

古瓷中的微量元素

IV. 景德镇窑场的古瓷分析之一

李虎侯

孙用均 张向东

(中国社会科学院考古研究所, 北京)

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文利用反应堆中子活化分析测定了湖田窑区所产的瓷片中微量元素的含量和成份。结果表明, 在不同年代生产的瓷器中稀土元素含量的分布模式各不相同。这正好反映了瓷胎的原料配方或是所用瓷土的种类在不同时期有着明显的差别。

关键词 古瓷, 微量元素, 活化分析, 景德镇。

一、前言

采用中子活化分析技术, 我们已经获得了龙泉青瓷^[1], 钧瓷^[2]和磁州瓷^[3]中部分元素的含量。本文拟对景德镇的瓷器进行分析。1982年作者一行在景德镇的湖田、黄泥头和白虎湾三处窑场进行调查, 收集了各种具有明显时代特征的器物残片, 经过仔细观察鉴定, 挑选了各地的典型器物作为标本。标本洗净后, 在120°C下烘干, 分别将瓷胎和瓷釉磨成粒径小于74 μm 的粉末, 制成分析样, 经堆中子活化, 测定其中部份元素的含量。具体的实验步骤如文献[2]所述。

二、测定结果

工作中根据标本的产地, 将实际测定的标本和它们的胎和釉中部分元素的含量分别加以叙述。本文是湖田窑区的分析结果。湖田窑区在景德镇的湖田, 是古代窑址最集中的地点, 有望石坞、刘家坞、窑岭上、乌鱼岭和小学校五个窑址。从这五个窑址中挑选出39块标本, 它们的编号如下:

望石坞, 10块标本, 编号为H-1—H-10, 测得它们的瓷胎中部分元素含量列入表1中。

刘家坞, 7块标本, 编号为H-12—H-18, 测得它们的瓷胎中部分元素的含量列入表2中。

窑岭上, 3块标本, 编号为H-20—H-22, 测得它们的瓷胎中部分元素含量列入表3中。

乌鱼岭, 6块标本, 编号为H-23—H-28, 测得它们的瓷胎中部分元素含量列入表4中。

小学校, 12块标本, 编号为H-29—H-37、H-47—H-49, 测得它们的瓷胎中部分元素含量列入表5中。

1986年5月30日收到。

表1 望石坞窑址瓷胎中的部分元素的含量(ppm)

元 素	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
Na, $\times 10$	504	124	90.5	150	362	198	134	109	870	1120
K, $\times 10^2$	242	225	212	213	169	243	201	234	199	257
Fe, $\times 10^2$	44.3	225	44.0	48.9	45.8	41.1	136	174	42.3	135
Rb	300	137	294	329	214	336	121	142	262	400
Cs	44.6	15.2	57.3	56.7	62.4	53.1	14.4	15.8	51.3	78.6
Ba	199	503	159	119	174	68.2	401	476	210	184
Co	0.885	7.43	3.26	4.14	0.745	0.947	5.60	6.78	1.48	7.94
Sc	1.01	19.9	1.05	1.19	1.12	0.888	14.3	16.3	1.17	3.15
Zn	59.5	126	53.2		69.2	49.4	91.2	110	45.8	99.8
As	59.6	0.796	2.43	0.869	4.61	1.05	0.509	1.44	6.88	2.72
Sb	15.7	1.88	10.2	5.14	27.9	3.92	2.09	1.95	14.2	3.60
La	4.46	45.0	8.18	10.7	7.05	6.97	44.9	42.3	5.02	12.4
Ce	8.63	84.0	15.0	12.7	13.3	12.6	79.0	78.1	10.5	32.7
Nd		41.7					60.0	51.3		
Sm	2.44	7.36	3.80	3.61	3.89	3.33	6.64	6.48	2.54	3.55
Eu		1.68	0.557	0.410	0.242	0.273	1.63	1.55		0.523
Tb	0.483	0.757	0.860	0.830	0.992	0.895	1.06	1.03	0.539	0.689
Yb	0.552	3.44	1.96	1.35	1.81	1.94	3.25	3.13	1.12	1.0
Lu	0.365	0.350	0.468	0.413	0.489	0.417	0.568	0.634	0.343	0.287
Hf	1.82	7.80	3.13	3.28	3.17	2.94	7.33	7.63	2.32	3.35
Ta	4.04	1.33	7.48	7.60	7.34	7.59	1.30	1.46	4.98	10.6
Cr		97.2					99.3	103		
Th	3.70	14.7	5.40	4.88	5.61	4.62	12.6	14.2	4.57	9.00
U	11.8	2.87	9.27	5.83	12.3	4.70	2.72	2.60	8.88	7.27

表2 刘家坞窑址瓷胎中部分元素的含量(ppm)

元 素	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H-17	H-18
Na, $\times 10$	564	384	470	847	872	97.7	79.5
K, $\times 10^2$	177	252	208	175	150	183	229
Fe, $\times 10^2$	29.6	37.0	48.5	45.6	48.4	172	36.2
Rb	207	315	262	259	208	112	270
Cs	29.6	46.0	56.8	68.4	38.7	12.1	51.4
Ba	141	190	206	145	112	340	
Co	0.630	0.670	1.30	1.74	1.45	3.67	1.17
Sc	0.872	1.07	1.17	1.20	2.40	15.0	0.965
Zn	34.7	32.8	49.7	55.1	57.4	92.9	40.3
As	44.8	1.14	37.3	2.97	50.5	1.06	4.43
Sb	8.79	9.17	32.3	28.4	10.4	2.05	46.0
La	3.61	4.70	6.56	7.90	11.7	39.7	7.91

续表2

元 素	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16	H-17	H-18
Ce	7.22	8.80	13.7	13.4	22.2	74.0	15.9
Nd						34.4	
Sm	1.71	2.64	3.48	1.37	2.28	6.13	2.41
Eu				0.282	0.439	1.40	0.224
Tb	0.281	0.362	0.633	0.740	0.595	0.812	0.709
Yb	0.700	0.976	1.43	1.52	1.29	2.78	1.66
Lu	0.224	0.360	0.445	0.413	0.336	0.582	0.362
Hf	1.57	2.03	2.84	2.86	2.68	6.91	2.66
Ta	2.77	3.74	5.96	6.42	4.47	1.06	7.79
Cr					14.7	84.5	
Th	2.95	3.95	5.57	5.83	5.22	12.0	5.57
U	7.01	12.3	12.8	10.3	6.79	2.39	7.08

表3 窑岭上窑址瓷胎中部分元素的含量(ppm)

元 素	H-20	H-21	H-22	平均值
Na	6.1	1010	988	870±180
K	201	239	226	222±16
Fe	42.1	47.7	49.5	46.4±3.2
Rb	274	290	310	291±15
Cs	49.5	44.2	48.1	47.3±2.2
Ba	203	229	181	204±20
Co	1.32	0.837	0.933	1.03±0.21
Sc	1.29	1.18	1.06	1.18±0.09
Zn	50.7	40.2	50.3	47.1±4.9
As	16.0	2.76	3.41	7.4±6.1
Sb	13.3	16.4	17.2	15.6±1.7
La	5.98	5.47	5.19	5.55±0.35
Ce	11.3	11.9	10.7	11.3±0.5
Nd				
Sm	2.86	3.03	2.85	2.91±0.08
Eu	0.207			
Tb	0.490	0.526	0.616	0.544±0.052
Yb	1.28	1.34	1.29	1.30±0.03
Lu	0.370	0.379	0.355	0.368±0.10
Hf	2.22	2.55	2.43	2.40±0.14
Ta	4.44	4.82	4.85	4.70±0.19
Cr				
Th	4.94	4.84	4.59	4.79±0.15
U	10.0	10.7	10.7	10.5±0.3

表4 鸟色岭窑址瓷胎中部分元素的含量(ppm)

元 素	H-23	H-24	H-25	H-26	H-27	H-28
Na, ×10	752	547	224	712	1040	1140
K, ×10 ²	226	268	210	297	273	238
Fe, ×10 ²	74.4	121	48.3	122	78.5	162
Rb	218	384	339	828	480	388
Cs	22.6	48.2	63.0	98.6	47.2	48.3
Ba	156	242	159	137	189	260
Co	2.48	8.63	2.76	9.92	22.4	49.0
Sc	3.28	4.36	0.943	4.66	3.09	4.45
Zn	44.6	59.3	75.0	81.1	66.8	89.7
As	9.12	8.99	16.2	1.11	1.17	6.21
Sb	5.73	8.41	8.67	1.65	2.51	7.50
La	11.5	26.7	5.90	12.5	9.42	27.1
Ce	22.4	39.2	9.32	25.8	20.3	56.6
Nd						
Sm	2.82	4.40	2.98	4.48	4.48	4.79
Eu	0.436	0.806	0.277	0.363	0.477	0.841
Tb	0.509	0.492	0.651	0.439	0.496	0.545
Yb	0.696	1.28	1.36	0.973	1.12	1.08
Lu	0.184	0.308	0.375	0.366	0.270	0.282
Hf	2.26	4.03	2.80	2.84	2.56	4.65
Ta	2.46	5.90	6.85	14.1	5.97	3.28
Cr		7.56			7.71	10.5
Th	12.0	13.6	4.47	11.4	8.64	15.3
U	3.22	7.43	8.75	4.10	6.06	7.36

表5 小学校古窑址青花瓷胎中部分元素含量(ppm)

元 素	H-29	H-30	H-31	H-32	H-33	H-34	H-35	H-36	H-37	H-47	H-48	H-49
Na, $\times 10$	650	798	558	1440	628	1080	964	970	1270	2310	1890	1110
K, $\times 10^2$	225	253	276	212	316	293	231	255	242	222	202	246
Fe, $\times 10^2$	866	863	633	733	615	844	989	970	963	746	892	634
Rb	282	444	266	278	397	379	538	677	725	393	565	322
Cs	31.3	54.4	26.0	30.3	31.2	40.0	87.6	87.7	85.4	41.8	62.1	31.8
Ba	309	218	334	250	93.1	111	185	72.8	187			208
Co	5.72	4.71	4.36	3.69	12.4	6.79	6.73			4.70	7.82	6.19
Sc	6.11	7.29	10.8	3.45	3.57	4.02	4.15	3.45	3.63	2.27	2.46	2.23
Zn	56.6	53.6		66.9	35.7	59.0	69.5	69.6	53.1	62.9	64.3	105
As	1.96	12.1	1.69	2.64		2.03	2.31	2.40	0.984	2.86		1.73
Sb	1.95	3.19	1.46	1.55	1.48	3.57	1.55	1.56	0.999	1.40	1.91	11.4
La	35.1	28.1	46.5	31.3	21.0	19.4	19.6	12.7	15.4	11.2	10.2	9.44
Ce	61.1	49.7	70.3	59.0	37.5	34.0	39.2	22.4	32.7	20.8	21.0	19.3
Nd	7.90	54.0	91.2	30.2	34.4							
Sm	6.75	4.86	8.79	5.26	4.67	4.08	4.16	5.76	5.50	4.98	4.25	5.11
Eu	1.11	0.993	1.72	1.16		0.612					0.491	0.321
Tb	0.719	0.584	0.840	0.505	0.453	0.748	0.594	0.595	0.554	0.648	0.513	0.784
Yb	1.87	2.09	2.48	1.70	1.55	1.67	1.59	1.63	1.28	1.47	1.17	1.52
Lu	0.401	0.433	0.543	0.364	0.353	0.357	0.370	0.344	0.388	0.366	0.289	0.339
Hf	4.48	4.34	5.07	4.66	3.10	3.37	3.33	3.24	2.79	3.08	2.76	2.86
Ta	2.39	7.75	3.28	4.60	5.97	5.34	8.68	8.70	10.3	8.64	8.90	4.67
Cr	20.2	34.6	52.6	13.2	7.76	3.48	6.67	5.85	4.20	4.64		33.6
Th	13.6	10.5	13.9	10.4	17.0	14.7	11.8	10.4	11.4	6.67	7.61	7.70
U	5.22	7.32	4.08	5.37	6.61	6.79	6.69	7.70	10.9	8.41	5.71	6.51

三、结果分析

1. 将表1所列出望石坞10块标本的瓷胎分析结果中的稀土元素含量的分布绘于图1。图1中有4条不同的分布曲线,各自代表着不同数目的标本。曲线1是H-2、H-7和H-8 3块标本中稀土元素含量的平均值分布。H-2和H-7是两片青瓷碗的残片,胎呈灰色,满施豆青釉;H-8是长嘴壶,亦为灰胎,豆青釉。制作技术粗糙,胎质亦不均匀,是晚唐或五代的产品,属望石坞早期烧制的瓷器。曲线2是青花碗残片(H-10)中的稀土元素含量,应是元代或明代初期制品中稀土元素含量分布规律。曲线3是H-3、H-4、H-5、H-6标本中稀土元素含量的共同规律。H-4、H-5标本都是青白瓷。H-4是一个大圈足底的斜边盘, H-5是素碗的残片, H-3虽是一片青白瓷,但釉层很薄, H-6是一个白瓷碗,内底留有支钉痕,胎较厚,釉层薄。这四块标本都是典型的北宋产品。曲线4是H-1、H-9标本中稀土元素含量分布。H-1是一个细圈足盘,内底有双鱼游水纹,外底圈周围是莲花瓣纹,以印花技法制作,胎薄质细,内外均施青白釉。H-9也是一块青白瓷碗的残片,有印花、釉层薄而有光泽。显然都是比较精致的青白瓷,时代应晚于曲线3所代表的标本。稀土元素在瓷胎中的含量是实验测定的结果。归纳成图1中的四条曲线能够与器物的生产时代如此吻合,而所有产品又都是出自同一地点的

古代窑址, 这个事实确实令人兴奋。

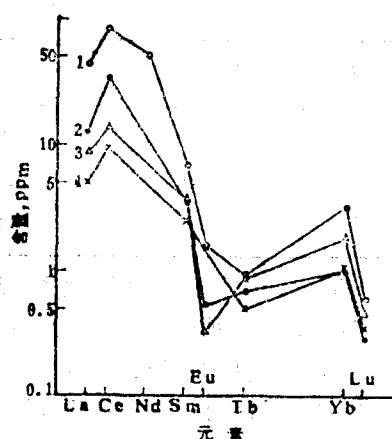


图1 望石坞瓷胎中稀土元素含量分布

O—H-2, H-7, H-8; ●—H-10,
△—H-3, H-4, H-5, H-6,
X—H-1, H-9。

从表1数据中, 可以计算出瓷胎中的 钪 钼比和钍铀比值, 结果列入表6。根据所获得的数值, 同样可将这10块标本分成四类, 而这四种类型又恰好与图1的四条分布曲线一一对应。这就是说, 瓷胎中的钪钼比和钍铀比与稀土元素分布有相同的规律。

根据元素的地壳丰度, 钪钼比(Hf/Ta)数值接近于1, 钍铀比(Th/U)数值接近于3, 而望石坞四种类型瓷胎中的含量值则各有特色, 而且在数值上差别很大。这一事实只能得出如下的结论: 在望石坞这个延续时间很长的古代窑区, 至少用过四种原料配方来烧造瓷器, 每一种原料配方又是一个时代的产品特征。

表6 望石坞古瓷胎中钪钼比和钍铀比

标本号	Hf/Ta		Th/U		分类
	单 值	平均 值	单 值	平均 值	
H-2	5.9	5.6	5.1	5.1	I
H-7	5.6		4.6		
H-8	5.2		5.5		
H-10	0.31	0.31	1.24	1.24	II
H-3	0.42	0.42	0.58	0.72	III
H-4	0.43		0.84		
H-5	0.43		0.46		
H-6	0.39		0.98		
H-1	0.43	0.45	0.31	0.41	IV
H-9	0.46		0.51		

2. 刘家坞的7块标本中, 只有一块外翻口的青瓷碗标本(H-17), 它的瓷胎中稀土元素含量值与众不同, 其余6块标本(H-12—H-16和H-18)的瓷胎稀土元素含量的分布大致相同。表3中窑岭上的3块标本(H-20、H-21和H-22)中稀土元素在瓷胎中的含量很接近, 表3中第四行给出了它们的平均值。这两组标本虽然来自两处窑址, 但彼此间的稀土元素含量的分布又很相近。更有意义的是, 它们的分布曲线就是图1中的曲线4。图2给出了这些标本中稀土元素含量的分布。其分布曲线基本上代表了这几处遗址上收集起来的标本中稀土元素含量值存在的规律。它正是这一个时期内三处窑场中瓷胎配方。此外, 三处所产标本的钪

钽比和钽铀比也表现出接近的数值,其值列入表7中。窑岭上的3块标本中,H-22是直口罐,

表7 三处窑场的钨钽比和钽铀比

窑场	Hf/Ta	Th/U
刘家坞	0.47	0.51
望石坞	0.45	0.41
窑岭上	0.51	0.45

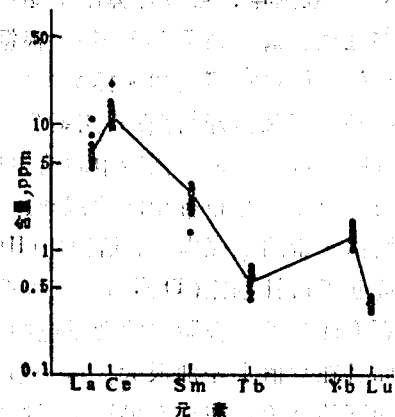


图2 南宋瓷胎中稀土元素含量分布

○——窑岭上; ●——刘家坞;
×——望石坞。

均表现出南宋的风格与技法。根据微量元素测定的结果,可以认为南宋一代在刘家坞、望石坞和窑岭上都生产瓷器,而且采用了相同的瓷土。

3. 乌鱼岭的6块标本中,瓷胎中稀土元素的含量分布有三种类型,示于图3。图3中的曲线1是H-25的瓷胎中稀土元素含量分布。H-25是一个外翻口的白瓷罐,它出自该窑址的下层,应为宋代遗物。曲线2是3块标本(H-23、H-26和H-27)的平均值。H-23是一个高足杯,典型的元代器物,H-26和H-27是早期的青花瓷,色彩深而暗亦是元代产品。曲线3所代表的是2块明代的青花瓷胎中稀土元素含量的分布曲线。小学校窑址的12块标本中有3块(H-29、H-31和H-32)是青瓷,其余都是青花瓷。这些标本的瓷胎中稀土元素含量的分布曲线绘于图4中。曲线1和曲线2分别代表着两种类型的瓷胎。几块明代的青花瓷标本(H-30、H-36、

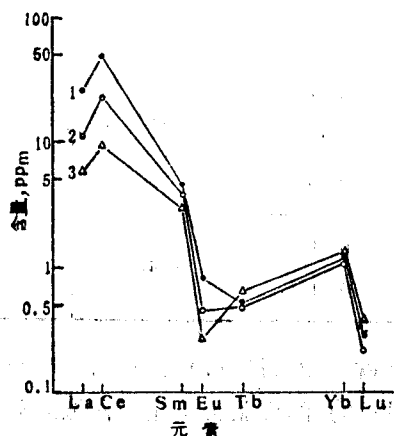


图3 乌鱼岭瓷胎中稀土元素含量分布

●——H-24, 28; ○——H-23, 26, 27;
△——H-25。

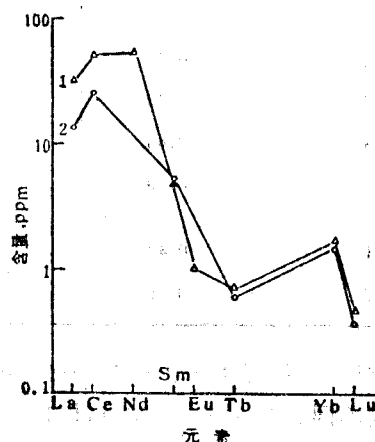


图4 小学校瓷胎中稀土元素含量分布

△——H-24, 30, 32, 31, 36, 47, 48, 49;
○——H-33, 34, 35, 37。

H-47、H-48、H-49)中瓷胎内的稀土元素含量都具有曲线2的分布规律,连同3块青瓷标本同属一种分布类型。曲线2所代表的4块青花瓷(H-33、H-34、H-35和H-37)胎中稀土

元素含量的分布曲线,正好又和图3中的曲线2吻合,都是早期的青花瓷器。对这些数据的分析可以指出:乌鱼岭和小学校两处窑址,至少在元代已有青花瓷,那时所用的瓷胎配方相近,甚至可能是用同样种类的瓷土烧制的。而在后来青花瓷的进一步发展中,两处所用的瓷土又各不相同了。

从湖田窑区的标本中测出的微量元素含量已经可以看出:它是自宋至明末这一段长时间连续烧造瓷器的窑区,瓷窑的集中,历史的悠久,说明了制瓷业在这一地区的稳步发展。湖田在当时就是景德镇烧造瓷器的中心所在。

参 考 文 献

- [1] 李虎侯等,硅酸盐学报, 12 (3), 348(1984).
- [2] 李虎侯等,硅酸盐学报, 14 (1), 28(1986).
- [3] 李虎侯,分析实验室, 4 (8), 17(1985).
- [4] 中国硅酸盐学会编,中国陶瓷史,文物出版社,1982年,第147页.
- [5] 中国硅酸盐学会编,中国陶瓷史,文物出版社,1982年,第310页.
- [6] 李虎侯等,核化学与放射化学,待发表.

TRACE ELEMENTS IN ANCIENT CERAMICS

IV. ANALYSIS OF SPECIMENS FROM

JINGDEZHEN KILNS(PART 1)

LI HUHOU

(*Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing*)

SUN YONGJUN ZHANG XIANGDONG

(*Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275, Beijing*)

ABSTRACT

In the last period of Tong Dynasty, Jingdezhen began its production of ceramics. During the Song Dynasty, the ceramic industry greatly developed and produced fine white ware at Hutian. In the Yuan Dynasty, Hutian became the centre of production making the world famous blue and white wares. Here are reported results of analyses of ancient porcelians of Hutian in Jingdezhen by reactor neutron activation analysis. The results show that the patterns of eight rare earth elements are apparently different for products in different periods, indicating that methods for producing ceramics or kinds of clay used were different. The contents of some other trace elements such as hafnium, tantalum, thorium and uranium show the same regularity in difference of composition also.

Key words Ancient ceramic, Trace element, Activation analysis, Jingdezhen.