

古瓷中的微量元素

IV. 景德镇窑场的古瓷分析之二

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)

关键词 古瓷, 微量元素, 活化分析, 景德镇。

本文是文献[6]的续篇。对采自黄泥头和白虎湾两处窑场的瓷片进行了微量元素含量测定, 还将所得结果与湖田窑场的结果作了比较。原则上看来, 一个窑址产品中微量元素含量可能体现产品的特征。实验步骤如文献[2]所述。

一、测定结果

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述如下:

1. 黄泥头窑址的标本中, 一个素青釉的碗(H-38)和一个瓶(H-42)的残片, 是两次从该遗址上采集的。深灰色胎和豆青釉, 碗内有支钉痕, 是唐末的制品。另外两块标本都是碗, 一个大圈足(H-39), 一个高足(H-40)。还有一块标本是个高足碗(H-41), 这些都是五代或宋早期的典型器物。这些标本的瓷胎中部分元素含量的测定值列于表1。它们的瓷胎中稀土元素含量的分布绘于图1。图1的曲线1和曲线2代表了两种类型的瓷胎的配方。这两个配方中钪钽比和钪铀比也绝然不同。相应于图1中曲线1的 $Hf/Ta=5.1$ 和 $Th/U=4.5$; 而相应于该图中曲线2的 $Hf/Ta=0.59$ 和 $Th/U=0.66$ 。综上所述, 似能认为黄泥头应是晚唐至北宋之间的窑址。在这里没有找到宋以后的遗物, 它的特点是烧造时间延续不长, 可是至少采用过两种不同的瓷胎配方, 而两种瓷土的来源也不很丰富。

2. 白虎湾四块标本测出的微量元素含量很一致, 结果列于表2。表2中的是瓷胎, 表4中的是瓷釉。从平均值的偏差中可以看出这种一致性, 七个稀土元素在各个标本中含量的平均值所带的相对标准偏差都在10%以内, 就连Na, K, Rb, Cs, Fe等含量较多的元素也是如此。

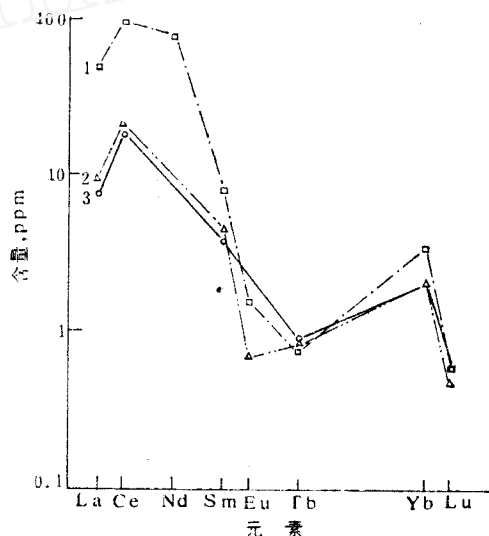


图1 黄泥头、白虎湾瓷胎中稀土元素含量

□—H-38, 42; Δ—H-39, 40, 41;
○—H-43, 44, 45, 46。

1986年5月30日收到。

数据如此集中,反映了各标本是同一种配方。四块标本中,坡口素碗(H-43)是青白瓷、直口盘(H-44)和两个细高圈足底的小碗(H-45, H-46)都是白瓷胎,青白釉。器物具有典型的北宋风格。这些事实说明,白虎湾只是在北宋年间烧造瓷器。在这个窑址上也只用过一种类型的瓷土。白虎湾瓷胎中稀土元素含量分布曲线见图1中的曲线3。

表1 黄泥头瓷胎中部份元素含量(ppm)

元素	H-38	H-39	H-40	H-41	H-42
Na, $\times 10$	139	184	127	101	158
K, $\times 10^2$	149	232	204	202	151
Fe, $\times 10^2$	151	39.0	49.9	61.6	160
Rb	146	359	295	351	143
Cs	14.5	61.2	63.7	53.6	13.0
Ba	298		166	88.6	301
Co				6.67	6.81
Sc	15.3	1.37	1.74	2.08	16.2
Zn	77.9	87.8	48.6	45.5	91.0
As		1.96	12.6	4.60	1.10
Sb	2.00	1.30	38.6	14.0	1.96
La	51.0	9.91	10.1	8.98	49.5
Ce	97.8	23.4	23.6	22.9	98.1
Nd	88.6				87.8
Sm	8.49	6.40	3.85	3.28	7.94
Eu	1.70	1.73	0.429		1.63
Tb	0.822	1.01	0.927	0.651	0.718
Yb	3.48	2.27	2.09	2.07	3.56
Lu	0.660	0.453	0.556	0.481	0.611
Hf	8.70	3.38	3.34	3.55	7.70
Ta	1.67	2.24	8.15	6.91	1.52
Cr	85.3	5.88		7.80	88.3
Th	15.2	7.29	6.79	8.00	16.0
U	3.32	7.20	15.1	11.2	3.59

表2 白虎湾瓷胎中部份元素含量(ppm)

元素	H-43	H-44	H-45	H-46	平均值
Na, $\times 10$	122	180	130	161	148 ± 23
K, $\times 10^2$	214	227	250	230	230 ± 13
Fe, $\times 10^2$	42.4	40.8	42.1	44.6	42.4 ± 1.4
Rb	318	306	348	340	328 ± 17
Cs	65.6	80.3	62.2	66.8	68.7 ± 6.7
Ba	151	143	122	95.9	128 ± 22
Co	3.30	0.915	0.701	0.779	1.42 ± 1.08
Sc	1.10	1.14	1.02	1.06	1.09 ± 0.04
Zn	32.6	50.5	49.4	51.9	46.1 ± 7.8
As		3.26	5.04	4.07	3.09 ± 1.89
Sb	37.8	43.8	59.3	55.6	49.1 ± 8.7
La	6.96	7.99	7.10	7.57	7.41 ± 0.41
Ce	17.1	21.7	18.7	18.3	19.0 ± 1.7
Nd					
Sm	3.54	3.97	3.89	3.97	3.84 ± 0.18
Eu					
Tb	0.843	0.961	0.914	0.923	0.910 ± 0.043
Yb	1.98	2.08	2.20	2.15	2.10 ± 0.8
Lu	0.560	0.650	0.612	0.626	0.612 ± 0.33
Hf	3.16	3.00	3.16	3.17	3.12 ± 0.07
Ta	8.85	9.48	8.93	9.28	9.14 ± 0.26
Cr					
Th	5.77	6.39	6.92	6.75	6.46 ± 0.44
U	16.3	19.6	19.0	18.7	18.4 ± 1.3

3. 瓷釉中部分元素测定的结果分别按窑址列于表3, 表4和表5中。从各表中数值来看, 瓷釉中除去个别元素外, 其余大部分元素在釉中的含量值很接近。以稀土元素在釉中的含量为例, 它们的含量分布曲线绘于图2。两处窑址的产品中大致可以绘出三条稀土元素含量的分布曲线。曲线1实际上是H-26和H-27的分布曲线, H-23, H-24和H-28三块标本中没有测到钆的含量值。但因为其余稀土元素含量值又很接近, 所以把它们用一条曲线表示。H-25是一个外翻口的白瓷罐, 是宋代的遗物, 釉中Eu的含量稍为偏低, 这与瓷胎中的结果一致, 可从文献[6]图3的曲线3一起辨认。所以, 如果不考虑Nd的含量, 实际上所测出的七个稀土

元素在釉中的含量值可以用一条曲线来表示。但是,值得注意的是,这些标本来自不同的窑址,而且又包括了几个不同时代的产品,光是从外观就可以看出青花瓷也有色彩浓淡不一的区别,更何况这些标本中还包含着两种不同的青瓷呢。除了稀土元素以外, Hf, Ta, U, Th在釉中的含量也很接近。釉料使用的一贯性在这几处窑址上如此明显,除了施釉技术上的统一师宗以外,再没有别的可以说明的了。

表3 乌鱼岭古瓷釉中元素含量 (ppm)

元 素	H-23	H-24	H-25	H-26	H-27	H-28
Na, $\times 10$	662	593	271	645	780	1060
K, $\times 10^2$	175	197	205	209	1.71	130
Fe, $\times 10^2$	55.8	93.4	37.8	70.7	51.3	76.3
Rb	165	228	223	251	189	170
Cs	13.7	25.9	38.7	24.6	19.5	15.6
Ba	170	168		178		
Co	3.27	71.8	1.91	42.8	121	485
Sc	16.9	13.6	12.6	16.3	16.4	11.7
Zn	80.2		72.4		98.6	
As	5.42	11.0	36.9	1.46	7.21	3.14
Sb	3.25	5.18	3.73	1.29	3.12	6.09
La	24.8	28.7	19.3	31.5	25.8	24.8
Ce	60.0	62.7	47.6	75.9	75.4	77.1
Nd				37.7	46.3	
Sm	4.49	4.39	4.66	5.51	4.14	4.80
Eu	0.915	0.965	0.603	1.06	1.00	1.08
Tb		0.713	0.704	0.569	0.739	
Yb	2.52	2.24	2.40	2.64	2.74	1.92
Lu	0.571	0.554	0.611	0.653	0.617	0.438
Hf	11.3	9.34	9.34	11.4	11.2	8.84
Ta	1.92	2.85	4.85	3.44	2.05	1.83
Cr	15.2	15.4	3.42	17.5	19.4	13.9
Th	34.6	29.9	25.6	37.2	35.4	26.7
U	10.2	9.40	12.6	11.7	10.8	8.99

表4 白虎湾古瓷釉中元素含量 (ppm)

元 素	H-43	H-44	H-45	H-46	平 均 值
Na, $\times 10$	269	288	254	274	271 $\pm$ 10
K, $\times 10^2$	172	185	183	142	171 $\pm$ 10
Fe, $\times 10^2$	38.8	39.2	40.0	44.4	40.6 $\pm$ 2.6
Rb	248	199	195	220	216 $\pm$ 21
Cs	43.3	42.1	29.2	38.9	38.4 $\pm$ 5.2
Ba	219	215		270	235 $\pm$ 25
Co	37.0	21.2	9.26	8.75	19.0 $\pm$ 11
Sc	10.4	13.0	17.2	13.5	13.5 $\pm$ 2.4
Zn	36.9	162	104	111	116 $\pm$ 27
As	8.65	6.54	5.54	3.76	6.12 $\pm$ 1.7
Sb	27.6	31.4	30.6	28.7	29.6 $\pm$ 1.5
La	18.5	22.5	25.2	24.1	22.6 $\pm$ 2.1
Ce	47.1	57.3	68.6	56.6	57.4 $\pm$ 7.2
Nd					
Sm	4.79	5.27	5.64	5.59	5.32 $\pm$ 0.3
Eu	0.705	0.755	0.934	0.787	0.795 $\pm$ 0.098
Tb	0.853	1.12	1.06	0.966	1.00 $\pm$ 0.1
Yb	0.698	0.849	0.872	0.804	0.806 $\pm$ 0.08
Lu	7.52	8.62	11.8	9.13	9.27 $\pm$ 1.5
Hf	7.12	6.98	6.10	6.97	6.79 $\pm$ 0.4
Ta	16.1	18.3	15.3	19.6	17.3 $\pm$ 1.7
Cr	23.3	29.6	36.7	30.8	30.1 $\pm$ 4.8
Th	17.8	19.1	20.4	20.6	19.5 $\pm$ 1.1
U					

青花瓷中的兰色是与钴的含量有密切关系的。表5中的各标本中钴含量虽无明显规律可寻,但是,结果与取样的关系是很清楚的。凡是取样中有较多的兰色青花的,样品分析结果中钴的含量就明显增高,对H-47, H-48, H-49的取样和分析结果清楚地反映了这一规律。可以说青花的主要着色剂中含有钴的矿物,这一点是无疑的。

表5 小学校古窑址青花瓷釉中的元素含量(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	平 均 值
Na, $\times 10$	758	830	667	1440	820	891	848	904	1220	1800	1880	1220	1.11 $\pm$ 0.39
K, $\times 10^2$	181	174	258	160	238	202	184	212	222	68.0	157	152	184 $\pm$ 47
Fe, $\times 10^2$	69.5	129	105	141	157	47.3	134	61.8	57.2	62.1	67.7	49.3	90 $\pm$ 38
Rb	190	265	228	214	236	189	223	292	318	250	350	236	249 $\pm$ 47
Cs	17.5	27.6	21.9	20.0	20.9	19.8	19.9	32.9	22.5	24.3	33.4	20.8	23.5 $\pm$ 5.0
Ba	239	194	321		120	200		222	169		76.7	9.46	
Co	4.59	6.40	17.9	3.71	36.4	65.3	18.3	23.8		220	129	605	
Sc	13.3	13.7	13.9	10.4	14.7	15.3	15.9	8.56	8.49	17.0	9.29	18.6	13.3 $\pm$ 3.2
Zn	97.5	115	120	87.4	99.1	128	85.9	214		72.7	78.3	541	149 $\pm$ 129
As	2.45	7.55	2.71	2.64	1.46	10.2	2.21	7.43	2.50	10.3	3.69	117	
Sb	2.02	2.85	2.41	1.70	1.26	4.79	2.66	3.79		3.20	2.08	8.04	3.16 $\pm$ 1.81
La	27.4	26.9	40.4	24.0	31.4	27.3	29.2	24.5	22.1	27.9	18.2	28.5	27.3 $\pm$ 5.1
Ce	60.0	57.1	80.7	56.2	99.4	62.8	71.1	54.0	58.1	71.3	42.1	79.5	66.0 $\pm$ 14.6
Nd			53.4					25.7					
Sm	4.06	4.04	7.47	3.68	5.03	4.31	4.30	4.37	4.06	4.72	3.39	6.13	4.63 $\pm$ 1.08
Eu	1.13	1.07	1.73	0.864	1.31	1.07	0.959	0.874		0.996	0.890	0.890	1.05 $\pm$ 0.26
Tb		0.550	0.911	0.837	0.790	0.703	0.417	0.636	0.991	0.423	0.766	0.453	0.725 $\pm$ 0.182
Yb	2.42	2.40	2.61	2.10	2.68	2.61	2.80	2.01	2.04	3.04	1.87	2.98	2.46 $\pm$ 0.37
Lu	0.564	0.542	0.604	0.465	0.644	0.595	0.589	0.461	0.474	0.736	0.446	0.704	0.569 $\pm$ 0.092
Hf	9.48	9.44	9.34	8.43	10.0	11.0	10.9	6.76	6.23	10.6	6.37	11.7	9.13 $\pm$ 1.88
Ta	2.46	4.24	2.64	3.75	2.91	2.74	2.88	4.03	4.00	5.11	5.67	4.00	3.70 $\pm$ 0.97
Cr	21.1	23.5	31.6	15.9	7.55	16.0	18.5	2.37		22.2	12.0	42.1	19.3 $\pm$ 10.5
Th	28.4	27.1	25.8	23.9	31.2	32.2	33.9	18.4	18.2	34.8	19.6	39.6	27.8 $\pm$ 6.6
U	8.80	8.76	8.25	7.89	9.93	11.0	9.92	7.94	8.10	13.7	10.3	12.8	9.78 $\pm$ 1.8

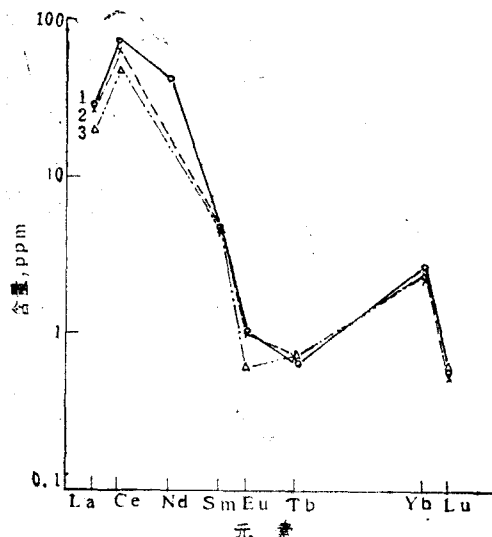


图2 乌鱼岭和小学校瓷釉中稀土元素含量

△——H-25; ○——H-23, 24, 26, 27, 28; ×——H-29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 47, 48, 49.

三、小 结

景德镇是我国著名的瓷器产地,自晚唐或五代起一直至今不衰,延续了千年之久^[4],究其原因,一是瓷土丰富,二是技艺超群。盛产瓷土是发展烧制瓷器的重要条件,只要燃料有来源,制瓷就不成问题,这是首要的先决条件。这些条件,在景德镇都齐备。就瓷土而论,早期只能就地取材,选择水平也不高。随着生产水平的提高,选择瓷土的要求也愈来愈高。本文中研究的湖田一带是一处历史悠久的烧造瓷器的古窑址群,粗瓷中的灰胎深色豆青釉,就是晚唐或五代的产品,由于技术的不断改进,以后的青瓷、白瓷、青白瓷、青花瓷、在产品的质量上充分地得到表现。在我国烧造瓷器繁荣昌盛的宋代,景德镇窑的产品已与当时的龙泉窑、耀州窑、汝窑、钧窑等著名瓷窑的产品声誉齐称了。产品销往全国各省地,乃至朝鲜、马来西亚、菲律宾诸国^[4]。明代的景德镇已经发展成为我国烧制瓷业的中心,它所生产的青花瓷成了当时生产瓷器的主流;彩瓷和单色釉的出现,促使我国烧瓷业技术飞跃地发展起来。当景德镇瓷业兴旺的时候,其他各名窑都每况愈下,从而造成了一统我国制瓷的独霸地位,并且常盛不衰地一直延续至今。从本实验的结果,同样可以找出这样的发展规律。在开始烧制瓷器的早期,瓷土质量差,原料也不丰富,造成产品粗糙,烧造时间也不长。黄泥头、白虎湾两处是明显的例子。而望石坞则是一处烧造瓷器最早而且延续时间长的窑址,乌鱼岭和小学校两处窑址的时间晚,而且主要烧造青花瓷。从规模来说,南宋是湖田这一带制瓷最兴旺的时代,到了明代也许由于大量造青花的结果,瓷土资源枯竭,致使窑场转移。一直发展到今天,方便的交通运输已有可能从外地运送瓷土来到景德镇烧制瓷器了。这些知识都是可以通过微量元素含量的测定得到证实的。

致谢:夏鼎先生生前对本工作曾多方关怀和指导;在收集标本时,我们得到了景德镇市文管会赵曰斌同志的热情帮助,在此致以诚挚的谢意。

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, 北京, 147 (1982).
- [5] 中国硅酸盐学会编, 中国陶瓷史, 文物出版社, 310 (1982).
- [6] 李虎侯等, 核化学与放射化学9 (3), 173 (1987).

TRACE ELEMENTS IN ANCIENT CERAMICS

IV. ANALYSIS OF SPECIMENS FROM JINGDEZHEN
KILNS (PART II)

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

This is a continuation of the preceding paper. The contents of specimens from Huangnitao kilns and Baihuwan kilns are presented and their compositions are compared with Hutian kilns. In principle, the characteristics of a kiln product in the same period may be predicted from the contents of trace elements in the ceramic shards.

Key words Ancient ceramics, Trace elements, Activation analysis, Jingdezhen.