

文章编号: 1007-4627(2006)03-0304-06

# 用主量化学组成研究汝官瓷和钧官瓷的原料来源\*

邱霞<sup>1</sup>, 赵维娟<sup>1</sup>, 李国霞<sup>1</sup>, 郭敏<sup>1</sup>, 谢建忠<sup>1</sup>, 孙洪巍<sup>1</sup>  
承焕生<sup>2</sup>, 孙新民<sup>3</sup>, 赵青云<sup>3</sup>, 赵文军<sup>3</sup>, 鲁晓珂<sup>1</sup>

(1 郑州大学物理工程学院, 河南 郑州 450052;

2 复旦大学近代物理研究所, 上海 200433;

3 河南省文物考古研究所, 河南 郑州 450004)

**摘要:** 将 84 个清凉寺窑汝官瓷和钧台窑钧官瓷样品进行质子激发 X 射线荧光分析, 得到每个样品胎和釉的 7 种主量化学组分。将所有样品的 7 种主量化学组成数据进行散布分析, 以确定汝官瓷和钧官瓷原料来源是否相同。从散布分析图可以看出, 汝官瓷釉和钧官瓷釉样品的原料产地和配方明显不同, 汝官瓷胎和钧官瓷胎样品的原料产地和成分接近, 但有所不同。

**关键词:** 主量化学组成; 散布分析; 质子激发 X 射线荧光分析

**中图分类号:** TL99 **文献标识码:** A

## 1 引言

名列宋代 5 大名瓷之首的汝瓷, 因产自汝州而得名。特别是汝官瓷因为是御用品, 不得流传民间, 更使之成为稀世珍宝。其典型特色是: 青如天、面如玉、蝉翼纹、晨星稀、芝麻支钉釉满足、胎坚细密、釉层匀净、色泽丰润和造型典雅。汝瓷作为宋代宫廷用品, 自公元 1086 年到 1106 年, 仅短短 20 年, 如昙花一现。

同样, 作为宋代 5 大名瓷之一的钧瓷, 产于今河南省禹州市。钧瓷以其蕴润雅致、五彩斑斓的釉色著称于世, 历来被人们称之为“国之瑰宝”。在宋代 5 大名窑中以“釉俱五色、艳丽绝伦”的奇特“窑变”而独树一帜, 且有“千钧万变, 意境无穷”和“钧瓷无对, 窑变无双”之称。钧瓷的釉色, 各不相同, 有的一瓷一色, 有的一瓷多色, 但绝找不到两件色彩是完全相同的。这就是人们所说的“钧无双配”, 也是钧瓷艺术的独特之处。

同为宋代名瓷的钧瓷和汝瓷, 一直有“钧汝不分”之说<sup>[1]</sup>, 本文主要通过汝官瓷和钧官瓷样品进行质子激发 X 射线荧光分析(PIXE)<sup>[2]</sup>, 测出其 7

种主量化学组成含量, 并对这些数据作散布分析<sup>[3-5]</sup>, 以此判断汝官瓷和钧官瓷样品的原料来源有何异同。

## 2 样品选取

选取钧台钧官瓷胎和釉样品各 50 个, 其中代号为 J83g—J87g 的 5 个钧官瓷样品釉色为红蓝相间的花釉, 代号为 J88g—J92g 的 5 个钧官瓷样品釉色为天蓝, 代号为 J93g—J97g 的 5 个钧官瓷样品釉色为海蓝, 代号为 J98g—J102g 的 5 个钧官瓷样品釉色为玫瑰紫, 代号为 J103g—J107g 的 5 个钧官瓷样品釉色为葡萄紫, 代号为 J108g—J112g 的 5 个钧官瓷样品釉色为海棠红, 代号为 J11g—J122g 的 10 个钧官瓷样品釉色为月白, 代号为 J123g—J132g 的 10 个钧官瓷样品釉色为天青。选取清凉寺汝官瓷胎和釉样品各 34 个, 汝官瓷的釉色为天青、月白、天蓝和豆青等。这样选择样品可以使实验结果更具代表性。汝官瓷胎与钧官瓷胎样品的编号和代号列于表 1, 汝官瓷釉与钧官瓷釉样品的编号和代号列于表 2, 两表中代号以 R 开头的

\* 收稿日期: 2006-01-12; 修改日期: 2006-05-16

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10205013, 50572097, 50432010); 河南省杰出青年基金资助项目(0612000300); 河南省自然科学基金资助项目(0511013900); 河南省教育厅自然科学基金资助项目(200510459008); 中国科学院核分析技术重点实验室资助项目; 郑州大学“十五”“211”重点学科建设项目——中国古代文明与考古学资助项目

作者简介: 邱霞(1980—), 女(汉族), 河南兰考人, 硕士研究生, 从事核技术及其应用研究; E-mail: qx1219@126.com

为汝官瓷样品，代

表 1 汝官瓷胎与钧官瓷胎样品的编号和代号

编号	代号	编号	代号	编号	代号	编号	代号
1	R39b	22	R338b	43	J91b	64	J112b
2	R40b	23	R339b	44	J92b	65	J113b
3	R41b	24	R356b	45	J93b	66	J114b
4	R42b	25	R379b	46	J94b	67	J115b
5	R43b	26	R380b	47	J95b	68	J116b
6	R44b	27	R381b	48	J96b	69	J117b
7	R47b	28	R382b	49	J97b	70	J118b
8	R260b	29	R384b	50	J98b	71	J119b
9	R271b	30	R385b	51	J99b	72	J120b
10	R275b	31	R386b	52	J100b	73	J121b
11	R288b	32	R387b	53	J101b	74	J122b
12	R291b	33	R388b	54	J102b	75	J123b
13	R295b	34	R389b	55	J103b	76	J124b
14	R330b	35	J83b	56	J104b	77	J125b
15	R331b	36	J84b	57	J105b	78	J126b
16	R332b	37	J85b	58	J106b	79	J127b
17	R333b	38	J86b	59	J107b	80	J128b
18	R334b	39	J87b	60	J108b	81	J129b
19	R335b	40	J88b	61	J109b	82	J130b
20	R336b	41	J89b	62	J110b	83	J131b
21	R337b	42	J90b	63	J111b	84	J132b

表 2 汝官瓷釉与钧官瓷釉样品的编号和代号

编号	代号	编号	代号	编号	代号	编号	代号
1	R39g	22	R338g	43	J91g	64	J112g
2	R40g	23	R339g	44	J92g	65	J113g
3	R41g	24	R356g	45	J93g	66	J114g
4	R42g	25	R379g	46	J94g	67	J115g
5	R43g	26	R380g	47	J95g	68	J116g
6	R44g	27	R381g	48	J96g	69	J117g
7	R47g	28	R382g	49	J97g	70	J118g
8	R260g	29	R384g	50	J98g	71	J119g
9	R271g	30	R385g	51	J99g	72	J120g
10	R275g	31	R386g	52	J100g	73	J121g
11	R288g	32	R387g	53	J101g	74	J122g
12	R291g	33	R388g	54	J102g	75	J123g
13	R295g	34	R389g	55	J103g	76	J124g
14	R330g	35	J83g	56	J104g	77	J125g
15	R331g	36	J84g	57	J105g	78	J126g
16	R332g	37	J85g	58	J106g	79	J127g
17	R333g	38	J86g	59	J107g	80	J128g
18	R334g	39	J87g	60	J108g	81	J129g
19	R335g	40	J88g	61	J109g	82	J130g
20	R336g	41	J89g	62	J110g	83	J131g
21	R337g	42	J90g	63	J111g	84	J132g

号以J开头的为钧官瓷样品。

### 3 PIXE 实验方法及实验结果

PIXE 是 20 世纪 70 年代后发展起来的一种 X 射线荧光分析方法。它以一定能量的质子轰击待分析样品，从样品中激发出 X 射线，并用 X 射线能谱仪测量这些特征 X 射线的能量和强度，从而确定样品中元素的种类及其含量。PIXE 具有灵敏度高、取样量少、准确迅速、同时测定多种微量元素且对所测样品无损害等优点，尤其适合于对样品中原子序数  $Z > 11$  的元素的定量分析。PIXE 分析在中国古陶瓷研究中，对于古陶瓷无损分析和鉴定、制瓷原料的来源以及对古代制陶工艺和技术的研究有积极的意义，是研究中国古陶瓷的一种重要的核分析方法。

PIXE 实验是在复旦大学现代物理研究所串行加速器 NEC9SDH-2 上进行的，采用外束 PIXE 技术测定样品的化学组分、微量元素的种类和含量。外束测量有以下两个优点：(1) 样品置于大气中，不受靶室几何条件的限制；(2) 避免真空测量中由于瓷器表面电荷积累而产生的附加本底。串行加速器 NEC9SDH-2 提供能量为 3.0 MeV 的准直质子束，经过 7.5  $\mu\text{m}$  的 Kapton 膜进入空气，继续穿越 10 mm 空气层到达待测样品。质子束到达样品的实际能量为 2.8 MeV。样品在入射质子束轰击下激发的 X 射线用 ORTEC Si(Li) 探测器测量，测量系统对 5.9 keV 的 X 射线的能量分辨率 (FWHM) 为 165 eV。采用 GUPIX-96 程序计算，测得 X 射线能谱，即可算得样品的化学组分 ( $Z > 11$ )。在测量样

品中的微量元素 ( $Z > 23$ ) 时，在 Si(Li) 探测器前放置一厚度为 0.125 mm 的铝膜，以吸收掉样品中大量的低能 X 射线，提高探测重元素的灵敏度。质子束束斑直径为 1 mm，束流强度为 0.05 nA。在测量微量元素时，为了提高 X 射线产额，束流强度将增加到 0.5 nA。实验中采用化学组成已知的 GSD 标准参考样品，以验证计算程序中有关参数的正确性。PIXE 分析技术的测量精度与其它元素射线强峰的干扰、探测器、束流状况和测量方法等因素有关，没有绝对统一的数值。排除特殊因素的作用，PIXE 分析方法的误差一般为 3%—5%。

### 4 汝官瓷胎和钧官瓷胎的散布分析

#### 4.1 汝官瓷胎和钧官瓷胎一维散布分析图

每个样品可由所含元素的含量或化学组分表示其产地特征，由我们测量的 PIXE 数据可以计算出汝官瓷胎和钧官瓷胎各主量化学组成的算术平均值  $a$  和标准误差  $\sigma$ ，计算结果见表 3。以样品的序号为横坐标，任意一种化学组分的含量为纵坐标，可做出一维单化学组分含量散布图<sup>[6]</sup>。汝官瓷和钧官瓷胎的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的一维含量散布图如图 1 所示。对每一种化学组成都可以画出类似的散布图。

由图 1 和表 3 可以看出，汝官瓷胎的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的平均含量明显低于钧官瓷胎， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的平均含量明显高于钧官瓷胎， $\text{CaO}$  和  $\text{TiO}_2$  的平均含量比钧官瓷胎略高，而  $\text{MnO}$  的平均含量比钧官瓷胎稍低。由此可知，虽然这些汝官瓷胎和钧官瓷胎的化学组分接近，但还是有差别的。

图 1 汝瓷和钧瓷胎中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  重量含量的一维散布图

■ 代表清凉寺窑汝官瓷样品，● 代表钧台窑钧官瓷样品，— 代表所有样品的算术平均值  $a$ ，--- 代表所有样品的  $a \pm \sigma$ 。

表 3 汝官瓷胎和钧官瓷胎的主量化学组成的重量含量平均值和标准误差 (%)

名称	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$a_R$ (汝官瓷胎)	29.11	63.77	1.73	0.76	1.15	0.015	1.97
$\sigma_R$ (汝官瓷胎)	1.73	1.68	0.19	0.35	0.06	0.01	0.15
$a_J$ (钧官瓷胎)	26.44	65.42	2.47	0.59	0.96	0.020	2.59
$\sigma_J$ (钧官瓷胎)	0.73	0.75	0.18	0.08	0.05	0.01	0.25

### 4.2 汝官瓷胎和钧官瓷胎两种化学组分含量散布分析

以一种化学组分为横坐标,另一种化学组分为纵坐标,可做出这两种化学组分含量散布图。图 2 给出了汝官瓷胎和钧官瓷胎 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的散布图。与图 1 相比,图 2 更为直观、清晰。从图 2 可以看出,样品大致分为以下 3 类:

图 2 汝瓷和钧瓷胎中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重量含量的二维散布图

第 1 类:钧官瓷胎类。该类包括 49 个各种釉色的钧官瓷胎样品,说明它们的原料产地相对比较集中。R41b, R44b 和 R356b 这 3 个汝官瓷胎也分在此类,它们和钧官瓷胎样品的关系有点接近,和多数汝官瓷胎的关系相距较远,可能是这些样品的原料来源和多数汝官瓷胎样品不同,也可能是这些样品受到了人为或自然的干扰所致。

第 2 类: J132b 和多数钧官瓷胎样品的关系也比较疏远。

第 3 类:汝官瓷胎。该类包括 31 个清凉寺窑汝官瓷胎样品,它们的原料产地相对比较接近。和钧官瓷胎相比,汝官瓷胎样品的原料产地稍分散一些。

由图 2 可以看出,多数汝官瓷胎和钧官瓷胎样品明显地分在不同的区域,其主量化学组成的含量有所不同,这表明它们的胎料产地不同。

## 5 汝官瓷釉和钧官瓷釉的散布分析

### 5.1 汝官瓷釉和钧官瓷釉一维散布分析

由我们测量的 PIXE 数据可以计算出汝官瓷釉和钧官瓷釉各主量化学组成的算术平均值  $a$  和标准误差  $\sigma$ , 计算结果见表 4。汝官瓷釉与钧官瓷釉样品的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量散布图如图 3 所示。由图 3(a)可知,钧官瓷釉样品的 SiO<sub>2</sub> 含量高于清凉寺窑

汝官瓷釉;从图 3(b)可以看出,清凉寺窑汝官瓷釉里 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量高于钧官瓷釉样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量。由表 4 可知,汝官瓷釉的 CaO 和 MnO 平均含量明显高于钧官瓷釉, K<sub>2</sub>O 含量的平均值稍高于钧官瓷釉,而汝官瓷釉的 TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均含量比钧官瓷釉稍低,即汝官瓷釉和钧官瓷釉的主量化学组成平均值是不相同的。这表明汝官瓷釉和钧官瓷釉的原料产地和配方不同。

### 5.2 汝官瓷釉和钧官瓷釉两种化学组分含量散布分析

图 4 给出了汝官瓷釉和钧官瓷釉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 含量散布图。从图中可以看出,样品大致分为以下 6 类:

第 1 类:钧官瓷釉类。该类包括 48 个各种釉色的钧官瓷釉样品,这些钧官瓷釉样品聚为同类,且其成分含量相对比较接近,说明它们的原料产地相近。

第 2 和第 3 类:少数钧官瓷釉类。每类各有一个样品,它们分别是 J114g 和 J121g。相对而言,这两个钧官瓷釉样品之间的关系比较疏远,它们和多数钧官瓷釉样品的关系也比较疏远。

第 4 类:汝官瓷釉类。该类包括 32 个各种釉色的汝官瓷釉样品,这些汝官瓷釉样品关系较近,聚为一类,说明它们的原料产地相近。

第 5 和第 6 类:少数汝官瓷釉类。每类各有一个样品,它们分别是 R332g 和 R379g,这两个样品之间的关系比较接近,与其它汝官瓷釉样品的关系稍远。

表 4 汝官瓷釉和钧官瓷釉的主量化学组成平均值和标准误差 weight%

名称	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>
$a_R$ (汝官瓷釉)	15.15	64.38	4.63	12.23	0.17
$\sigma_R$ (汝官瓷釉)	0.73	1.61	0.46	1.51	0.03
$a_J$ (钧官瓷釉)	9.63	72.89	3.94	9.34	0.22
$\sigma_J$ (钧官瓷釉)	0.48	1.60	0.43	1.38	0.03

由图 4 可以看出，汝官瓷釉和钧官瓷釉样品截然分在两个不同的大类中，表明它们的原料产地和配方是明显不同的。

图 4 汝瓷和钧瓷釉中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  重量含量的二维散布图

## 6 结论

我们用 PIXE 测量了汝官瓷和钧官瓷胎和釉的主量化学组成，用单化学组分一维散布分析和两种

化学组分二维散布分析对测量结果进行分析，得到以下结论：

(1) 汝官瓷胎和钧官瓷胎的主量化学组成含量接近，但也有一定的差别。其主量化学组成含量比较接近的原因可能是清凉寺窑和钧台窑窑址相距不远，而胎料一般都是就地取材造成的。汝官瓷胎和钧官瓷胎样品的胎料产地不同，钧官瓷胎样品的原料产地相对比较集中，而汝官瓷胎样品的原料产地相对分散。

(2) 汝官瓷釉和钧官瓷釉的主量化学组成含量有所差别。汝官瓷和钧官瓷的釉料来源明显不同，且各自的来源均比较集中，说明汝官瓷和钧官瓷样品的釉料配方均相对比较稳定。

(3) 历史上一直有“钧汝不分”之说，但通过对汝官瓷和钧官瓷的胎料和釉料来源进行分析看出，钧官瓷和汝官瓷还是有一定差别的，所谓的“钧汝不分”之说可能只适用于钧民瓷和汝民瓷，因为当时有的民窑是既烧制钧瓷又烧制汝瓷的。

## 参 考 文 献：

- [1] 叶喆民. 中国陶瓷史纲要. 北京: 轻工业出版社, 1989, 143.  
 [2] 要 华, 承焕生. 核技术, 2000, **23**(6): 418.  
 [3] 赵维娟, 谢建忠, 李国霞等. 核技术, 2002, **25**(6): 461.  
 [4] 赵维娟, 李融武, 郭 敏等. 原子核物理评论, 2004, **21**(3): 253.  
 [5] 杨 柳, 赵维娟, 李国霞等. 原子核物理评论, 2002, **19**(4): 421.  
 [6] 赵维娟, 鲁晓珂, 李国霞等. 中国科学 G 辑, 2005, **35**(2): 167.

# Study on Raw Material of RuGuan Porcelain and JunGuan Porcelain by Main Chemical Component<sup>\*</sup>

QIU Xia<sup>1</sup>, ZHAO Wei-juan<sup>1</sup>, LI Guo-xia<sup>1</sup>, GUO Min<sup>1</sup>, XIE Jian-zhong<sup>1</sup>, SUN Hong-wei<sup>1</sup>, CHENG Huan-sheng<sup>2</sup>,  
 SUN Xin-min<sup>3</sup>, ZHAO Qing-yun<sup>3</sup>, ZHAO Wen-jun<sup>3</sup>, LU Xiao-ke<sup>1</sup>

(1 Faculty of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2 Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China;

3 Institute of Archaeology of Henan Province, Zhengzhou 450004, China)

**Abstract:** The seven main chemical components of the body and glaze samples of 84 RuGuan porcelains from Qingliangsi kiln and JunGuan porcelains from Juntai kiln are determined by the proton induced X-ray

<sup>\*</sup> **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10205013, 50572097, 50432010); Foundation of Henan Province for Distinguished Young Scholar(0612000300); Henan Province Natural Science Foundation(0511013900); Foundation of the Education Bureau of Henan Province(200510459008); Key Laboratory for Nuclear Analysis Techniques of Chinese Academy of Sciences; Primary Subject Construction of “the Tenth Five-year Plan” “211 Project” of Zhengzhou University—Chinese Ancient Civilization and Archaeology

emission (PIXE). Then these data are analyzed by scatter analysis to confirm whether the sources of the raw materials of RuGuan porcelain from Qingliangsi kiln and JunGuan porcelain from Juntai kiln are the same or not. The figure of the scatter diagram shows that the sourcing area of the raw material and batch formula of RuGuan porcelain and JunGuan porcelain glaze are obviously different and the sources of the raw materials and components of their body samples are close but a bit different.

**Key words:** main chemical component; scatter analysis; proton induced X-ray emission