

建窑古瓷胎的产地和年代特征的 NAA 和 WDXRF 分析研究

冯向前¹ 冯松林¹ 栗建安² 李德金³

1 (中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室 北京 100049)

2 (福建省博物院考古部 福州 350001)

3 (中国社会科学院考古研究所 北京 100710)

摘要 产地研究和断代是古陶瓷科学研究的重要内容,为从化学成分角度判别古陶瓷的产地和年代,须研究不同产地、不同年代的古瓷胎釉元素组成的特征和差异。从庵尾山、大路后门和营长墩3处窑址收集了建窑7个时期的古瓷碎片139片,用NAA和WDXRF分别测定了瓷胎中的微量和主量元素含量。分析结果表明,根据化学成分的不同可将建窑古瓷分为晚唐五代、北宋、南宋和元代4个群组;大路后门和营长墩窑址的黑瓷采用了相似的制瓷原料,庵尾山窑址所用的原料与前两者存在明显差别。

关键词 建窑古瓷,产地,年代,NAA,WDXRF

中图分类号 O571.33

建窑是中国古代著名的窑场之一,窑址位于福建省建阳市水吉镇,分布范围约12万m²。建窑兴于晚唐五代,盛于两宋,衰于元代。产品有青瓷、青白瓷和黑瓷,青瓷烧造地点集中在庵尾山窑址,产于唐代中后期至五代;青白瓷烧造地点集中在营长墩窑址,产于宋末元初;黑瓷烧造地点集中在大路后门窑址,烧制年代以宋代为主。黑瓷碗俗称“建盏”,为建窑的代表性产品^[1,2]。建盏釉色绚丽多彩,代表性的釉色有乌金、兔毫、油滴、鹧鸪斑等,系宋代上乘茶具之一。

1989~1992年,中国社会科学院考古研究所联合福建省博物院和建阳县博物馆在大路后门、园头坑、庵尾山、营长墩等窑址进行了大规模的科学发掘,获得了大量的实物资料和文字材料,出土了鹧鸪斑等名贵瓷品。为了从田野考古和内在物理化学特征两方面研究各窑址之间的相互关系和烧制技术发展,对这些出土的标本的元素组成进行核分析研究是十分有意义的。古陶瓷中主量和微量元素种类及其含量等信息是由原料配方和烧制工艺决定的,它具有鲜明的产地和年代特征,这些信息几乎不随埋藏时间而变化,是研究古瓷内在物理和化学性能、产地和年代特征以及工艺技术发展特点的重要依

据。迄今为止,建窑古瓷尚缺乏系统的科学分析,无论是研究建窑烧造瓷器的演变历史,还是从建立我国古陶瓷数据库的总体目标来看,以及从恢复建窑的传统工艺和配方的实际需要出发,均需对建窑古瓷进行科学分析。

1 样品与方法

为系统研究各历史时期建窑古瓷的化学组成,使研究结果具有代表性和统计意义,我们筛选和收集了庵尾山、大路后门和营长墩窑址出土的晚唐、五代、北宋早、南宋早、南宋中、南宋晚和元代的古瓷残片标本139件,样品的烧制窑址和时期、古瓷胎色和釉色、器型和各个测量组的样品数量列于表1。

每件瓷片用石英砂砂轮切下两小块(1cm×3cm),其中一块磨去釉层及表面受侵蚀部分,超声波清洗后用自来水和超纯水分别清洗3遍,烘干后用玛瑙研钵研磨成 $\phi < 74 \mu\text{m}$ 粉末,105℃烘烤8h,用NAA分析它们的微量元素含量。称约30mg粉末样品,包以99.999%铝箔,与混标和质控物质(岩石标准物质GBW07103,GBW07104和土壤标准

中国科学院知识创新工程(KJCX3.SYW.N12),国家自然科学基金(50432010,10675143)资助

第一作者:冯向前,男,1973年出生,2003年于中国科学院研究生院获理学博士学位,现为中国科学院高能物理研究所副研究员,核分析技术及应用专业

通讯作者:冯松林

收稿日期:2007-01-12,修回日期:2007-04-19

表 1 建窑古瓷样品表

Table 1 Sample list of Jian Kiln porcelains (bowls)

窑址 Kiln sites ¹	组号 Group No.	时代 Ages ²	胎色 Body color	釉色 Glaze color	样品量 Number of samples
庵尾山 AWS	1	晚唐 LT	灰色 Gray	青色 Celadon	18
	2	五代 FD	灰色 Gray	青色 Celadon	15
	3	北宋早 ENS	灰黑 Dark gray	黑色 Black	21
大路后门 DLHM	4	南宋早 ESS	灰黑 Dark gray	黑色 Black	20
	5	南宋中 MSS	灰黑 Dark gray	黑色 Black	21
营长垵 YZQ	6	南宋晚 LSS	灰黑 Dark Gray	黑色 Black	21
	7	元 YD	灰白 Light gray	青白 Greenish white	23

1. AWS: Anweishan, DLHM: Daluhoumen, YZQ: Yingzhangqian
2 LT: late Tang Dynasty, FD: Five Dynasties, ENS: early Northern Song Dynasty, ESS: Early Southern Song Dynasty, MSS: Mid Southern Song Dynasty, LSS: Late Southern Song Dynasty, YD: Yuan Dynasty

物质 GBW07406, GBW07408)一起送中国原子能研究院的 101 型重水反应堆作中子活化。用 6×10^{13} n·cm⁻²·s⁻¹ 中子照射 8h, 冷却 5~7d 作第一轮测量, 冷却 18~20d 作第二轮测量。质控物质分析结果与鉴定值比较表明分析结果可靠。

将另一片的切割面磨平和抛光, 用波散 X 射线荧光(WDXRF)分析它们的常量元素含量, 所用仪器为 XRF-1800 装置。测试采用标准曲线法(经验系数法)定量分析, 标准物质(GBW07103、GBW07104、GBW07105、GBW07406)用于分析质控。X 光管激发电压 40kV, 电流 70mA, 光斑为 5mm 和 10mm。

测量了古瓷胎中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MnO、K₂O、Na₂O、TiO₂、Cu 与 Zn 的含量。

2 结果与讨论

2.1 建窑古瓷的年代变化特征研究

NAA(表 2)和 WDXRF(表 3)分析结果(同种类样品的平均值)表明, 多数元素的含量随年代发展有或大或小的变化。晚唐五代和南宋瓷胎的稀土元素 La 和 Sm 含量较高, 北宋和元代瓷胎的 La 和 Sm 含量较低。除重稀土元素 Lu 外, Ce, Nd, Eu, Tb 等稀土元素的年代变化特征与 La、Sm 相似。Fe 含量随年代变化十分明显, 宋代最高, 晚唐五代次之, 元代最低。

表 2 建窑古瓷胎的 NAA 分析结果(M±SD)

Table 2 Elemental contents (in μg/g) of Jian Kiln porcelain bodies by NAA (M±SD)

窑址与时代 Sites & Ages ¹	庵尾山 Anweishan			大路后门 Daluhoumen		营长垵 Yingzhangqian	
	晚唐 LT	五代 FD	北宋早 ENS	南宋早 ESS	南宋中 MSS	南宋晚 LSS	元 YD
La	50±13	74±14	20±4	49±12	52±15	38±13	15±6
Sm	7.6±1.8	9.2±2.2	3.6±0.4	8.1±1.9	7.7±1.4	6.5±1.9	4.0±0.9
Ce	96±23	122±36	44±7	78±11	86±20	65±15	24±9
Nd	42±12	55±16	13±3	39±11	41±11	31±11	12±6
Eu	1.60±0.33	1.84±0.32	0.60±0.09	1.41±0.32	1.41±0.36	1.06±0.35	0.38±0.16
Tb	1.2±0.2	1.4±0.3	1.0±0.1	1.4±0.3	1.2±0.2	1.2±0.3	1.2±0.4
Lu	0.59±0.04	0.64±0.07	0.68±0.04	0.67±0.10	0.60±0.06	0.62±0.04	0.84±0.31
U	4.8±0.7	5.3±1.1	4.6±0.3	3.9±0.6	4.1±0.4	4.3±0.5	5.1±0.7
Hf	11.3±1.0	11.1±1.1	8.1±1.2	8.4±1.1	9.0±0.8	9.3±0.7	5.5±0.8
Ta	2.3±0.2	2.2±0.3	2.7±0.2	2.1±0.3	2.1±0.3	2.5±0.3	3.6±1.0
Th	20.4±3.5	23.1±5.5	21.5±1.4	20.5±1.4	21.5±1.0	22.5±1.2	24.9±7.5
Sc	17.8±2.9	16.5±2.8	9.8±1.2	15.0±1.9	17.1±2.5	15.4±1.8	4.5±0.9
Cr	104±20	91±26	47±7	67±15	85±18	76±9	3.4±0.9
Co	7.0±2.0	8.6±3.8	3.7±0.6	7.7±1.8	7.8±1.9	6.7±1.9	1.9±1.4
Rb	180±25	193±33	174±21	147±18	163±13	151±14	296±32
Zr	490±51	487±53	323±61	344±66	375±80	391±58	192±34
Sb	0.78±0.17	0.65±0.27	1.23±0.11	1.02±0.18	0.98±0.22	1.25±0.26	0.76±0.24
Cs	14.6±1.8	12.7±3.0	8.4±0.6	10.5±1.2	10.5±2.1	11.8±1.2	9.1±1.3
Ba	541±56	565±46	180±28	231±33	262±49	236±34	76±27

LT: late Tang Dynasty, FD: Five Dynasties, ENS: early Northern Song Dynasty, ESS: Early Southern Song Dynasty, MSS: Mid Southern Song Dynasty, LSS: Late Southern Song Dynasty, YD: Yuan Dynasty

表 3 建窑古瓷胎的 WDXRF 分析结果(M±SD)
Table 3 Contents of oxides (in %) and Cu and Zn (in μg/g) of Jian Kiln porcelain bodies by WDXRF (M±SD)

窑址与 时代 Sites & Ages	庵尾山 Anweishan			大路后门 Daluhoumen		营长垵 Yingzhangqian	
	晚唐 LT	五代 FD	北宋早 ENS	南宋早 ESS	南宋中 MSS	南宋晚 LSS	元 YD
SiO ₂	68.0±3.3	66.1±2.4	74.5±2.0	69.2±2.5	66.9±3.0	70.8±1.5	71.2±2.0
Al ₂ O ₃	28.3±3.2	29.8±1.8	21.4±1.7	25.8±2.0	27.3±2.1	24.4±1.2	25.5±1.8
K ₂ O	1.56±0.38	1.81±0.36	1.25±0.03	1.18±0.24	1.30±0.09	1.23±0.03	2.51±0.21
CaO	0.023±0.007	0.021±0.005	0.016±0.006	0.013±0.005	0.015±0.014	0.028±0.018	0.047±0.037
TiO ₂	0.970±0.293	0.952±0.350	0.418±0.030	0.599±0.174	0.652±0.119	0.556±0.062	0.035±0.008
MnO	0.013±0.002	0.013±0.003	0.029±0.002	0.042±0.011	0.055±0.023	0.029±0.006	0.035±0.011
Fe ₂ O ₃	1.07±0.33	1.25±0.53	2.38±0.35	3.12±0.47	3.75±0.95	2.89±0.35	0.67±0.05
Na ₂ O	0.093±0.009	0.095±0.046	0.052±0.031	0.070±0.064	0.047±0.012	0.047±0.014	0.040±0.015
Cu	4.3±1.6	3.7±1.0	3.3±1.0	4.7±0.7	4.4±1.4	3.8±0.9	1.0±0.5
Zn	16.1±5.1	15.9±1.5	10.2±1.5	12.3±1.0	10.6±1.1	13.3±3.3	4.5±0.8

LT: late Tang Dynasty, FD: Five Dynasties, ENS: early Northern Song Dynasty, ESS: Early Southern Song Dynasty,
MSS: Mid Southern Song Dynasty, LSS: Late Southern Song Dynasty, YD: Yuan Dynasty

为更直观地了解各时期样品间的内在关系，进行了古陶瓷研究中常用的主成分分析(PCA)，按元素组成作样品分组，图 1 的 PCA 散点图显示，可按区域将样品分为 4 组，图右上、左下、左上、右下 4 个区域分别对应晚唐五代、北宋、南宋、元。各时期对应的样品特征分述如下：

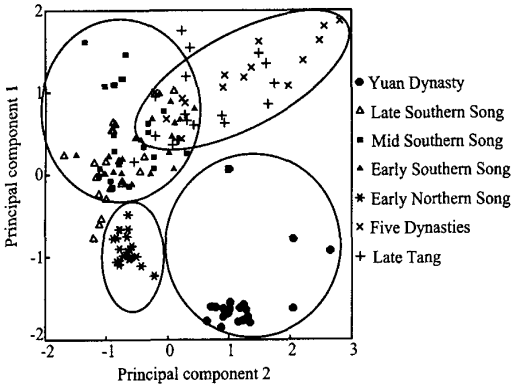


图 1 建窑古瓷胎的主成分分析散点图
Fig. 1 Scatter plot of PCA of Jian Kiln porcelain bodies

第一组，晚唐五代时期，系建窑的起步摸索阶段，主要烧制青瓷。受经验所限，其青瓷产品还不太成熟，釉色呈青黄或青黑，胎色发黑，原料配方和烧制工艺还不稳定。反映在瓷胎的化学组成上，元素分布较为离散，个体差异大，PCA 分析图所占的区域大而散，以致与南宋所在区域有所重叠。

第二组，北宋时期，开始烧制黑釉瓷，此阶段烧制黑瓷的成分不同于以前烧制的青瓷，也有别于

南宋鼎盛时期所烧制的举世闻名的建盏。

第三组，南宋时期，建窑黑瓷大受上层社会和市井阶层的欢迎，迎来了繁荣鼎盛期，原料配方和烧制工艺均臻完善，瓷胎中元素分布比较集中，个体差异较小，元素含量波动不大。

第四组是元代，随着南宋王朝的衰亡，盛极一时的建窑黑釉瓷风光不再，改而烧制青白瓷，其成分与其它时期不同。

2.2 建窑古瓷的产地差异研究

如前所述，本工作所收集的建窑古瓷标本来自庵尾山、大路后门和营长垵等三个窑址。研究古瓷产地，最好能收集同一时期、同一品种、不同窑址的样品，比较其元素组成的差异，找出能区分不同产地的特征元素。但受条件限制，本工作的样品收集未能满足这一要求，样品来自不同窑址、不同时期，有的还非相同品种。因此，本工作中元素组成的“产地差异”，既包含产地因素，也包含年代和品种的因素。

为简单、直观，将窑址两两分组进行主成分分析。庵尾山和大路后门古瓷胎中元素组成数据按窑址进行主成分分析的结果如图 2，庵尾山古瓷胎样品点分布在两个区域，将胎料分成两个类型，大路后门的样品点几乎独立地分布在另一个区域，且基本不与庵尾山的样品重叠，说明这两个窑址的瓷胎组成存在明显差别。图 3 为其 Fe 和 Rb 数据分布，两个窑址的样品点分在相对独立的两个区域内，仅有少数样品点在边界区交叉，表明可将其作为区分

这两个窑址古瓷的指纹元素。

庵尾山和营长墩窑址古瓷胎料中元素组成数据按窑址进行主成分分析的结果如图 4。与图 2 相似，庵尾山古瓷样品点仍分布在两个区域，营长墩的古瓷样品点也分布在两个不相连的区域，表明营长墩的古瓷胎料也分成两种类型。由图可见，这两个窑址的样品区域甚少重叠，说明其瓷胎组成存在可识别的差异。图 5 为其 Fe 和 Ba 数据分布，庵尾山、营长墩古瓷样品点更清晰地分在 4 个几乎不相交叉的区域。

大路后门和营长墩窑址古瓷胎料中元素组成数据按烧制地点进行主成分分析的结果如图 6，大路后门窑址的古瓷胎样品点仍分布在一个区域中，营长墩古瓷胎样品点则始终分布在两个区域，其中一个区域与大路后门的部分区域重叠。对照样品编号可发现，重叠区域全部由黑釉瓷组成，独立区域则由青白瓷构成，表明这两个窑址烧制黑釉瓷时采用了相似的原料。图 7 的 Na 和 Rb 数据分布，更明确地反映这一特征。

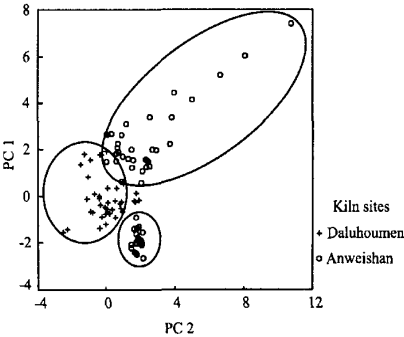


图 2 庵尾山-大路后门窑址瓷胎 PCA 散点图

Fig.2 Scatter plot of PCA of Jian Kiln porcelain bodies from Anweishan and Daluhoumen kiln sites

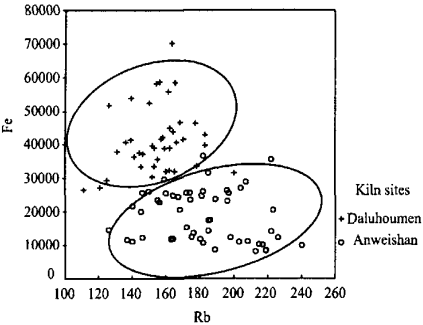


图 3 庵尾山-大路后门窑址瓷胎 Fe-Rb 分布散点图

Fig.3 Scatter plot of Fe-Rb in Jian Kiln porcelain bodies from Anweishan and Daluhoumen kiln sites

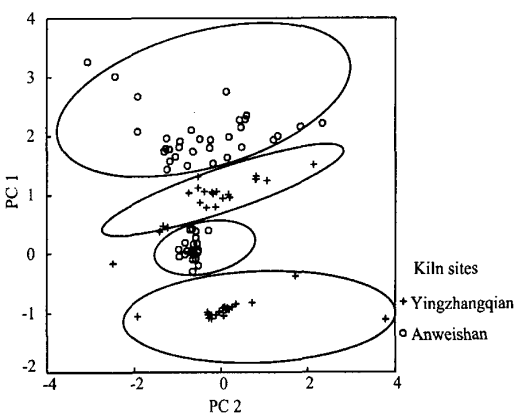


图 4 庵尾山-营长墩窑址瓷胎 PCA 散点图

Fig.4 Scatter plot of PCA of Jian Kiln porcelain bodies from Anweishan and Yingzhangqian kiln sites

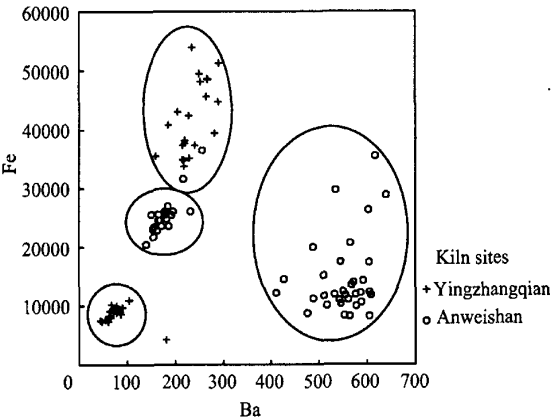


图 5 庵尾山-营长墩窑址瓷胎 Fe-Ba 分布散点图

Fig.5 Scatter plot of Fe-Ba in Jian Kiln porcelain bodies from Anweishan and Yingzhangqian kiln sites

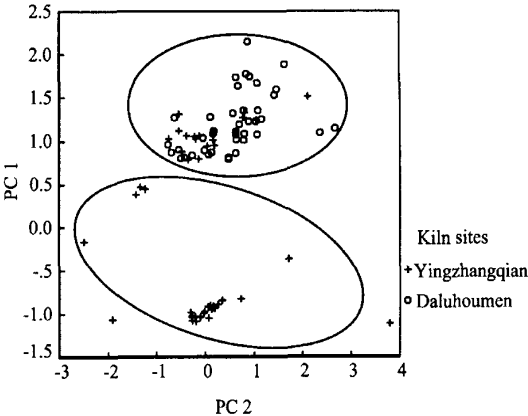


图 6 大路后门-营长墩窑址瓷胎 PCA 散点图

Fig.6 Scatter plot of PCA of Jian Kiln porcelain bodies from Daluhoumen and Yingzhangqian kiln sites

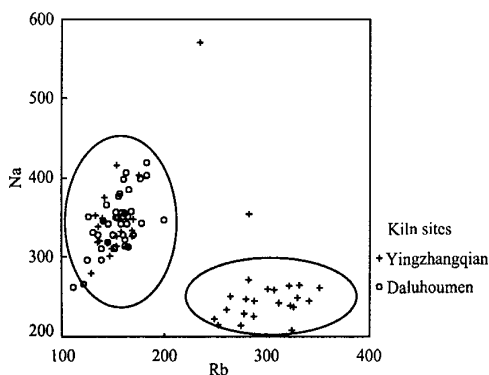


图 7 大路后门-营长墩窑址瓷胎 Na-Rb 分布散点图

Fig. 7 Scatter plot of Na-Rb in Jian Kiln porcelain bodies from Daluhoumen and Yingzhangqian kiln sites

3 结论

根据建窑不同时期瓷胎的元素分析结果,可推断建窑的制瓷工艺和配方发生了 3 次重大革新。建

窑瓷器按化学组成可分为 4 组,即晚唐五代、北宋、南宋和元代,分别对应建窑的创烧期、发展期、繁荣期和衰落期。

建窑的 3 处窑址所烧制的主打产品并不一致,使用的原料也不一样,即使是同类产品,由于所处地理位置和开采矿脉均不同,其原料成分也多少存在差异。大路后门和营长墩窑址的黑瓷采用了相似的制瓷原料,庵尾山窑址所用的原料与前两者存在明显差别。

参考文献

- 1 李家治. 中国科学技术史(陶瓷卷). 北京: 科学出版社, 1998. 465-466
LI Jia zhi. A History of Science and Technology of China (Volume: Ceramics). Beijing: Science Press. 1998. 465-466
- 2 栗建安. 文物研究, 1995, 10: 102-105
LI Jian'an. Cultural Relics Research, 1995, 10: 102-105

Provenance and dating study on Jianyao Kiln porcelain bodies using NAA and WDXRF

FENG Xiangqian¹ FENG Songlin¹ LI Jian'an² LI Dejin³

¹ (Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

² (Department of Archaeology, Museum of Fujian Province, Fuzhou 350001)

³ (Institute of Archaeology, Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100710)

Abstract In order to distinguish provenance and age of Jianyao Kiln porcelains based on their chemical composition, 139 sherds that cover seven periods of production, were collected from three kiln sites. Trace and major elements in their body samples were determined by NAA and WDXRF, respectively. The analytical data and statistical analysis results show that all the body samples can be classified into 4 groups, i.e. Late Tang & Five Dynasties, Northern Song, Southern Song and Yuan. The raw materials adopted by Daluhoumen kiln site black porcelains were similar to those of Yingzhangqian site, but quite different from those of Anweishan site.

Key words Jianyao Kiln porcelain, provenance, dating, NAA, WDXRF

CLC O571.33