

当阳峪窑酱釉瓷和白地黑花瓷原料产地的散布分析

冀 勇¹, 赵志文², 杨大伟³, 王 升¹

(1. 郑州大学物理工程学院 郑州 450001; 2. 河南省文物考古研究所 郑州 450000;
3. 河南广播电视大学 郑州 450008)

摘要: 为了解当阳峪窑酱釉瓷和白地黑花瓷的原料来源和分类关系,用 X 射线荧光分析技术(XRF)测量了北宋当阳峪窑酱釉瓷和白地黑花瓷样品的主量化学组成,并将这些数据进行散布分析.结果表明:当阳峪窑酱釉瓷胎的原料产地相对比较集中,白地黑花瓷胎的原料产地比较分散,两种瓷胎的原料产地表现出明显差别;酱釉瓷外表面酱釉和白地黑花瓷白釉的主量化学组成有所不同,研究表明两种瓷器的釉料产地和配方不同.

关键词: 当阳峪窑; 酱釉瓷; 白地黑花瓷; X 射线荧光分析

中图分类号: TL 99; O 571.55

文章编号: 1671-6841(2009)02-0082-05

0 引言

2003 年起,河南省文物考古研究所对当阳峪窑遗址进行了第一次较大规模的考古发掘,发掘面积 1 000 平方米,清理出作坊、过滤池、辘轳坑、窑炉、水井、沟、灰坑、窑穴、灶等各类遗迹百余处,窑址内还出土了上千件精美绝伦的宋代瓷器,对宋代民窑的制瓷工艺有了进一步了解.值得提出的是当阳峪窑还出土了大量酱釉瓷器,这是一种新发现的瓷器种类,即仿定“紫定瓷”.过去对于当阳峪窑是否生产酱釉瓷器从来没有提到过,即使偶有发现,也都认为是“定窑”生产的,而不认为是当阳峪窑的产品.新的发现扩大了人们对“紫定瓷”的认识,说明当阳峪窑至少在宋代晚期已经成功仿制“定窑”.当阳峪窑生产的白地黑花瓷器,其纹饰颜色以黑白、褐白对比强烈的色彩为主,流利洒脱,

而其工艺之精湛,产品之精美,在定窑系应该说也是出类拔萃的^[1].当阳峪窑同类器物的代表有北京故宫博物院收藏的剔花缸、罐,其艺术感染力在磁州窑系同类装饰之上^[2].探索这些酱釉瓷器和白地黑花瓷器胎、釉组成的特点、原料来源、配方是科技界和考古学界十分感兴趣的问题.用 X 射线荧光分析技术^[3]测量酱釉瓷和白地黑花瓷样品的主量化学组成,将这些 XRF 数据进行散布分析^[4],得到了一些有价值的信息,这些信息可为深入研究当阳峪窑酱釉瓷和白地黑花瓷的原料产地、起源关系、真伪鉴别提供可借鉴的科学依据.

1 样品的选取和 XRF 分析实验

1.1 样品的选取

从当阳峪窑址考古编号为 IT0402H5 中选取酱釉瓷片样品 9 个,这些酱釉瓷片有的外施酱釉,内施白釉,有的内外皆为酱釉,胎体薄而坚实,胎色细白,制作工艺精美;另从考古编号为 IT0402⑤中选取白地黑花瓷样品 10 个,胎体较酱釉瓷厚.这些样品都来自省文物考古研究所,具有一定的代表性.酱釉瓷胎与白地黑花瓷胎样品的编号和代码列于表 1,酱釉瓷外表面酱釉、内表面白釉与白地黑花瓷白釉样品的编号和代码列于表 2.表 1 和表 2 中代码以 DJY 开头的为酱釉瓷样品,代码以 DBH 开头的为白地黑花瓷样品.代码后面的 b 表示为胎样品,g 表示为釉样品,o 表示为外表面釉,i 表示为内表面釉,d 表示为酱釉,w 表示为白釉.

收稿日期:2008-11-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目,编号 50772101,50432010;中国科学院核分析技术重点实验室基金资助项目,编号 K-113;河南省自然科学基金资助项目,编号 0611011500.

作者简介:冀勇(1970-),男,实验师,硕士,主要从事实验、测试技术研究,E-mail:jiyong999@126.com.

表 1 酱釉瓷和白地黑花瓷胎样品的编号和代码表

Tab.1 Number and code of dark reddish brown glaze and black flower on white background bodies

编号	代码	胎色胎质	编号	代码	胎色胎质	编号	代码	胎色胎质	编号	代码	胎色胎质
1	DJY002 _b	细白	6	DJY008 _b	细白	11	DBH004 _b	白有杂质	16	DBH009 _b	浅灰色
2	DJY004 _b	细白	7	DJY009 _b	细白	12	DBH005 _b	灰有杂质	17	DBH0010 _b	白色泛黄
3	DJY005 _b	细白	8	DBH001 _b	白色泛红	13	DBH006 _b	深灰色			
4	DJY006 _b	细白	9	DBH002 _b	白色泛黄	14	DBH007 _b	浅棕色			
5	DJY007 _b	细白	10	DBH003 _b	浅棕色	15	DBH008 _b	白色泛黄			

表 2 酱釉瓷和白地黑花瓷釉样品的编号和代码表

Tab.2 Number and code of dark reddish brown glaze and black flower on white background glazes

编号	代码	釉色	编号	代码	釉色	编号	代码	釉色	编号	代码	釉色
1	DJY001 _{god}	浅酱色釉	7	DJY008 _{god}	浅酱色釉	13	DBH002 _{gow}	外白釉	19	DBH008 _{gow}	外白釉
2	DJY002 _{god}	浅酱色釉	8	DJY009 _{god}	浅酱色釉	14	DBH003 _{giw}	内白釉	20	DBH009 _{gow}	外白釉
3	DJY004 _{god}	浅酱色釉	9	DJY003 _{giw}	内白釉	15	DBH004 _{giw}	内白釉	21	DBH0010 _{gow}	外白釉
4	DJY005 _{god}	浅酱色釉	10	DJY005 _{giw}	内白釉	16	DBH005 _{gow}	外白釉			
5	DJY006 _{god}	浅酱色釉	11	DJY007 _{giw}	内白釉	17	DBH006 _{gow}	外白釉			
6	DJY007 _{god}	浅酱色釉	12	DBH001 _{gow}	外白釉	18	DBH007 _{gow}	外白釉			

1.2 XRF 分析实验

古陶瓷中化学组成、微量元素种类和含量等信息是由古陶瓷原料和制作工艺决定的,烧成瓷器后这些信息几乎不随年代变迁而变化,它能长期保存原料产地和烧制技术的原始信息.用 XRF 技术测试了每个样品的 Fe₂O₃, MnO, TiO₂, CaO, K₂O, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O 等主量化学组成的含量.对每个胎、釉样品的主量化学组成含量进行散布分析,可以了解这些样品的原料产地和分类关系.

2 酱釉瓷和白地黑花瓷胎料产地的散布分析

计算酱釉瓷和白地黑花瓷胎样品中各化学组分的算术平均值 α 和标准误差 σ , 计算结果见表 3. 从中挑选两种瓷器样品的 α 值明显不同的化学组分, 即认为该化学组分为指纹化学组分, 可以较好地表示原料的产地特征. 经过分析, 认为 Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ 这 4 种化学组分是反映酱釉瓷、白地黑花瓷胎原料产地的指纹化学组分, 这些化学组分最显著的特征是在酱釉瓷胎样品中, 每种元素的含量比较接近, 在白地黑花瓷胎样品中的含量明显与酱釉瓷胎样品不同.

表 3 酱釉瓷和白地黑花瓷胎样品的主量化学组成平均值 α 和标准误差 σ

Tab.3 Mean value α and standard error σ of the contained

in dark reddish brown glaze and black flower on white background bodies

名称	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	%
α_{DJY} (酱釉瓷胎平均值)	0.331	0.006	0.296	0.425	0.712	50.913	46.528	0.789	
σ_{DJY} (酱釉瓷胎标准误差)	0.045	0.002	0.019	0.036	0.079	0.3290	0.439	0.063	
α_{DBH} (白地黑花瓷胎平均值)	2.080	0.010	0.850	1.041	0.770	56.725	38.010	0.512	
σ_{DBH} (白地黑花瓷胎标准误差)	0.733	0.005	0.096	0.708	0.156	3.107	3.407	0.105	

2.1 酱釉瓷和白地黑花瓷胎的一维散布分析

以样品的序号为横坐标,任意一种指纹化学组分的含量为纵坐标,可做出一维散布图.图1是酱釉瓷和白地黑花瓷胎中 Al_2O_3 含量的散布图.

从图1可以看出,大多数样品分布在各自的 $\alpha \pm \sigma$ 范围内.其中,7个酱釉瓷胎的 Al_2O_3 含量比较接近,这表明它们的原料产地相对比较集中;10个白地黑花瓷胎的 Al_2O_3 含量差别较大,这表明它们的原料产地比较分散.酱釉瓷胎样品的 Al_2O_3 含量明显高于多数白地黑花瓷胎样品的含量.

2.2 酱釉瓷和白地黑花瓷胎的二维散布分析

以一种指纹化学组分为横坐标,另一种指纹化学组分为纵坐标,可做出这2种化学组分含量的二维散布图.图2是 Fe_2O_3 - Al_2O_3 含量的散布图.从图2可以看出,样品大致可以分为以下3类:

(1) 酱釉瓷胎类,包括全部7个酱釉瓷胎样品.

(2) 白地黑花瓷胎.只有1个白地黑花瓷胎样品 DBH002b,它的 Al_2O_3 的含量明显高于其他白地黑花瓷胎样品.

(3) 白地黑花瓷胎类.包括除 DBH002b 以外的其余9个白地黑花瓷胎样品,它们的分布范围比较大,这表明它们的原料产地比较分散.

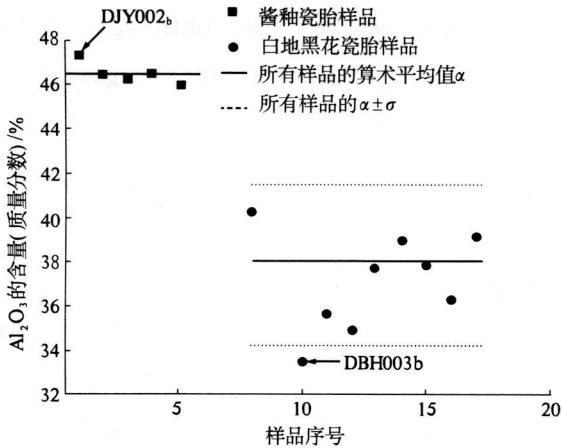


图1 酱釉瓷和白地黑花瓷胎 Al_2O_3 的一维散布分析

Fig. 1 One dimension scattered analysis of the Al_2O_3 content in dark reddish brown and black flower on white background bodies

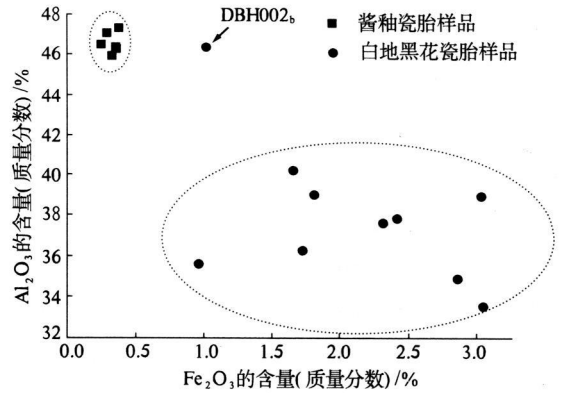


图2 酱釉瓷和白地黑花瓷胎 Fe_2O_3 - Al_2O_3 的二维散布分析

Fig. 2 Two dimension scattered analysis of Fe_2O_3 - Al_2O_3 content in dark reddish brown and black flower on white background bodies

2.3 酱釉瓷和白地黑花瓷釉料产地的散布分析

计算酱釉瓷和白地黑花瓷釉样品中各化学组分的算术平均值 α 和标准误差 σ , 计算结果见表4. 经过分析,认为 Fe_2O_3 , Mn , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 这5种化学组分是反映酱釉瓷和白地黑花瓷釉原料产地的指纹化学组分,这些化学组分最显著的特征是在酱釉瓷外表面酱釉样品中,每种元素的含量比较接近,在白地黑花瓷白釉样品中的含量明显与酱釉瓷外表面酱釉样品不同.

表4 酱釉瓷和白地黑花瓷釉样品的主量化学组成平均值 α 和标准误差 σ

Tab. 4 Mean value α and standard error σ of the contained in dark reddish brown glaze and black flower on white background glazes

名称	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	%
α_{DJY_0} (酱釉瓷外表面酱釉平均值)	3.407	0.092	0.650	2.220	1.481	68.06	22.313	1.775	
σ_{DJY_0} (酱釉瓷外表面酱釉标准误差)	0.341	0.006	0.037	0.195	0.090	1.409	0.744	0.313	
α_{DJY_1} (酱釉瓷内表面白釉平均值)	0.347	0.019	0.060	2.122	1.915	70.00	22.660	2.874	
σ_{DJY_1} (酱釉瓷内表面白釉标准误差)	0.008	0.001	0.002	0.210	0.077	1.011	0.711	0.220	
α_{DBH} (白地黑花瓷釉平均值)	0.418	0.027	0.065	3.700	1.963	71.124	20.953	1.748	
σ_{DBH} (白地黑花瓷釉标准误差)	0.087	0.006	0.029	1.479	0.436	3.895	4.996	0.600	

2.4 酱釉瓷和白地黑花瓷釉的一维散布分析

图3是酱釉瓷和白地黑花瓷釉中 Fe_2O_3 含量的一维散布图.从图3可以看出,酱釉瓷外表面酱釉样品 Fe_2O_3 的含量明显高于酱釉瓷内表面白釉样品和白地黑花瓷白釉样品的含量.

2.5 酱釉瓷和白地黑花瓷釉的二维散布分析

图4是 SiO_2 - Fe_2O_3 含量的二维散布图.从图4可以看出,样品大致可以分为以下3大类:

(1)酱釉瓷外表面酱釉类:包括全部8个酱釉瓷的外表面酱釉样品.

(2)白地黑花瓷外表面白釉:只有1个样品,即白地黑花瓷的外表面白釉DBH007gow,它的 Fe_2O_3 的含量和其他白地黑花瓷白釉样品接近,但 SiO_2 的含量明显低于其他白地黑花瓷白釉样品.

(3)酱釉瓷内表面白釉类和白地黑花瓷外表面白釉类:包括全部3个酱釉瓷的内表面白釉样品和9个白地黑花瓷的外表面和内表面白釉样品.

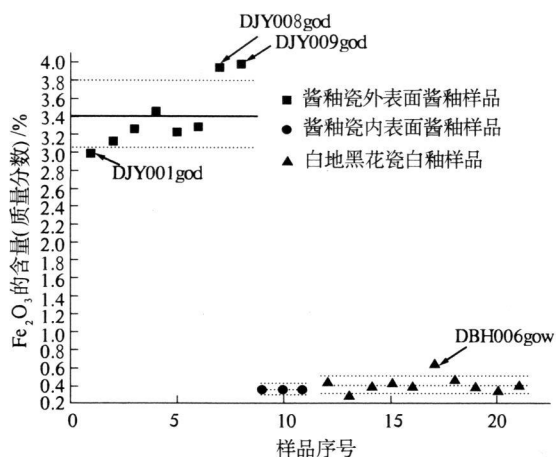


图3 酱釉瓷和白地黑花瓷釉 Fe_2O_3 的一维散布分析

Fig. 3 One dimension scattered analysis of the Fe_2O_3 content in dark reddish brown and black flower on white background glazes

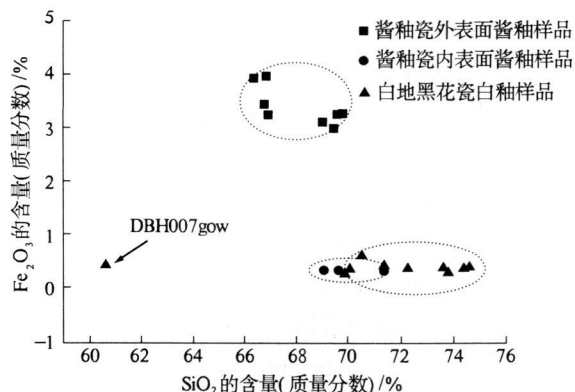


图4 酱釉瓷和白地黑花瓷釉 SiO_2 - Fe_2O_3 的二维散布分析

Fig. 4 Two dimension scattered analysis of the SiO_2 - Fe_2O_3 content in dark reddish brown and black flower on white background glazes

3 结论

对于所分析的样品,根据散布分析的结果,可以得出如下结论:

(1)酱釉瓷胎的原料产地比较集中,白地黑花瓷胎的原料产地相对比较分散,两种不同釉色瓷胎样品的原料产地不同.

(2)所有酱釉瓷外表面酱釉样品和白地黑花瓷白釉样品的 SiO_2 - Fe_2O_3 含量分布在不同的范围内,表明两种瓷釉的原料产地和釉料配方不同.

(3)酱釉瓷的内表面白釉和多数白地黑花瓷白釉样品的 Al_2O_3 含量接近,分布范围也接近,表明这些酱釉瓷的内表面白釉和其他多数白地黑花瓷白釉样品的原料产地和配方接近.

参考文献:

- [1] 桂娟.河南修武县当阳峪窑新出土千余件精美宋代瓷器[EB/OL]. [2004-09-16]. <http://tech.163./04/0916/09/10D21GBU00091544.html>.
- [2] 于文荣.浅析唐代北方陶瓷工艺成就[J].中国历史博物馆,2002(2):91-106.
- [3] 何文权,熊樱菲.表面弯曲的古陶瓷样品X射线荧光无损定量分析[J].核技术,2002,25(7):581-586.
- [4] 李融武,赵维娟,李国霞,等.用中子活化分析研究郊坛下官窑和清凉寺汝窑的原料来源[J].核技术,2004,27(8):576-580.

Analysis of the Porcelains of Dark Reddish Brown Glaze and Black Flower on White Background of the Dangyangyu Kiln

JI Yong¹, ZHAO Zhi-wen², YANG Da-wei³, WANG Sheng¹

(1. School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Institute of Cultural Relic and Archaeology of Henan Province, Zhengzhou 450000, China;

3. Henan Radio and Television University, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Nine dark reddish brown glaze samples and 10 samples of black flower on white background from Dangyangyu kiln are selected to find out the sources of raw materials and their classification relationship so as to accurate discrimination. X-ray fluorescence (XRF) has been applied to these samples to determine their chemical elements. The data of 8 major chemical elements collected from these samples is further studied through fuzzy cluster analysis. The results show that the sources of raw materials of the dark reddish brown glaze porcelain body samples are comparatively more concentrated in certain places, while those of black flower on white background porcelain body samples are scattered about. The origin places of raw materials of both porcelain body samples are distinctly different. The origin places of raw materials of out surface dark reddish brown glaze of the dark reddish brown glaze porcelain are comparatively more concentrated, while those of white glaze of the black flower on white background porcelain are comparatively more scattered. The results show that raw materials and components of both porcelain glaze samples are from different places.

Key words: Dangyangyu kiln; dark reddish brown glaze porcelain; porcelain of black flower on white background; X-ray fluorescence analysis