量明显低于古官瓷釉和胎中的含量。遗址中的原料和紫金土有别于古官瓷的胎料和釉料。图 2 将样品分为 7 类:(a)古官瓷釉;(b)古官瓷胎;(c)现代官瓷釉;(d)现代官瓷胎;(e)遗址缸内原料(35[#]);(f)遗址中练泥池内的原料 36[#];(g)紫金土(37[#])。

3.4 二元素含量比及其二维散布图

任意二个指纹元素的含量的比值,在同类样品中比较接近;在非同类样品中差别明显。图 3 表示样品的 Ce/Sm-Gd/Sc 的散布图。在图 3 内样品大致分为三类:(a)官瓷釉;(b)官瓷胎,其中还包括现代官瓷釉和胎,以及遗址中的原料(35[#], 36[#]);(c)紫金土。显然,元素比分析不能区分现代官瓷、遗址中的原料、古官瓷胎。

4 结 论

4.1 烧制年代不同、工艺不同、釉色不同的古官瓷的釉为一类,而胎为另一类,这说明南宋官窑有着长期稳定的釉料产地和胎料产地。

4.2 曾有学者认为遗址中缸内的原料(35[#])为南宋官瓷釉料;池内的原料(36[#])为胎料;紫金土(37[#])为胎料。实验结果并不完全肯定这种说法。35[#]、36[#] 原料和紫金土既不同于古官瓷的釉料,又不同于胎料,只能说比较接近于胎料。

4.3 现代官瓷的釉料和胎料的产地不同,而且与古官瓷的也不同。

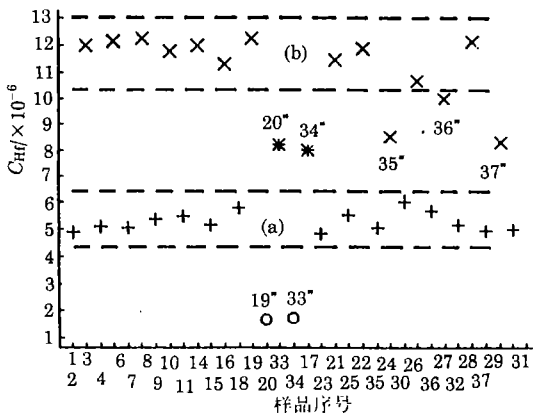


图 1 杭州乌龟山官窑遗址样品中 Hf 含量散布图

(a)古官瓷釉;(b)古官瓷胎

(c)19[#], 33[#]:现代官瓷釉;

(d)20[#], 34[#]:现代官瓷胎;(e)35[#]:缸内原料;

(f)36[#]:池内原料;(g)37[#]:紫金土

Fig. 1 The Hf content Scatter digram of ancient

Guan porcelains in Hangzhou Wuguishan site

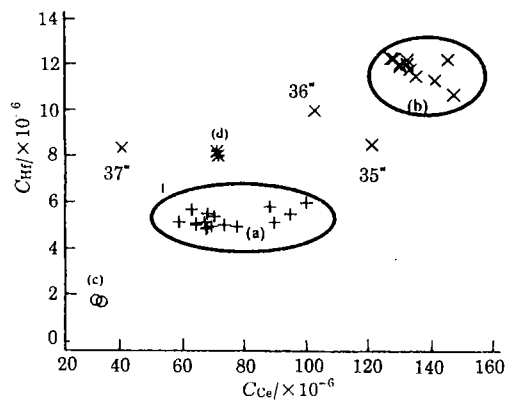


图 2 杭州乌龟山官窑遗址样品中
Ce-Hf 含量散点图

(a) 古官窑瓷釉; (b) 古官窑瓷胎; (c) 现代官窑瓷釉;
(d) 现代官窑瓷胎; (e) 35# 缸内原料;
(f) 36# 池内原料; (g) 37# 紫金土

Fig. 2 The Ce-Hf contents scatter diagram
of ancient Guan porcelains in
Hangzhou Wuguiushan site

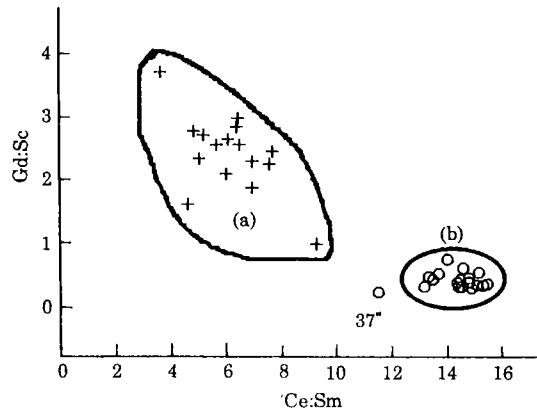


图 3 杭州乌龟山官窑遗址样品中
Ce/Sm-Gd/Sc 散点图

(a) 古官窑瓷釉; (b) 古官窑瓷胎
(包括现代官窑瓷釉和胎, 35#, 36#); (c) 37# 紫金土

Fig. 3 The Ce/Sm-Gd/Sc Scatter diagram
of ancient Guan porcelains in
Hangzhou Wuguiushan site

5 分析与讨论

5.1 指纹元素的散布分析方法是研究古陶瓷起源的途径之一, 此方法的关键是寻找能够表示样品产地特征的“指纹”元素。用列表法、单元素散布分析、双元素散布分析、元素比散布分析、经验判别式都可以给出样品分类的结果。但是相比之下双元素散布分析的结果更清晰、更客观、更全面。经验判别式比较简单、明确。而元素比散布分析则不能显示某些客观存在的信息。NAA 技术可以同时测定样品内几十种微量元素。与其他技术相比, NAA 技术在古陶瓷起源研究方面的确具有独特的优势。

5.2 关于遗址中原始原料究竟是釉料还是胎料的问题尚需做更深入细致的研究。例如, 将更多的乌龟山窑的样品按年代进行分类, 可能会提供更准确的判断原始原料(35#, 36#)的归属问题的信息。

5.3 中子活化分析的数据对于研制仿古瓷是有用的。首先应当利用 NAA 数据确定仿古瓷的原料来源是否与古瓷的原料来源相同, 然后确定适当的、类似于古窑的烧制条件, 这是研制高质量仿古瓷的基本依据。如果仿古瓷的原料来源明显不同于相应的古瓷的原料来源, 那么研制仿古瓷势必会遇到很大的困难。

参 考 文 献

- 1 姚桂芳. 略谈杭州乌龟山南宋官窑的烧造年代及其来龙去脉, 见李家治, 陈显求主编《古陶瓷科学技术 1, 国际讨论会议文集》, 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992: 389-393
- 2 陈显求, 陈士萍, 周学林等. 硅酸盐学报, 1984, 12(2): 208-225
- 3 李家治, 罗宏杰. 硅酸盐学报, 1993, 21(2): 143

- 4 罗宏杰, 高力明, 陈显求, 李家治. 硅酸盐学报, 1995, 23(3): 347 - 350
5 苗建民, 汪安, 陆寿麟等. 科学通报, 1993, 38(4): 379 - 381

The Provenance research of Jiaotai Guan Kiln in Southern Song Dynasty by fingerprint element analyses

Zhao Weijuan Gao Zhengyao Chen Songhua

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

Yao Guifang Wu Xiaoli

(Hangzhou Institute of Archaeology and Cultural Relics, Hangzhou 310008)

Huang Zhongxiang Jia Xiuqin Han Song

(Institute of High Energy Physics, Beijing 100080)

Abstract

It is analysed by neutron activation analysis (NAA) choosing thirty samples of South Song Guan porcelain, two original raw material from Jiaotan Guan kiln, Zijin clay and four modern imitations of ancient Guan porcelain. The 36 element contents in every sample are determined. It is studied using scatter analysis method that the nine finger print elements selected from this 36 elements. The result shows that the source of glaze raw material of South Song Guan porcelain is clearly different from that of the body raw material; the Guan kiln of South Song dynasty there was a very stable and lasting source of raw material of glaze and body; the original raw material inside the vat on the site, the original raw material inside the pit on the site, Zijin clay are different from not only the glaze material but also the body material, but the material inside pit being closer to the body material. The glaze material and body material of modern Guan porcelain are different from those of the ancient Guan porcelain, indicating that the source of material of modern Guan porcelain is different from that of ancient Guan porcelain.

Key words South Song Guan porcelain Neutron activation analysis Finger print element Scatter analysis

1997-02-17 收到

1997-06-25 修回