

古汝瓷指纹元素散布分析*

高正耀 王 杰 陈显德 陈松华

(郑州大学物理工程学院 郑州 450052)

黄忠祥 韩 松 贾秀琴

(中国科学院高能物理研究所 北京 100080)

孟玉松

(汝州市工艺美术汝瓷厂 汝州 467500)

摘要 将古汝瓷、现代汝瓷的釉和胎等 28个样品进行中子活化分析 (NAA),测定每个样品中 36种元素的含量,从中选取 9种指纹元素进行散布分析。结果表明,除少数样品外,这批釉色迥异,出自众多不同窑口、不同时间烧制的古汝瓷,有着长期的、稳定的、基本相同的原料来源。初步分析了古钧瓷与古汝瓷相近的起源关系。现代汝瓷与古汝瓷原料产地基本相同。现代景德镇高白瓷釉料有别于所有其他样品。

关键词 古汝瓷,中子活化分析,指纹元素,散布分析

汝窑是宋代五大名窑(汝、钧、官、哥和定窑)之一。南宋叶真的《坦斋笔衡》中有“汝窑为魁”之说。现已发现的汝窑遗址有上百处。1987年,河南宝丰县清凉寺汝窑遗址的发现是考古学上的重大发现,此窑专为宋代宫廷烧制御用瓷器^[1]。对这些经历了几百年时间、出自众多不同窑口、不同釉色的汝瓷,其原料产地是否相同呢?清凉寺汝官窑与众多民窑的原料产地是否一样?“汝钧不分”^[2]之说与汝瓷和钧瓷的起源有何关系?这些课题在考古学上均很有意义。对汝瓷的科学技术问题已有较深入的研究^[3-7],但是很少涉及起源问题。古汝瓷中 36种微量元素的含量是古代陶工不能控制的,但它反映出原料的产地特征。本文用中子活化分析方法测定了古汝瓷和现代汝瓷的微量元素成分,并对指纹元素进行散布分析,以期获得一些有价值的、有关起源的信息。

1 样品的选择

选取以宋代清凉寺窑为代表的古汝窑样品 21个,尚有疑义的古汝州窑釉料样品 1个,现代仿古汝瓷釉 3个。为了研究古汝瓷与古钧瓷的关系,选取 2个宋代钧台窑烧制的御用钧瓷样品。为了进行比较,选取 1个现代景德镇白瓷釉料样品。以上 28个样品的序号、代号、年代、窑址、名称如下: (1) R14b, 北宋,汝州窑,豆绿汝瓷瓷胎; (2) R3b, 北宋,严和店窑,豆绿汝瓷瓷胎; (3) R8b, 北宋,清凉寺窑,天兰汝瓷瓷胎; (9) R10b, 北宋,清凉寺窑,天青汝瓷瓷胎; (5) R19b, 北宋,清凉寺窑,天青汝瓷瓷胎; (6) R25b, 北宋,清凉寺窑,豆绿汝瓷瓷胎; (7) R1b, 北宋,缸窑,粉青汝瓷瓷胎; (8) R9b, 北宋,清凉寺窑,天青汝瓷瓷胎; (9) R10g, 北宋,清凉寺窑,天青汝瓷瓷釉; (10) R24g, 北宋,清凉寺窑,天青汝瓷瓷釉; (11) R8g, 北宋,清凉寺窑,天兰汝瓷瓷釉; (12) R6g, 北宋,缸窑,天兰汝

* 国家自然科学基金资助项目 19475033 中国科学院核分析技术开放实验室资助项目 94B024

收稿日期: 1996- 08- 28, 修回日期: 1996- 10- 29

瓷釉；(13) R13b, 北宋, 汝州窑, 天兰汝瓷瓷胎；(19) R9g, 北宋, 清凉寺窑, 天兰汝瓷瓷釉；(15) R19g, 北宋, 清凉寺窑, 天青汝瓷瓷釉；(16) R16g, 北宋, 汝州窑, 天青汝瓷瓷釉；(17) R7g, 北宋, 清凉寺窑, 天青汝瓷瓷釉；(18) R14g, 北宋, 汝州窑, 豆绿汝瓷瓷釉；(19) R13g, 北宋, 汝州窑, 天兰汝瓷瓷釉；(20) R1g, 北宋, 缸窑, 粉青汝瓷瓷釉；(21) R15g, 北宋, 汝州窑, 豆绿汝瓷瓷釉；(22) R22g, 古代, 汝州窑, 釉料或胎料；(23) R5g, 现代, 朱氏天青汝瓷瓷釉；(29) R4g, 现代, 朱氏天青汝瓷瓷釉；(25) R23g, 现代, 汝州市天青汝瓷釉料；(26) J24b, 北宋, 钧台窑, 兰钧瓷瓷胎；(27) J24g, 北宋, 钧台窑, 兰钧瓷瓷釉；(28) J10, 现代, 景德镇高白瓷釉料。

2 中子活化分析

仔细地将古汝瓷残片的釉和胎分开, 釉中不能有胎, 胎中不能有釉, 否则将影响中子活化分析结果的可靠性。将样品和标准参考物一同放入中国原子能科学研究院的重水反应堆中辐照 8h, 中子通量 $3 \times 10^{13} - 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。冷却 7- 8d 后进行第一次测量, 15- 20d 后进行第二次测量, 用中国科学院高能物理研究所的 γ 谱仪测量 γ 射线的强度。用相对法测定样品的元素含量。用中国科学院高能物理研究所研制的混标和地质矿产部研制的 2 个标准参考物作标准。采用多能峰、多标准平均法测定元素含量。NAA 数据的置信水平为 90%, 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, 其它元素 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。其中 Gd Ho Tm 含量是插值得到的; As Mo W Ag Au 因半衰期较短, 在第 1 次测量中得到这些元素含量的极限值; Ni 的含量太少, 所以 Ni 含量也是极限值。

3 指纹元素的散布分析

3.1 确定指纹元素

在 36 种元素中经过分析认为 Ce Sm Gd Tb Ho Sc Sr Ta Th 9 种元素是反映古汝瓷釉和胎的产地特征的指纹元素, 这些元素的 NAA 数据列于表 1。由表 1 可见, 在同类样品内, 每种元素含量非常接近, 即离差小; 在非同类样品内, 元素含量的差异明显, 即离差大。因此, 在 36 种元素中, 这 9 种元素最可以表示每类样品产地的特征。由表 1 可将样品分为三类: 古汝瓷胎 (含古钧瓷胎)、古汝瓷釉 (含古钧瓷釉, 现代汝瓷釉) 和现代景德镇白瓷釉料。

表 1 古汝瓷胎和釉指纹元素含量

Table 1 The fingerprint element contents in bodies and glazes of ancient Chinese Ru porcelains

样品序号 Sample No	元素含量 Element contents $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$								
	Ce	Sm	Gd	Tb	Ho	Sc	Sr	Ta	Th
1	163	11.4	9.17	1.42	1.90	21.1	99.5	1.70	22.7
2	151	10.7	9.28	1.52	2.06	20.1	70.1	1.55	21.2
3	137	10.7	8.90	1.41	1.94	22.7	138	1.52	20.0
4	130	7.95	5.69	0.864	1.10	25.0	75.9	1.66	22.8

(续表 1)

样品序号 Sample No	元素含量 Element contents								
	Ce	Sm	Gd	Tb	Ho	Sc	Sr	Ta	Th
5	18. 8	2. 06	2. 36	0. 406	0. 491	22. 6	70. 0	1. 55	22. 0
6	133	9. 58	8. 37	1. 25	1. 31	22. 5	289	1. 88	30. 1
7	228	18. 7	15. 2	2. 58	3. 50	20. 5	75. 6	1. 34	18. 8
8	155	11. 3	11. 6	1. 84	2. 46	29. 3	110	1. 83	24. 2
9	48. 6	3. 67	3. 55	0. 637	0. 835	5. 13	223	0. 591	12. 9
10	69. 8	4. 57	3. 80	0. 580	0. 755	6. 69	419	0. 624	13. 0
11	50. 1	3. 55	3. 40	0. 549	0. 647	3. 36	399	0. 440	9. 17
12	54. 3	3. 46	3. 14	0. 464	0. 586	4. 60	142	0. 596	6. 78
13	139	10. 7	10. 8	1. 74	2. 23	24. 0	210	1. 44	21. 8
14	29. 2	2. 28	2. 02	0. 322	0. 373	2. 85	359	0. 571	8. 46
15	18. 8	2. 06	2. 36	0. 406	0. 491	2. 45	176	0. 664	6. 78
16	57. 2	2. 54	1. 76	0. 258	0. 345	3. 16	323	0. 442	9. 14
17	52. 7	4. 00	3. 04	0. 473	0. 570	4. 04	432	0. 529	8. 29
18	74. 7	4. 38	3. 99	0. 617	0. 876	4. 04	259	4. 19	40. 3
19	31. 9	2. 52	2. 46	0. 412	0. 586	3. 65	265	1. 43	15. 1
20	22. 6	2. 57	2. 28	0. 434	0. 486	4. 01	350	2. 06	6. 78
21	68. 0	4. 09	3. 93	0. 660	0. 909	4. 44	216	4. 35	41. 2
22	159	10. 6	7. 24	1. 15	1. 26	11. 1	527	1. 22	24. 1
23	41. 3	2. 66	2. 47	0. 409	0. 538	4. 54	116	0. 368	5. 45
24	32. 2	2. 24	2. 41	0. 421	0. 476	3. 49	182	0. 370	4. 17
25	36. 3	2. 63	1. 81	0. 313	0. 521	3. 57	19200	0. 460	6. 62
26	184	12. 8	8. 86	1. 54	2. 18	21. 1	64. 0	1. 46	20. 1
27	98. 6	8. 65	7. 61	1. 16	1. 26	6. 41	258	0. 488	8. 81
28	3. 51	0. 290	0. 368	0. 0687	0. 107	0. 326	46. 6	0. 338	0. 424

3. 2 单元素含量散布图

各样品 Sc 的含量如图 1 所示。对每一种指纹元素都可以画类似的散布图。Sc 在同类样

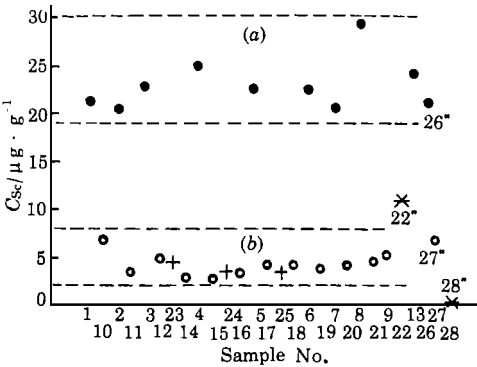


图 1 古汝瓷样品 Sc 含量散布图

(a) 古汝瓷胎, (b) 古汝瓷釉, + 现代汝瓷釉, 26 古钧瓷胎, 27 古钧瓷釉, 28 现代景德镇白瓷釉料

Fig. 1 The Sc content scatter diagram of the ancient Chinese Ru porcelain samples

(a) Bodies of ancient Chinese Ru porcelain, (b) Glazes of ancient Chinese Ru porcelain, + Modern Ru porcelain glaze, 26 Ancient Chinese Jun porcelain body, 27 Ancient Chinese Jun porcelain glaze, 28 Glaze material of Jingdezhen white porcelain

品中分布在狭窄的范围内; 非同类样品的分布范围明显不同。由图 1 可见, 样品分为古汝瓷胎、古汝瓷釉和其他三类。

3.3 二元素含量散布图

样品的 $\text{Ho}-\text{Ta}$ 散布图如图 2 所示。选择任意两种指纹元素都可作类似的散布图。与图 1 相比,图 2 更清晰地将样品分为古汝瓷胎、古汝瓷釉和其他三类。

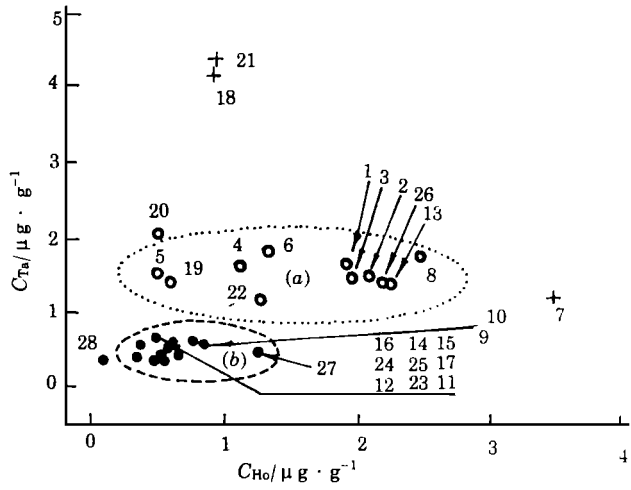


图 2 古汝瓷样品的 $\text{Ho}-\text{Ta}$ 含量散布图
(a) 古汝瓷胎, (b) 古汝瓷釉

Fig. 2 The $\text{Ho}-\text{Ta}$ contents scatter diagram of the ancient Chinese Ru porcelain samples
(a) Ancient Chinese Ru porcelain bodies, (b) Ancient Chinese Ru porcelain glazes

4 讨 论

(1) 釉色不同、烧制年代不同、出自不同窑口的古汝瓷,其釉为同一类,其胎为另一类。釉料和胎料的产地不同。大多数古汝窑有着长期稳定的原料产地。7 和 20 样品是出自缸窑的同一残片的胎和釉。18、19 和 21 样品是出自汝州窑的三个残片的瓷釉。由图 2 可以看出,缸窑和汝州窑所用原料与多数汝窑不同,它们的原料来源多变、产地不固定。22 是汝州窑原始的料,由表 1 和图 2 可知,它更接近古汝瓷胎料,而与古汝瓷釉料相差较大。

(2) 指纹元素散布分析的结果并不否定“钧汝不分”的说法。26 和 27 是钧台窑钧瓷残片的胎和釉。钧瓷胎与汝瓷胎同类;钧瓷釉与汝瓷釉接近。当然这只是初步分析了古汝瓷与古钧瓷的起源关系。要得到可靠的结果,需要分析较多的汝瓷和钧瓷样品。

(3) 现代汝瓷釉 (23、24、25) 与古汝瓷釉同类。这既为古汝瓷的原料产地提供了更具体、更确切的信息,又为研制高质量仿古汝瓷提供了基本的依据。

(4) 28 样品是现代景德镇高白瓷釉料,它有别于所有古汝瓷胎和釉,它的指纹元素含量普遍低于古汝瓷和古钧瓷等样品的含量,这显然是由于景德镇白瓷的原料产地与汝瓷、钧瓷的产地相距甚远的缘故。

关于指纹元素分析法有两点值得注意: (1) 指纹元素的散布分析法是研究古陶瓷起源的途径之一,其关键是要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似乎更清晰、更客观、更全面。(2) 要提高分析结果的可靠性,需要分析较多的样品。

我们的工作表明,建立著名古陶瓷的 NAA 数据库是件有意义的工作,它对古陶瓷起源研究、真伪鉴别、仿古陶瓷的研制都将是十分有益的。

参 考 文 献

- 1 赵青云,李家治,陈显求主编. 古陶瓷科学技术 1,国际讨论会论文集 (ISAC '89),上海: 上海科学技术文献出版社, 1992 384
- 2 叶喆民. 中国古陶瓷史纲要, 北京: 轻工业出版社, 1989 143
- 3 郭演仪, 李国桢. 硅酸盐学报, 1984; 12 (2): 230
- 4 李国桢, 王俭, 李文超, 等. 李家治, 陈显求主编. 古陶瓷科学技术 1, 国际讨论会论文集 (ISAC '89), 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992 266
- 5 Chen Songhua, Gao Zhengyao, Hu Guoju, *et al.* Hyp Inter, 1994; 91 651
- 6 Gao Zhengyao, Chen Songhua, Chen Xiande. Hyp Inter, 1994; 91 663
- 7 Chen Songhua, Gao Zhengyao, Sun Zhongtian. Chinese Sci Bull, 1994; 39 (3): 204

Fingerprint elements scatter analysis on ancient Chinese Ru porcelains samples

Gao Zhengyao Wang Jie Chen Xiande Chen Songhua

(Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Huang Zhongxiang Han Song Jia Xiuqin

(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Meng Yusong

(Industrial Art Factory of Ru Porcelain, Ruzhou 467500)

Abstract

Altogether 28 samples, mainly including glazes and bodies of ancient Chinese Ru porcelain, were analyzed by NAA technique and the contents of 36 elements were compared. The scatter analysis for nine fingerprint- elements indicates that almost all ancient Chinese Ru porcelain samples had nearly identical and long- term stable source of raw materials although they were fired in different kilns, at varying time and with distinct colors, and moreover, the source of raw materials for modern Ru porcelain seems to approach that for ancient one. The close provenance relation between ancient Jun porcelain and ancient Ru porcelain is also preliminarily verified. The glaze material of Jingdezhen white porcelain is totally different from all other samples, showing that the former came from a separate source.

Key words Ancient Chinese Ru porcelain, NAA, Fingerprint element, Scatter analysis