

文章编号:1000-2278(1999)03-0152-05

从化学组成上区分宋代汝瓷与民窑钧瓷

郭景康 承焕生 陈显求 朱海信

(复旦大学)

黄瑞福

郭贤性

(中国科学院上海硅酸盐研究所) (景德镇陶瓷学院)

摘 要

应用质子激发荧光分析技术测定了一组宋代汝瓷和一组宋代民窑钧瓷瓷片的化学组分及浓度,对汝瓷与民窑钧瓷的主量、微量化学组成和痕量化学组成进行了比较,应用模式识别方法加以研究,得到了区分宋代汝瓷和民窑钧瓷的可视分类图和数学判据。

关键词 宋代名瓷,化学组成分析,模式识别技术,模式识别

中图分类号:Q87 文献标识码:B

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1999年9月15日收到

1 引言

作为宋代五大名瓷的汝瓷和钧瓷,由于窑场的地理位置相近,又有一定的历史渊源,因此,两者之间有密切的关系。汝瓷与民窑钧瓷的许多同类产品从外观上难于辨别。近年来的有关研究表明,多数钧瓷的瓷釉中都有分相现象存在^[1],而汝瓷的瓷釉中没有分相现象。因此,从材料科学的角度看,汝瓷与钧瓷之间应有较大的区别。本工作应用质子激发荧光分析(PEFA)技术测量了一组钧瓷和汝瓷样品的主、痕量化学组成,并应用模式识别方法分析实验数据,以求得到区分汝瓷与钧瓷的判据。

2 实验

汝瓷样品分官窑汝瓷(编号为 样1,样2,样3,样4,样5,样6)和民窑汝瓷(编号为 样1,样2,样3,样4,样5,样6)各六个,源自河南省宝丰县清凉寺汝窑遗址。钧瓷样品七个(编号为 样,样2,样3,样4,样5,样6,样7)来自河南临汝县古窑址。

首先,用实体显微镜对样品的胎和釉进行观察,然后应用质子激发荧光分析(PEFA)技术测定样品的胎和釉的主量、痕量化学组成。实验在安徽大学物理实验室和复旦大学加速器实验室进行,由吉林大学 JY-2 型加速器提供质子束,实验方法参见文献[2,3]。

3 实验结果

官窑汝瓷样品瓷胎致密,呈灰白色;瓷釉中气泡较少,有裂纹,开片较小且均匀,样1和样6号样品瓷釉呈卵青色,样2和样5号样品瓷釉呈粉青色,样3和样4号样品瓷釉呈天青色。民窑汝瓷样品瓷釉皆呈青绿色,釉中有裂纹,开片大小不均。

民窑钧瓷样品瓷胎厚度为 0.5 以下,瓷釉厚 0.1 以下。瓷釉呈淡兰色,局部偏红。瓷釉中气泡较少,有絮状瓷相分布,并有少量碎晶。

应用 PEFA 技术测定的样品胎和釉的主量化学组成见表 1;应用 PEFA 技术测定的样品的胎和釉的痕量化学组成见表 2。

民窑钧瓷的个别样品外观与汝瓷相近,但钧瓷釉属于分相釉^[1],其组成与汝瓷有显著区别。可以应用模式识别方法来研究官窑汝瓷、民窑汝瓷和民窑钧瓷之间的区别与联系。

模式识别方法是将经过筛选的各种化学组分作为变量,构造一个多维空间,所有样品在这个多维空间中对一个点。将多维空间向二维平面投影,得到二维平面的化学组分分布图,这些化学组分分布图可看作一种可视分类图,用来研究各类样品之间的关系^[4]。

从瓷胎的主量和痕量化学组成上看,三者之间无显著差别,民窑钧瓷胎中氧化钾和氧化铁的含略高,氧化镍和氧化锆的含量则明显高于官窑汝瓷胎和民窑汝瓷胎。

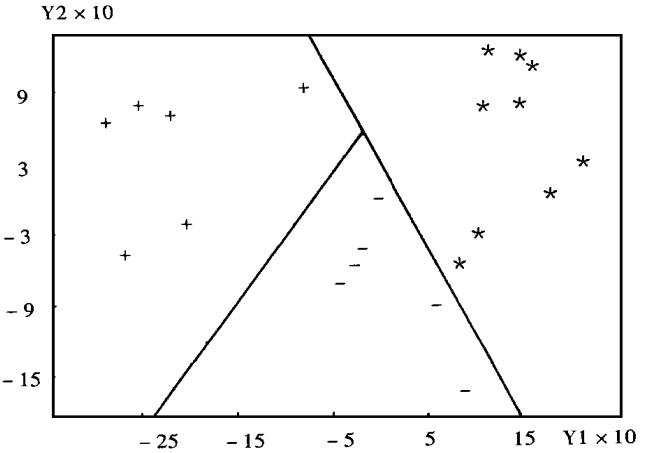


图 1 古代钧瓷与汝瓷瓷釉的主量化学组分分布图

表 1 物料成分测定结果(单位:wt%)

物料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SnO ₂	As ₂ O ₃	SeO ₂	TeO ₂	Bi ₂ O ₃	PbO	SnO	As ₂ O	SeO	TeO	Bi ₂ O	PbO
样1	0.6340	0.5300	0.5632																		
样2	-0.0697	-0.7644	0.6409																		

+: 官窑汝瓷釉; -: 民窑汝瓷釉; *: 民窑钧瓷釉)

从釉的主量化学组成看,官窑汝瓷釉中氧化硅含量(样1)较低,氧化铝含量(样1)较高;民窑钧瓷釉中氧化硅含量(样1)较高,氧化铝含量(样1)较低;民窑汝瓷则处于两者之间。另外,官窑汝瓷釉中氧化钙含量(样1)显著高于民窑钧瓷和民窑汝瓷。应用模式识别方法计算得到如图 1 所示的化学组分分布图,可用作区分官窑汝瓷、民窑汝瓷和民窑钧瓷的可视分类图。由图 1 可以得到区分汝瓷与钧瓷的判据:

$$\text{样} = 1.448 \text{样} + \text{样} - 0.326 = 0$$

4 讨论

表 1 样品胎和釉的主量化学组成(单位:wt%)

表 1 样品胎和釉的主量化学组成(单位:wt%)

样品编号	样品种类	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O
样1	官汝胎	60.33	31.36	1.65	1.98	2.41	1.27
样2	官汝胎	62.26	30.89	1.72	1.02	1.98	1.12
样3	官汝胎	64.14	29.20	1.82	0.51	2.05	1.28
样4	官汝胎	64.90	28.38	1.94	0.47	1.98	1.34
样5	官汝胎	65.23	28.00	1.74	0.72	2.07	1.23
样6	官汝胎	64.13	28.95	1.86	0.52	2.33	1.21
样1	民汝胎	64.57	28.55	1.70	0.55	2.44	1.20
样2	民汝胎	64.26	29.79	1.50	0.28	2.02	1.16
样3	民汝胎	67.18	25.78	2.28	0.80	2.05	0.90
样4	民汝胎	65.80	26.61	2.32	0.68	2.59	1.00
样5	民汝胎	63.03	30.38	1.61	0.51	2.34	1.13
样6	民汝胎	63.57	29.65	1.61	1.32	1.72	1.13
样1	民钧胎	63.38	26.34	2.71	2.09	3.05	0.01
样2	民钧胎	63.93	26.36	3.41	0.87	2.54	1.12
样22	民钧胎	63.44	26.04	3.43	0.92	3.45	1.18
样23	民钧胎	63.70	25.61	3.70	1.06	3.20	1.19
样31	民钧胎	64.35	28.13	1.74	0.81	2.57	0.89
样41	民钧胎	65.66	27.09	1.95	0.58	2.14	1.06
样51	民钧胎	65.51	26.34	2.10	0.37	3.17	0.97
样61	民钧胎	63.56	28.38	2.40	1.45	1.85	0.85
样71	民钧胎	64.80	27.04	2.00	0.88	2.82	0.96
样1	官汝釉	59.27	15.11	5.16	15.71	2.02	0.08
样2	官汝釉	66.84	11.38	3.98	12.26	2.83	0.14
样3	官汝釉	61.43	16.76	5.63	13.36	2.28	0.21
样4	官汝釉	59.96	13.93	5.92	14.29	2.44	0.25
样5	官汝釉	61.40	13.80	5.58	13.69	1.95	0.14
样6	官汝釉	62.34	15.03	5.20	12.02	2.66	0.16
样1	民汝釉	73.58	13.58	4.18	4.71	1.23	0.13
样2	民汝釉	67.41	12.90	5.16	8.27	3.44	0.22
样3	民汝釉	67.23	14.40	4.89	8.31	2.35	0.23
样4	民汝釉	71.48	12.84	4.48	7.20	1.26	0.14
样5	民汝釉	67.78	11.79	4.58	8.69	4.34	0.20
样6	民汝釉	68.48	13.65	5.48	8.64	1.10	0.09
样1	民钧釉	74.35	10.95	4.78	7.12	1.09	0.17
样21	民钧釉	72.36	8.11	5.05	9.67	3.04	0.22
样22	民钧釉	72.77	7.82	5.03	9.04	3.11	0.22
样23	民钧釉	73.08	7.98	5.14	8.92	2.82	0.28
样31	民钧釉	72.04	11.73	6.10	6.61	1.72	0.25
样41	民钧釉	77.10	9.10	4.08	6.42	1.42	0.31
样51	民钧釉	74.50	9.30	4.24	8.19	2.04	0.20
样61	民钧釉	76.03	9.82	4.98	6.21	1.27	0.16
样71	民钧釉	73.29	9.89	4.51	8.81	1.70	0.28

表 2 样品胎和釉的痕量化学组成(单位:wt%)
续表 2 物性测试及分析结果(单位:wt%)

样品编号	样品种类	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	第 6 组
样 1	官汝胎	47	25	58	175	98	236
样 2	官汝胎	41	81	106	149	128	150
样 3	官汝胎	31	89	164	133	88	168
样 4	官汝胎	22	24	73	210	106	270
样 5	官汝胎	25	55	281	142	64	150
样 6	官汝胎	29	5	47	249	75	226
样 1	民汝胎	29	40	117	188	102	232
样 2	民汝胎	29	4	96	133	131	404
样 3	民汝胎	17	6	68	243	251	243
样 4	民汝胎	34	28	82	297	211	235
样 5	民汝胎	27	9	93	166	96	205
样 6	民汝胎	32	0	91	179	111	254
样 1	民钧胎	98	290	253	75	148	687
样 2	民钧胎	45	4	88	184	143	473
样 22	民钧胎	68	38	201	259	297	822
样 23	民钧胎	36	13	133	292	257	769
样 31	民钧胎	53	41	136	110	98	435
样 41	民钧胎	50	178	92	159	534	287
样 51	民钧胎	51	54	213	289	221	814
样 61	民钧胎	27	39	82	78	122	521
样 71	民钧胎	58	63	199	173	149	502
样 1	官汝釉	18	100	107	214	294	108
样 2	官汝釉	17	190	56	610	501	269
样 3	官汝釉	22	89	141	304	294	92
样 4	官汝釉	27	153	115	354	329	120
样 5	官汝釉	17	59	101	324	330	87
样 6	官汝釉	13	100	55	289	244	87
样 1	民汝釉	90	59	31	197	209	91
样 2	民汝釉	186	99	25	295	387	71
样 3	民汝釉	57	121	54	217	365	74
样 4	民汝釉	70	46	77	230	264	80
样 5	民汝釉	297	113	46	227	326	102
样 6	民汝釉	90	90	11	232	304	209
样 1	民钧釉	10	192	95	125	348	328
样 21	民钧釉	21	294	103	157	374	600
样 22	民钧釉	29	293	123	198	347	733
样 23	民钧釉	29	259	119	173	345	592
样 31	民钧釉	62	264	120	149	432	683
样 41	民钧釉	60	178	92	159	534	287
样 51	民钧釉	170	137	165	210	586	200
样 61	民钧釉	136	293	96	137	357	600
样 71	民钧釉	44	184	118	159	402	443

$\Delta_1 > 0$, 为民窑钧瓷; $\Delta_1 < 0$, 为汝瓷。

对于汝瓷同样可以由图 1 得到区分官窑汝瓷与民窑汝瓷的判据:

$$\Delta_2 = -1.080\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.747 = 0$$

$\Delta_2 > 0$, 为官窑汝瓷; $\Delta_2 < 0$, 为民窑汝瓷。

其中 $\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.6340\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.5300\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.5632\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
 $\Delta_2 = -0.0697\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.7644\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.6409\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

从瓷釉的痕量化学组成看,三类样品各有特征:官窑汝瓷釉中铷含量($\bar{x}_{\text{Rb}_2\text{O}}$)较高;民窑汝瓷釉中铷含量($\bar{x}_{\text{Rb}_2\text{O}}$)较低;民窑钧瓷中铜和锆的含量($\bar{x}_{\text{CuO}}$ 、 $\bar{x}_{\text{ZrO}_2}$)较高,铷的含量($\bar{x}_{\text{Rb}_2\text{O}}$)较低。应用模式识别方法计算得到如图 2 所示的化学组分分布图,可用作区分官窑汝瓷、民窑汝瓷和民窑钧瓷的可视分类图。由图 2 可以得到区分汝瓷与钧瓷的判据:

$$\Delta_3 = \bar{x}_{\text{Rb}_2\text{O}} = 0$$

$\Delta_3 > 0$, 为民窑钧瓷; $\Delta_3 < 0$, 为汝瓷。

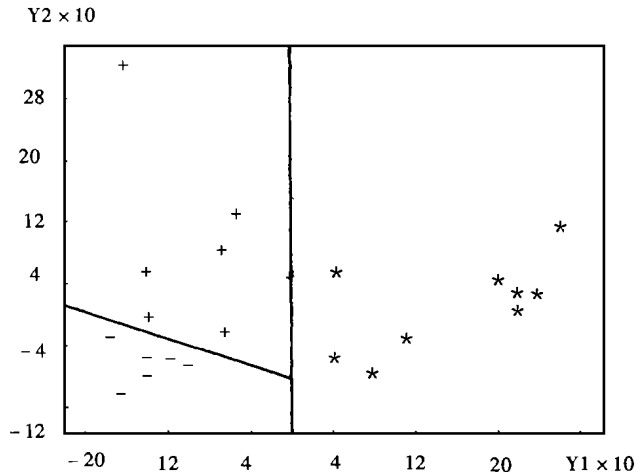


图 2 古代钧瓷与汝瓷瓷釉的痕量化学组分分布图
图 2 为古代钧瓷与汝瓷瓷釉的痕量化学组分分布图。图中横轴为 $\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (Y1 x 10), 纵轴为 $\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (Y2 x 10)。图中数据点分为三类: '+' 代表官窑汝瓷釉, '-' 代表民窑汝瓷釉, '*' 代表民窑钧瓷釉。图中还包含两条判别线: 一条为 $\Delta_1 = 0.5873\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.4014\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.3596\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.6039\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, 另一条为 $\Delta_2 = 0.2516\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.2793\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.9192\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.1171\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 。图中 '+' 代表官窑汝瓷釉; '-' 代表民窑汝瓷釉; '*' 代表民窑钧瓷釉。

对于汝瓷同样可以由图 2 得到区分官窑汝瓷与民窑汝瓷的判据:

$$\Delta_1 = 0.430\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.817 = 0$$

$\Delta_1 > 0$, 为官窑汝瓷; $\Delta_1 < 0$, 为民窑汝瓷。

其中 $\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.5873\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.4014\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.3596\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.6039\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
 $\Delta_2 = 0.2516\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.2793\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.9192\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.1171\bar{x}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

5 结 语

官窑汝瓷、民窑汝瓷和民窑钧瓷瓷胎的化学组成相近,瓷釉的化学组成有显著区别:官窑汝瓷釉中铝、钙、铷的含量较高,硅含量较低;民窑钧瓷釉中硅、铜、锆的含量较高,铝、铷的含量较低;民窑汝瓷则居于两者之中。

应用模式识别方法计算得到了区分官窑汝瓷、民窑汝瓷和民窑钧瓷的可视分类图及数学判据,为汝瓷和钧瓷的鉴别提供了依据。

参 考 文 献

- 1 陈显求,黄瑞福,陈士萍.中国古代瓷釉中液相不混溶性研究的进展.李家治,陈显求.中国古代陶瓷科学技术成就.上海科学技术出版社,1985.12:257-269
- 2 承焕生,何文权,汤家镛,杨福家,王健华.清代官窑白釉常量与微量元素浓度的研究.郭景坤.95'古陶瓷科学技术3-国际讨论会论文集(第95卷).上海科学技术出版社,1996.5:433-437
- 3 何文权.离子束分析与科技考古.复旦大学博士论文,1997.11
- 4 许禄.化学计量学方法.上海:科学出版社,1995.2:192-276