

古钧瓷起源的指纹元素分析^{*}

高正耀 陈松华 王杰
(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

黄忠详 贾秀琴 韩松
(中国科学院高能物理所, 北京 100080)

摘要

选取 43 石钧瓷等样品用中子活化分析(NAA), 测定每个样品中 36 种元素, 从中选取 7 种指纹元素, 用指纹元素的分析法分别研究了古钧瓷釉和胎的起源, 研究了古钧瓷与古汝瓷相近的起源关系, 少数现代钧瓷与古钧瓷接近, 多数与古钧瓷疏远。

关键词: 古钧瓷和现代的钧瓷; 中子活化分析; 指纹元素; 散布分析

引言

钧窑是宋代五大名窑(汝、钧、官、哥和定窑)之一, 它以釉色的绚丽多彩在中国陶瓷史上独树一帜, 钧瓷独特的艺术风格曾引起许多考古学家和自然科学家的兴趣, 有关学者曾对钧瓷的科学技术问题进行深入的研究^[1-5], 但是以往的研究很少涉及起源问题, 已经发现的钧窑遗址有几十处, 它们始于唐、盛于宋、衰于元^[6], 不同古钧窑的原料产地有何关系? 众多民窑与御用钧台窑的原料来源有何关系? 考古学界素有“钧汝不分”之说^[7], 这与钧窑和汝窑的原料来源有何关系? 现代钧瓷与古钧瓷的原料产地是否相同? 本文用指纹元素分析法研究了古钧瓷的起源问题, 得到一些有价值的结果。

1 样品和中子活化分析结果

样品情况列于表 1, 选取 43 个样品, 其中古钧瓷样品 31 个, 现代钧瓷样品 9 个, 宋代清凉寺汝瓷样品 2 个, 现代景德镇青瓷釉料一个, 河南禹州钧台窑是专为宋代宫廷烧制御用钧瓷的, 河南宝丰清凉寺窑是为宋代宫廷烧制御用汝瓷的, 这二个窑的历史清楚, 烧制的瓷器艺术价值高, 所以这二个窑的样品是很珍贵的, 还选取了其他古钧窑不同釉色的样品, 现代钧瓷是刘山窑厂和孔家窑厂的产品, 这些样品具有典型的代表性。

为获得釉料和胎料的信息, 严格地将瓷片的釉和胎分开, 否则将影响 NAA 数据的代表性, 将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 8 小时, 中子通量约 $(3-7) \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 冷却 7~8 天进行第一次测量, 冷却 15~20 天进行第二次测量, 用由

* 第一作者简介: 高正耀, 郑州大学物理工程学院教授
* 国家自然科学基金和中国科学院核分析技术开放实验室资助项目

高纯锗探测器和多道脉冲分析器组成的谱仪测量射线强度. 采用相对测量法, 测定样品的元素含量. 标准参考物有三个: 一个是高能所研制的, 另二个是地质矿部研制的. 采用多能峰、多标准平均获得元素含量. 每个样品含有 36 种元素, 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. 可信水平 90%, 单位为 ppm.

表 1 中子活化分析古钧瓷和现代钧瓷样品情况

序号	代号	样品情况	序号	代号	样品情况
1	J3b	宋代钧台窑兰钧瓷胎	23	J32rg	宋代钧台窑紫钧瓷釉
2	J4b	元代曲河窑兰钧瓷胎	24	J1g	古月白钧瓷釉
3	J17b	古神后窑天兰钧瓷胎	25	J3g	宋代钧台窑天兰钧瓷釉
4	J20b	宋代钧台窑兰钧瓷胎	26	J5g	宋代刘庄窑天青钧瓷釉
5	J21b	元代大涧窑兰钧瓷胎	27	J15wg	古月白钧瓷釉
6	J23b	唐代神后窑天兰钧瓷胎	28	J18g	古天兰钧瓷釉
7	J24b	宋代钧台窑兰钧瓷胎	29	J12g	古兰钧瓷釉
8	J31b	宋代钧台窑紫钧瓷胎	30	J7g	宋代刘家沟窑天兰钧瓷釉
9	J32b	宋代钧台窑紫钧瓷胎	31	J17g	古神后窑天兰钧瓷釉
10	J33b	宋代钧台窑月白钧瓷胎	32	J9b	现代刘山窑红钧瓷胎
11	J22b	宋代刘家沟窑兰钧瓷胎	33	J9g	现代刘山窑红钧瓷釉
12	J23g	唐代神后窑兰钧瓷釉	34	J10b	现代刘山窑天兰钧瓷胎
13	J4g	元代曲河窑兰钧瓷釉	35	J30b	现代孔家窑红钧瓷胎
14	J20g	宋代钧台窑兰钧瓷釉	36	J10g	现代刘山窑天兰钧瓷釉
15	J22g	宋代刘家沟窑兰钧瓷釉	37	J2g	现代孔家窑红钧瓷釉料
16	J33g	宋代钧台窑月白钧瓷釉	38	J30g	现代孔家窑红钧瓷釉
17	J21bg	元代大涧窑兰钧瓷釉	39	J8g	现代刘山窑红钧瓷釉
18	J21rg	元代大涧窑红钧瓷釉	40	J8b	现代刘山窑红钧瓷胎
19	J24g	宋代钧台窑兰钧瓷釉	41	R9b	宋代清凉寺窑天兰汝瓷胎
20	J15rg	古红钧瓷釉	42	R9g	宋代清凉寺窑天兰汝瓷釉
21	J31g	宋代钧台窑紫钧瓷釉	43	J11	现代景德镇青瓷釉料
22	J32bg	宋代钧台窑天兰钧瓷釉			

3 指纹元素的散布分析

3.1 古钧瓷的指纹元素

样品中的微量元素是古代人工不能控制的, 它反映的是原料的产地特征. 经过分析认为表 2 中所列 7 种元素是反映古钧瓷釉和胎的产地特征的“指纹”元素: Ce、Sm、Tb、Yb、Sc、Ta、Th. 这些元素的最显著的特征是: 在同类样品内, 每种元素的含量非常接近; 在非同类样品内, 每种元素的含量的差异非常明显. 应当指出, 这 7 种元素能够区分古钧瓷釉和胎的产地特征, 这是很有意义.

3.2 单元素含量散布图

各样品的 Sc 含量如图 1 所示. 横坐标表示样品的序号. Sc 的分布有二个明显的范围: (a) 古钧瓷胎; (b) 古钧瓷釉. Sc 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是明显不同的; 胎中的含量明显高于釉中的含量. 对每一种指纹元素都可以做出类似的分布图.

表2 古钧瓷和现代钧瓷的指纹元素 NAA 数据

样 品		元 素 含 量						
序号	代号	Ce	Sm	Tb	Yb	Sc	Ta	Th
1	J3b	1.14E+2	7.42E+0	1.06E+0	4.23E+0	2.27E+1	1.40E+0	1.93E+1
2	J4b	1.54E+2	1.20E+1	1.35E+0	4.60E+0	2.08E+1	1.34E+0	2.01E+1
3	J17b	1.29E+2	8.92E+0	1.25E+0	4.11E+0	1.99E+1	1.39E+0	1.86E+1
4	J20b	1.84E+2	1.20E+1	1.48E+0	4.84E+0	2.26E+1	1.49E+0	2.14E+1
5	J21b	1.45E+2	9.87E+0	1.33E+0	4.78E+0	2.06E+1	1.42E+0	2.07E+1
6	J23b	1.43E+2	1.07E+1	1.35E+0	4.71E+0	1.96E+1	1.49E+0	2.17E+1
7	J24b	1.84E+2	1.28E+1	1.54E+0	5.64E+0	2.11E+1	1.46E+0	2.01E+1
8	J31b	1.45E+2	1.09E+1	1.38E+0	4.69E+0	2.24E+1	1.41E+0	2.14E+1
9	J32b	1.49E+2	1.13E+1	1.57E+0	4.64E+0	2.22E+1	1.51E+0	2.15E+1
10	J33b	1.41E+2	1.02E+1	1.39E+0	4.56E+0	2.27E+1	1.47E+0	2.18E+1
11	J22b	1.22E+2	7.54E+0	9.96E-1	3.75E+0	2.15E+1	1.60E+0	2.39E+1
12	J23g	7.74E+1	5.94E+0	1.07E+0	2.94E+0	9.49E+0	1.08E+0	1.13E+1
13	J4g	8.88E+1	4.54E+0	6.05E-1	1.54E+0	5.94E+0	5.20E-1	7.90E+0
14	J20g	7.57E+1	5.77E+0	7.62E-1	1.71E+0	5.49E+0	3.81E-1	7.75E+0
15	J22g	6.62E+1	3.51E+0	4.48E-1	1.32E+0	6.08E+0	4.46E-1	6.96E+0
16	J33g	7.52E+1	5.57E+0	6.03E-1	1.88E+0	5.30E+0	3.97E-1	7.66E+0
17	J21bg	5.72E+1	2.69E+0	3.45E-1	1.12E+0	4.43E+0	2.74E-1	5.95E+0
18	J21rg	6.23E+1	3.49E+0	4.26E-1	1.38E+0	5.40E+0	4.64E-1	6.68E+0
19	J24g	9.86E+1	8.65E+0	1.16E+0	2.22E+0	6.41E+0	4.88E-1	8.81E+0
20	J15rg	5.17E+1	3.75E+0	6.89E-1	1.41E+0	4.35E+0	2.11E-1	1.27E+0
21	J31g	7.32E+1	5.53E+0	6.02E-1	1.92E+0	5.51E+0	4.05E-1	7.92E+0
22	J32bg	7.42E+1	5.11E+0	5.81E-1	1.71E+0	5.83E+0	3.78E-1	7.88E+0
23	J32rg	7.45E+1	5.26E+0	6.00E-1	1.91E+0	6.20E+0	4.33E-1	8.35E+0
24	J1g	3.24E+1	2.36E+0	3.27E-1	1.03E+0	3.30E+0	9.11E-1	1.07E+1
25	J3g	3.54E+1	2.54E+0	3.88E-1	9.03E-1	3.17E+0	6.26E-1	1.15E+1
26	J5g	6.52E+1	4.66E+0	7.02E-1	1.35E+0	5.30E+0	4.48E-1	8.47E+0
27	J15wg	6.29E+1	4.51E+0	7.46E-1	1.34E+0	7.84E+0	2.23E+0	3.39E+0
28	J18g	4.41E+1	4.91E+0	7.69E-1	8.29E-1	7.95E+0	2.58E+0	3.08E+0
29	J12g	2.23E-1	1.71E+0	2.45E-1	5.03E-1	4.39E+0	1.33E-1	1.47E+0
30	J7g	2.79E+1	1.86E+0	2.30E-1	6.65E-1	2.52E+0	3.34E-1	6.47E+0
31	J17g	3.08E+1	2.25E+0	2.95E-1	9.49E-1	3.20E+0	8.96E-1	7.04E+0
32	J9b	8.17E+1	6.99E+0	1.15E+0	3.63E+0	2.17E+1	1.24E+0	1.59E+1
33	J9g	7.32E+1	6.28E+0	9.91E-1	2.58E+0	5.99E+0	9.33E-1	5.51E+0
34	J10b	8.66E+1	5.44E+0	7.47E-1	3.15E+0	1.61E+1	2.02E+0	1.73E+1
35	J30b	1.36E+2	8.90E+0	1.16E+0	5.11E+0	2.18E+1	1.62E+0	2.25E+1
36	J10g	4.28E+1	3.06E+0	4.68E-1	1.31E+0	4.86E+0	4.07E-1	5.08E+0
37	J29	2.19E+1	1.56E+0	2.87E-1	9.46E-1	1.88E+0	5.16E-1	3.31E+0
38	J30g	3.99E+1	2.62E+0	4.33E-1	1.81E+0	3.93E+0	7.28E-1	6.44E+0
39	J8g	5.16E+1	3.03E+0	7.96E-1	2.69E+0	3.11E+0	3.89E+0	3.30E+1
40	J8b	9.53E+1	7.47E+0	1.33E+0	3.84E+0	5.54E-2	2.50E-1	2.91E+1
41	R9b	1.55E+2	1.13E+1	1.84E+0	5.37E+0	2.93E+1	1.83E+0	2.42E+1
42	R9g	2.92E+1	2.28E+0	3.22E-1	7.74E-1	2.85E+0	5.71E-1	8.46E+0
43	J11	3.33E+0	2.70E-1	1.18E-1	3.30E-1	1.69E-1	4.37E-1	7.01E-2

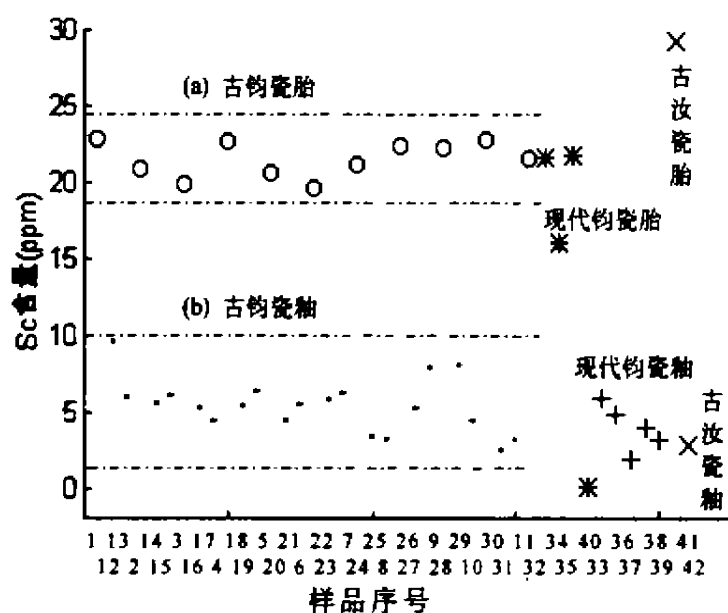


图1 古钧瓷样品中 Sc 含量散布图

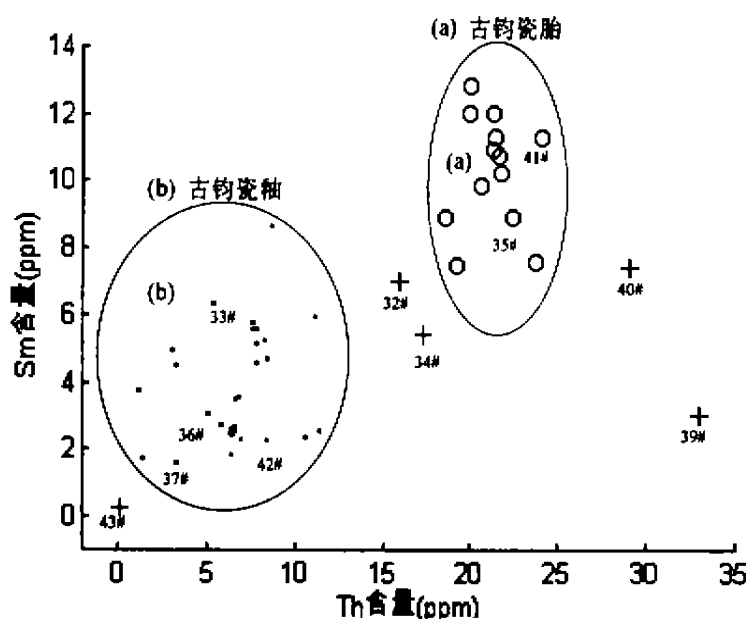


图2 古钧瓷样品中 Th-Sm 含量散布图

3.3 二元素含量的散布图

样品的 Th-Sm 散布图如图 2 所示. 样品中 Th-Sm 含量的分布明显地为二个区域: (a) 古钧瓷胎; (b) 古钧瓷釉. 这二种元素在胎中的含量明显地高于釉中的含量. 与图 1 相比, 该图将现代钧瓷与古钧瓷的关系, 以及古汝瓷与古钧瓷的关系显示得更为清晰.

3.4 同类样品中指纹元素的平均值及非同类样品中的比值

表3列出了这七种元素含量在古钧瓷胎和釉中的平均值,以及胎中的平均值和釉中的平均值之比,该表明显地显示这七种元素在胎中的含量普遍地高于釉中的含量。

表3 古钧瓷胎和釉中指纹元素含量的平均值及比值

样 品	指纹元素含量的平均值						
	Ce	Sm	Tb	Yb	Sc	Ta	Th
11个古钧瓷胎	146.0	9.30	1.34	4.60	19.7	1.45	21.0
20个古钧瓷釉	59.8	3.95	0.58	1.43	5.41	0.68	6.94
胎中含量/釉中含量	2.44	2.35	2.31	3.22	3.64	2.13	3.02

4 结论

4.1 古钧窑有着长期的、稳定的、基本相同的胎料和釉料产地

图1和图2表示所有不同窑口、不同年代的古钧瓷胎(1—11)具有很强的相似性,各古钧瓷釉(12—31)的关系密切,它们也有很好的相似性。与胎相比,古钧瓷釉的分布范围广阔些,这表明釉料的来源比较复杂。这些古钧瓷样品的生产年代经历了唐代、宋代和元代;出自于钧台、曲河、神后、大涧、刘家沟、刘庄等窑遗址;釉色有蓝、紫、红、月白、天蓝、天青等。指纹元素散布分析的结果表明:这些时间跨越几百年、釉色迥异、众多不同窑口生产的钧瓷有着长期的、稳定的、基本相同的原料来源。钧台窑是专为宋代宫廷烧制御用钧瓷的,它的原料来源与其它民窑并无区别。

4.2 古汝瓷与古钧瓷的原料产地相同

这次分析的清凉寺汝瓷胎(41#)与古钧瓷胎同类,其釉(42#)与古钧瓷釉同类。这种结果对于宋代的二种名瓷——钧瓷和汝瓷的起源关系给出了有价值的信息——古汝瓷与古钧瓷有着相同或相似的原料产地。分析结果与“汝钧不分”之说是一致的。

4.3 现代钧瓷与古钧瓷的关系

35#现代钧瓷胎与古钧瓷胎同类,32#、34#、40#现代钧瓷胎与古钧瓷胎关系并不密切。这表明多数现代钧瓷胎料来源不同于古瓷胎料来源。多数现代钧瓷釉(33#、36#、37#、38#)与古钧瓷釉同类,39#现代钧瓷与古钧瓷釉相关甚远。由于分析结果能给出现代仿古钧瓷与古钧瓷的关系,这既可以为古钧瓷原料产地提供更明确、更具体的信息,又可为研制高质量仿古钧瓷提供原料依据。

43#是现代景德镇青瓷釉料。它的产地应在江西景德镇一带,与钧瓷的产地相距甚远,因此它与古代的、现代的钧瓷关系较远。

参考文献

- 1 陈显求,黄瑞福,陈士萍等.硅酸盐学报,1983,11:129
- 2 郭演仪,李国桢.古陶瓷科学技术1,1989年国际讨论会论文集,上海科学技术文献出版社,1992年7月,54~60
- 3 刘凯民.中国科学院上海硅酸盐研究所编.中国古陶瓷研究.科学出版社,会晤87,239

~246

- 4 李兵,杨素. 中国陶瓷. 1990,5:5
- 5 高正耀,晋佩章. 核技术, 992,3(15):138~142
- 6 冯先铭主编. 中国陶瓷. 上海,上海古籍出版社,1994年,385
- 7 叶哲民. 中国古陶瓷史纲要. 轻工业出版社,1989,143

THE FINGERPRINT ELEMENT ANALYSIS ON PROVENANCE OF ANCIENT CHINESE JUN PORCELAIN

Gao Zhengyao Chen Songhua Wang Jie

(Faculty of Physical Engineering of Zhengzhou University, 450052, P. R. China)

Huang Zhongxiang Jia Xiuqin Han Song

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract

Forty-three samples of ancient Jun porcelains and so on were chosen. Neutron activation analysis (NAA) was used to measure the 36 trace elements in every sample. Seven elements were chosen as the "fingerprint elements". The provenance of the glazes and bodies of ancient Chinese Jun porcelain were investigated by the fingerprint element analysis method. The result shows that although the ancient Chinese Jun porcelain samples have been leapt over six hundred years, and glaze colors are utterly different and are from many different kilns, there are long term, stable and same mainly raw material source. The near provenance relation between ancient Jun porcelain and ancient Ru porcelain is preliminarily analyzed. A few modern Jun porcelains approximate from ancient Jun porcelains, the majority become estranged from ancient Jun porcelain.

Key words: Ancient Jun porcelain and modern Jun porcelain; neutron activation analysis; "fingerprint" element; scattering analysis